



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE UN MODELO DE  
NANOTUBO DE CARBONO ANTE LA GENERACIÓN  
DE VACANCIAS EN BÚSQUEDA DE INTERACCIONES  
COVALENTES ENTRE CAPAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

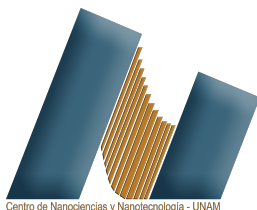
P R E S E N T A :

ENRIQUE LUGO MARTÍNEZ

TUTORES DE TESIS:

DR. JOSÉ MANUEL ROMO HERRERA  
DR. JONATHAN GUERRERO SÁNCHEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA A NOVIEMBRE 2022



Centro de Nanociencias y Nanotecnología - UNAM



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).

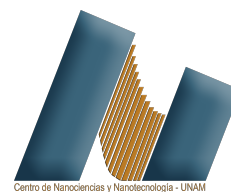
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Licenciatura en Nanotecnología

Eje de Nanoestructuras



Análisis estructural de un modelo de nanotubo de carbono ante la generación de vacancias en búsqueda de interacciones covalentes entre capas.

T E S I S

Que para obtener el título de:

LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Enrique Lugo Martínez

Directores de tesis:

Dr. José Manuel Romo Herrera

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Ensenada, Baja California, Noviembre 2022

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias. Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

---

Enrique Lugo Martínez

*«It's the questions we can't answer that teach us the most. They teach us how to think. If you give a man an answer, all he gains is a little fact. But give him a question and he'll look for his own answers.»*

Patrick Rothfuss

# Agradecimientos

Un documento de tesis podría sonar como un requisito para cumplir mi titulación de licenciatura; sin embargo, el significado va más allá de obtener un título, un grado, un reconocimiento. Para mí este trabajo de investigación significa cumplir un reto lleno de experiencias que le recomiendo vivir a todo aquel que se cuestione si pudiera o no realizarlo. Ahora que escribo este texto, el reto se convierte en un logro que quiero, más que agradecer, compartir con todas aquellas personas que me rodearon para lograrlo.

Comienzo compartiendo este logro con mi Familia; primeramente, mis padres que siempre estuvieron motivándome a seguir creciendo por cualquiera que sea el rumbo que tome y gracias por siempre obligarme a hacer algo por mi bien. También lo comparto con mis hermanos (Martín y María) por haberme compartido sus experiencias y llevármelas como enseñanzas a mi vida universitaria. Además, lo comparto con mi novia, Marián; por acompañarme siempre desde el inicio de mi carrera apoyándome, escuchándome, aconsejándome, dándome alegrías, recuerdos y aprendizajes.

Quiero agradecer a mis asesores, el Dr. José Manuel Romo Herrera y el Dr. Jonathan Guerrero Sánchez, por la oportunidad, por haberme facilitado las herramientas para realizar y comprender el proyecto, por el apoyo académico y económico y por supuesto, gracias por el tiempo brindado a mi formación y por cada uno de los conocimientos compartidos.

Aprovecho de agradecer a todos aquellos profesores que marcaron mi licenciatura (Gaby, Ochoa, Eduardo Murillo, Gibraham, José Valenzuela, H'Lihn, Manuel Herrera, Sanginés, Ana Rodríguez, Catalina); además, agradezco especialmente al Dr. Noe Fernández Escamilla, por sembrarme el interés en el tema de modelado de materiales en su clase de Simulaciones Computacionales.

Agradezco también a todos mis amigos que me acompañaron a lo largo de estos años; Mau, Josh, Rommel, Diego, Jaime y en especial a Balam y Dey; quienes, formamos equipo en todas las materias que pudiéramos estar juntos. Todos ustedes se convirtieron en mis amigos de vida. También quiero agradecer a mis roomies Carlos, Genaro y Diego.

Por último, se agradece al apoyo brindado a través del proyecto de ciencia básica A1-S-17539 de CONACyT y DGAPA-PAPIIT IN111223 de la UNAM. Además, se agradece al proyecto IA100822 por parte de la DGAPA-UNAM. Los cálculos se realizaron en los proyectos del Centro de Supercómputo de la DGCTIC-UNAM LANCAD-UNAM-DGTIC-368 y LANCAD-UNAM-DGTIC-382, el proyecto 202201042N de LNS-BUAP y el proyecto TKII-JGSA001 del centro de supercomputación THUBAT KAAL IPICYT por sus recursos computacionales. Se agradece a E. Murillo y A. Rodríguez-Guerrero por las útiles discusiones y asistencia técnica.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>7</b>
<b>3. Marco teórico</b>	<b>13</b>
3.1. Mecánica cuántica . . . . .	13
3.2. El método de Hartree-Fock . . . . .	15
3.3. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	16
3.3.1. Densidad electrónica . . . . .	16
3.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	17
3.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	17
3.3.4. Ciclo autoconsistente . . . . .	18
3.4. Aproximaciones en la DFT . . . . .	20
3.4.1. Pseudopotenciales . . . . .	20
3.4.2. Aproximaciones al funcional de intercambio-correlación . . . . .	21
<b>4. Hipótesis y objetivos</b>	<b>22</b>
4.1. Hipótesis . . . . .	22
4.2. Objetivo general . . . . .	22
4.3. Objetivos específicos . . . . .	22



<b>5. Justificación</b>	<b>23</b>
<b>6. Metodología</b>	<b>24</b>
<b>7. Resultados y Discusión</b>	<b>27</b>
7.1. Optimización de la estructura de grafeno . . . . .	27
7.2. Construcción y optimización de la bicapa de grafeno . . . . .	28
7.2.1. Apilamiento AA . . . . .	28
7.2.2. Apilamiento AB . . . . .	30
7.3. Construcción y optimización de superred . . . . .	32
7.4. Análisis de estabilidad ante la generación de vacancias . . . . .	32
7.5. Estudio de la adición de átomos de galio . . . . .	40
<b>8. Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>44</b>

# Índice de figuras

1.1. Representación del enrollamiento de una hoja de grafeno para la conformación espacial de un CNT de acuerdo a su vector quiral [Martínez, 2018]. . . . .	3
1.2. Esquemáticos representativos de a) un transistor basado en nanoalambres por [Lieber, 2001] y b) redes 2D y 3D con CNT por [Romo-Herrera et al., 2007]. . . . .	5
2.1. Esquemático representativo ilustrando la o las capas del MWCNT con las que puede hacer contacto el electrodo de acuerdo al acomodo (horizontal o vertical) del MWCNT, explicando los conceptos presentados por [Bourlon et al., 2004] y [Li et al., 2005], respectivamente. . . . .	9
2.2. Esquemático comparativo entre un nanotubo con diametro de $9.5 \text{ \AA}$ y otro de $135.7 \text{ \AA}$ . . . . .	10
2.3. Esquemáticos del a) defecto rampa en una bicapa de grafeno con apilamiento Bernal o AB [Trevethan et al., 2013] y b) defecto mezzanine en una bicapa de grafeno con apilamiento en registro o AA [Vuong et al., 2017]. . . . .	11
3.1. Ciclo autoconsistente. . . . .	19
6.1. Representación de vacancias en modelo de bicapa de grafeno con apilamiento AB y AA. . . . .	25

6.2.	Representación de los sitios de alta simetría en el grafeno. . . . .	26
7.1.	Supercelda 7x7x1 y celda unitaria del grafeno prístino. . . . .	27
7.2.	Supercelda 7x7x2 y celda unitaria de la bicapa de grafeno con apilamiento AA. . . . .	29
7.3.	Supercelda 7x7x1 y celda unitaria de la bicapa de grafeno con apilamiento AB. . . . .	30
7.4.	Gráfica de la energía potencial del sistema de la bicapa de grafeno con respecto a la distancia entre sus capas. . . . .	31
7.5.	Energía de formación por vacancia de las blgAA y blgAB. . . . .	34
7.6.	Gráfico del análisis de estabilidad por medio del potencial químico del grafito en condiciones ricas ( $\mu_{LR}$ ) y pobres de carbono ( $\mu_{LP}$ ). . . . .	35
7.7.	Cuatro de las estructuras analizadas partiendo de un apilamiento tipo AA (blgAA): 2 vacancias, 3 vacancias, 4 vacancias, y 5 vacancias. . . . .	37
7.8.	Vista superior y lateral de las interconexiones covalentes obtenidas en una blgAA (figura 7.8a) y una blgAB (figura 7.8b). . . . .	38
7.9.	Sitios de alta simetría estudiados para la adición de iones de galio en la estructura tipo <i>mezzanine</i> (figura 7.9a) y <i>rampa</i> (figura 7.9b). . . . .	40

# 1 Introducción

El carbono es un elemento químico que forma compuestos que no solo constituyen a los seres vivos; sino que además forma parte del mundo no biológico, como los dispositivos nanoelectrónicos. Este elemento se presenta en la naturaleza de diversas formas, dependiendo de las condiciones ambientales, tales como presión y temperatura [Ngô and Voorde, 2014]. A estas diferentes configuraciones del carbono se les conoce como alótropos o formas alotrópicas del carbono. Históricamente, los primeros alótropos en identificarse fueron el carbono amorfo, el grafito y el diamante; posteriormente, se descubrieron nuevos alótropos, como lo son el fullereno, el grafeno y los nanotubos de carbono [Kroto et al., 1985, Novoselov et al., 2004, Iijima, 1991]; donde cada uno de ellos posee propiedades físicas y químicas diferentes, debido a la conformación y acomodo de sus átomos en el espacio [Ngô and Voorde, 2014].

Los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) se descubrieron tras la aparición de los fullerenos en 1985; los cuales fueron observados y descritos por primera vez en 1952 por Radushekevich y Lukyanovich. Sin embargo, a principios de los años 90 [Iijima, 1991], observando el hollín producido en una máquina dedicada a la producción de fullereno, descubrió nuevas estructuras de carbono: los nanotubos. Aunque ya había indicios experimentales de la existencia de los nanotubos [Oberlin et al., 1976], no fue hasta los años 90 cuando los científicos se dieron cuenta de sus importantes implicaciones en cuanto a aplicaciones.

Los CNT suscitaron gran interés en la comunidad científica y se creó, tanto a nivel teórico como experimental, una multitud de líneas de investigación sobre sus propiedades. Este interés de la comunidad científica se deriva de dos factores; primeramente, el tamaño de los CNT es considerablemente menor que los dispositivos electrónicos actuales. En segundo lugar, su estructura electrónica les permite comportarse como metales o semiconductores dependiendo de la geometría del propio nanotubo, es decir, del propio acomodo de sus átomos [Jódar, 2007].

El grafito, un alótropo tridimensional del carbono, consiste en un apilamiento de láminas de grafeno con una separación interplanar de 3.35 Å. El grafeno es una monocapa de átomos de carbono enlazados covalentemente; además, la longitud del enlace carbono-carbono en el grafeno es de 1.42 Å. En un principio, el grafeno se obtenía frotando mecánicamente el grafito, logrando dissociar las capas de átomos de carbono, un proceso que no puede escalarse fácilmente para las aplicaciones. Sin embargo, actualmente el grafeno puede obtenerse a partir de carburo de silicio (SiC), que se calienta hasta 1300°C en vacío. A esta temperatura, los átomos de Si se evaporan y los átomos de C que quedan se reorganizan en láminas de grafeno. Es interesante mencionar que muchas personas lo producen, sin ser conscientes de ello, al utilizar un lápiz. Al escribir con la punta de un lápiz, las láminas que componen el grafito se deslizan y es probable que se creen pequeñas escamas de grafeno en la hoja de papel; cada átomo de C de la lámina de grafeno está enlazado a otros tres. Asimismo, los CNT son estructuras con geometría cilíndrica formadas a partir de láminas de grafeno; por ejemplo, si se toma como base una lámina de grafeno y se enrolla sobre sí misma, se obtiene la geometría básica de un CNT; aunque es evidente que el proceso de fabricación de CNT no es el descrito anteriormente [Ngô and Voorde, 2014]. En suma, los CNT son cilindros con una superficie formada por átomos de carbono enlazados covalentemente mediante enlaces  $sp^2$  y ordenados en un patrón hexagonal.

Los CNT formados únicamente por una lámina de grafeno son conocidos como nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, por sus iniciales en inglés); consiguientemente, aquellos CNT con dos láminas de grafeno son llamados CNT de pared doble (DWCNT, por sus iniciales en inglés); por último, es posible obtener nanotubos formados por más de dos hojas de grafeno enrolladas coaxialmente, los cuales reciben el nombre de CNT multicapa (MWCNT, por sus iniciales en inglés) [Castillo, 2019]. Los diámetros típicos de los SWCNT son del orden de  $4 \text{ \AA}$  y  $20 \text{ \AA}$ ; mientras que su longitud se encuentra en el orden de los micrómetros, incluso milímetros; por otro lado, los MWCNT cuentan con una separación entre tubos de  $3.40 \text{ \AA}$ ; mientras que su diámetro total varía dependiendo del número de cilindros. Los MWCNT mantienen una interacción de van der Waals entre capas o cilindros y usualmente exhiben un acomodo tubostrático, es decir, la alineación de los tubos concéntricos no está correlacionada en la dirección radial. La amplia diferencia entre las dimensiones de los CNT (diámetro y longitud) hace que se consideren como estructuras cuasi-unidimensionales [Oberlin et al., 1976, Iijima, 1991].

La estructura cilíndrica y disposición cristalográfica conllevan importantes consecuencias a las propiedades geométricas, eléctricas y mecánicas de los CNTs. A continuación, en la figura 1.1 se muestra la formación de un SWCNT en función de su geometría.

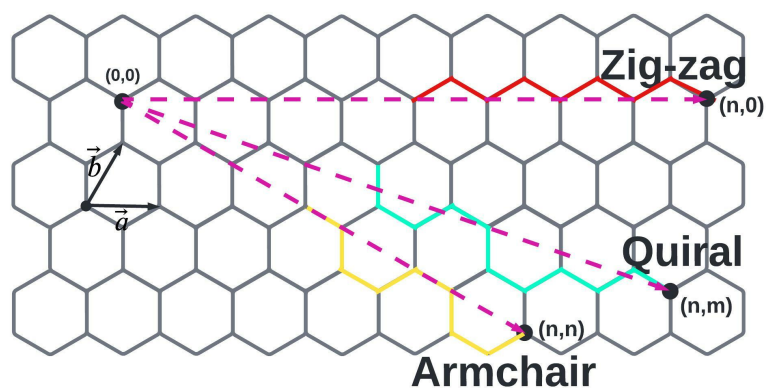


Figura 1.1: Representación del enrollamiento de una hoja de grafeno para la conformación espacial de un CNT de acuerdo a su vector quiral [Martínez, 2018].

Cabe destacar que el vector quirál indica la dirección de enrollamiento de la hoja de grafeno; entonces, los tipos de nanotubos quedan definidos por la pareja de coeficientes  $n$  y  $m$  asociados al vector quirál, conocidos como índices quirales. Así, los nanotubos de acuerdo a la quiralidad se denotan como  $(n, m)$ .

El nanotubo tipo *armchair* cumple que  $n=m$  y se denota como  $(n, n)$ ; a diferencia de un nanotubo *zig-zag* que se caracteriza por tener el coeficiente  $m$  nulo ( $m=0$ ) y por tanto se denomina como  $(n, 0)$ . Por último, al tipo de nanotubo donde  $m \neq n$  se le conoce como quirál. Estos nombres son asignados por la forma en la que se ordenan en el espacio los enlaces carbono-carbono en el nanotubo, tal y como se muestra en la figura 1.1.

Una de las principales cuestiones que motivaron inicialmente la intensa investigación sobre los CNT fue la estructura electrónica predicha de los SWCNT, en la que dependiendo de la quiralidad del tubo, es decir, de la forma en que los hexágonos están orientados a lo largo del eje del cilindro, los CNT podrían mostrar un comportamiento metálico, semimetálico o semiconductor. Esta predicción se confirmó experimentalmente con la microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés) para mostrar la disposición directa de los hexágonos de carbono junto con mediciones de la estructura electrónica de los nanotubos [Odom et al., 1998].

Otra propiedad destacada de los nanotubos de carbono corresponde a su excepcional comportamiento mecánico, ya que los CNT combinan propiedades mecánicas tales como: una elevada rigidez, con extraordinaria flexibilidad [Falvo et al., 1997] y alta resistencia a la fractura [Yakobson et al., 1996]. El módulo de elasticidad de los CNT se ha medido experimentalmente a partir de la vibración térmica en nanotubos dentro de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Los estudios estimaron un valor de  $1.8 \pm 1.4$  TPa [Treacy et al., 1996]. Un estudio posterior informó de un valor de  $1.28 \pm 0.59$  TPa, midiendo la fuerza lateral aplicada al doblar los nanotubos con la punta de un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus

siglas en inglés) [Wong et al., 1997]. Estos valores experimentales están en buena concordancia con el módulo de elasticidad calculado teóricamente, cuyo valor es de 1.26 TPa [Hernández et al., 1998].

Por último, los CNT pueden presentar coalescencia; en otras palabras, esto significa que dos CNT adyacentes pueden fusionarse mediante un reordenamiento atómico a altas temperaturas. Esta propiedad es importante debido a que debería permitir la unión covalente de un gran número de nanotubos para formar una red ordenada. La coalescencia fue observada por primera vez en conjuntos de varios SWCNT bajo la irradiación de electrones a altas temperaturas; donde los nanotubos vecinos se fusionan axialmente [Metenier et al., 2000].

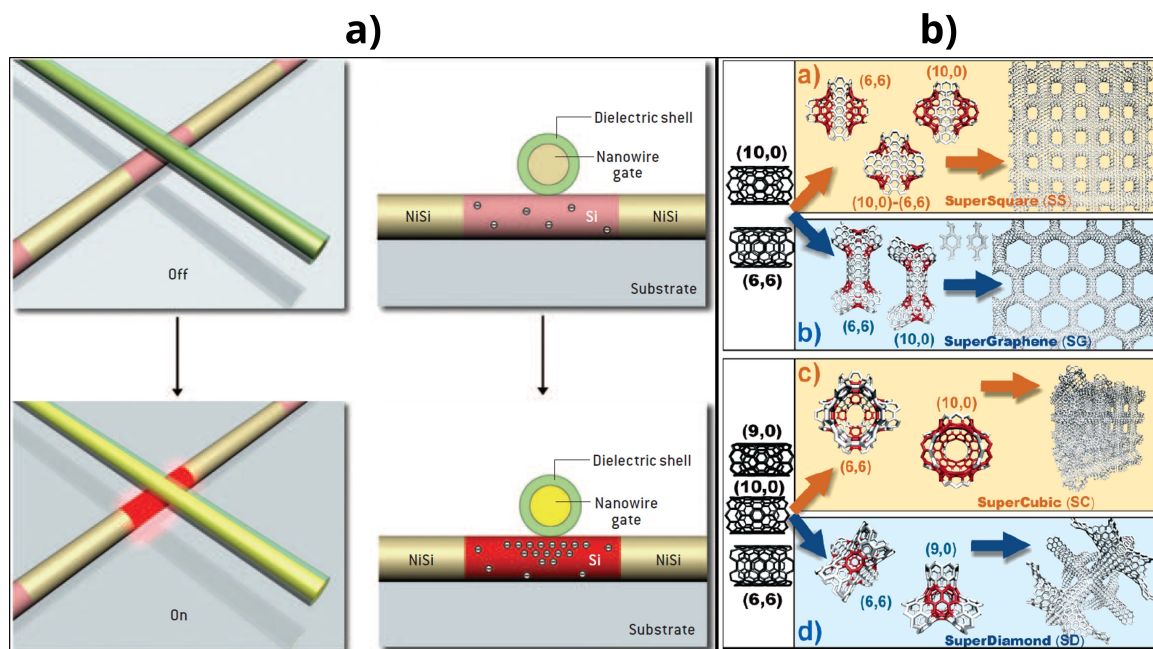


Figura 1.2: Esquemáticos representativos de a) un transistor basado en nanoalambres por [Lieber, 2001] y b) redes 2D y 3D con CNT por [Romo-Herrera et al., 2007].

Es evidente que las propiedades de los CNT los convierten en un material novedoso para un gran número de aplicaciones; por ello se consideran como uno de los materiales con gran potencial en el ámbito tecnológico, con aplicaciones en campos como la electrónica, empleándolos como elementos conductores para la conexión de dispositivos



electrónicos que suprimen problemas de calentamiento y optimización del espacio físico de los propios dispositivos. Es por eso que existen numerosos trabajos que se centran en obtener y caracterizar las propiedades de conducción eléctrica entre uniones de diferentes nanotubos. Estas uniones pueden poseer dos, tres o hasta cuatro terminales [Valle et al., 2005]. Algunas de estas uniones han generado grandes expectativas en torno a la utilización de las mismas como dispositivos electrónicos.

Una propuesta para el aprovechamiento de estas uniones es la de un dispositivo transistor [Lieber, 2001]; donde se describe la unión entre dos nanoalambres, esquematizada en la figura 1.2a, cuya estructura está compuesta de un elemento que conduce electricidad cuando los portadores de carga adquieren energía debido a una diferencia de potencial en el nanocable superior activando el estado de conducción. Otra propuesta presentada por [Romo-Herrera et al., 2007], mostrada en la figura 1.2b, presenta un algoritmo para la generación de redes en dos y tres dimensiones a partir de elementos unidimensionales conectados covalentemente, así los nodos o uniones son vistos como uniones de CNT.

De esta manera, los nodos o uniones de CNTs pueden comportarse como dispositivos electrónicos con distintas funciones, interconectados dentro de una red a base de CNTs mediante los mismos CNTs como cables interconectores nanométricos. Resaltándose con ello, la importancia de los CNTs como elementos inter-conectores para la miniaturización de la electrónica gracias a sus propiedades de conducción eléctrica.

## 2 Antecedentes

En la actualidad y desde hace algunas décadas, la miniaturización de la electrónica parece tan inexorable que su cuestionamiento es rara vez planteado. Un procesador de última generación contiene alrededor de 50 mil millones de transistores; mientras que hace unos 50 años un procesador de Intel tan solo contaba con unos 2250 [Noyce and Hoff, 1981]. Algo en lo que se debe estar de acuerdo (o no) es que el ser humano siempre busca más y en este caso no es distinto; sin embargo, se está llegando a escalas de tamaño en las que es necesario adaptar nuevas formas de construir los circuitos eléctricos. Primeramente, se tiene a la microelectrónica; la cual involucra componentes en la escala de una micra, que equivale a 70 veces el diámetro de un cabello humano. De igual manera, está la nanoelectrónica que implica tener componentes con un tamaño de hasta 10 mil veces menor que un cabello humano; lo cual implica nuevos retos debido a que este problema se debe estudiar con un acercamiento atomístico.

Es importante mencionar que tanto la micro como la nanoelectrónica implican 3 niveles de organización. Primeramente, está el componente base de construcción que suele ser aquel que se encarga de encender o apagar una corriente; en segunda instancia se encuentra la interconexión, es decir, el medio conductor que une a los bloques base de construcción que generalmente son líneas metálicas de cientos de nanómetros depositadas sobre silicio; y por último, se tiene lo que los ingenieros llaman arquitectura, que básicamente es la estructura general en que se presenta un circuito eléctrico que cumple alguna función [Lieber, 2001]. Consiguientemente, es necesario

retomar los dos primeros niveles de organización mencionados anteriormente, debido al énfasis que tienen en este trabajo de investigación. Justamente, para continuar con el notable éxito de la miniaturización, se han investigado nanoestructuras como los CNTs para el desarrollo de dispositivos nanoelectrónicos.

En 2004, Bournalon y sus colaboradores presentaron un trabajo en el que se encontró que la corriente eléctrica fluye principalmente en las dos capas más externas de un MWCNT, las cuales tienen una separación de  $3.0 \text{ \AA}$  [Bournalon et al., 2004]. Posteriormente, Li y sus colaboradores reportaron en 2005 que la conductancia de un MWCNT se ve ampliamente favorecida en comparación con un SWCNT debido a la participación de las demás capas que componen al MWCNT y su diámetro externo mayor; específicamente, se habla de 250 veces más conductancia que en un SWCNT [Li et al., 2005]. El descubrimiento de Li y colaboradores se basa en la fabricación de un sistema con contactos eléctricos sin imperfecciones en un MWCNT con un diámetro externo de  $1000 \text{ \AA}$  e interno de  $500 \text{ \AA}$ ; el cual, se montó verticalmente sobre un filamento de tungsteno como sustrato. De esta manera, se consiguió tener acceso y contacto con todas las capas del MWCNT, a diferencia del estudio de Bournalon y colaboradores donde el CNT se posicionó horizontalmente (véase esquema representativo en figura 2.1) con lo cual, los contactos metálicos podían hacer contacto únicamente con la capa exterior del MWCNT. Para cerrar el circuito de Li y colaboradores se fabricó una punta de tungsteno de  $1000 \text{ \AA}$  de diámetro anexada a una plataforma móvil dentro de un SEM para hacer posible el contacto con el MWCNT.

En síntesis, Li et al. comprobaron la viabilidad de utilizar de manera activa los distintos cilindros o CNTs conformando el MWCNT para sustituir el uso convencional de pistas conductoras de cobre y aluminio en circuitos integrados, debido a la amplia mejora de la conductancia encontrada en los MWCNT [Li et al., 2005].

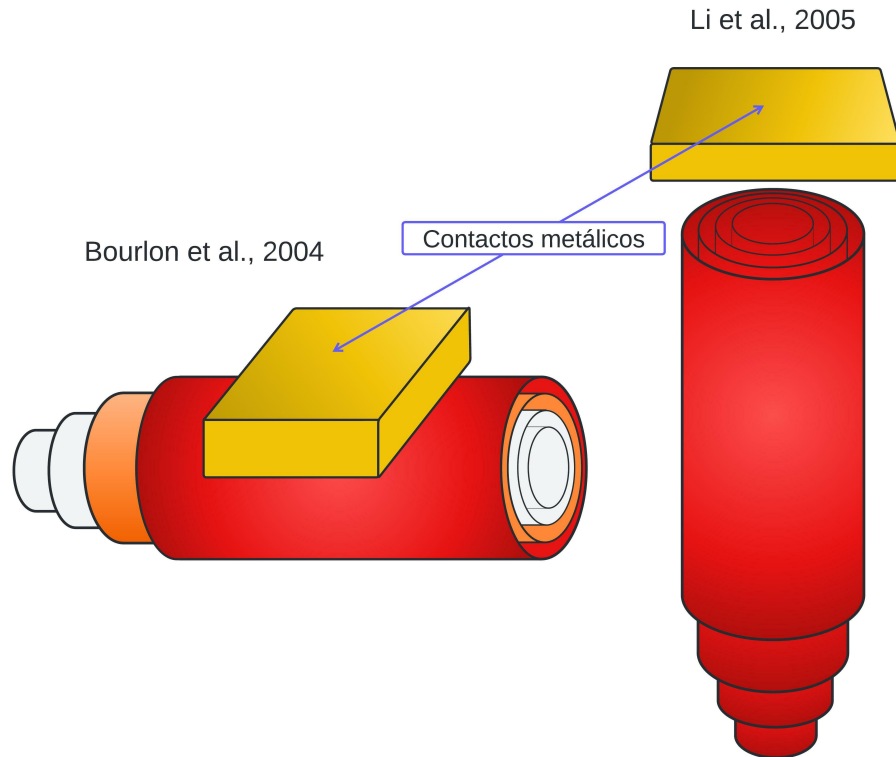


Figura 2.1: Esquemático representativo ilustrando la o las capas del MWCNT con las que puede hacer contacto el electrodo de acuerdo al acomodo (horizontal o vertical) del MWCNT, explicando los conceptos presentados por [Bourlon et al., 2004] y [Li et al., 2005], respectivamente.

Aunado a los hallazgos de Li et al. y Bourlon et al., está el trabajo presentado en 2008 por Romo-Herrera y colaboradores [Romo-Herrera et al., 2008]; en el cual, se reporta una manera de utilizar CNT en la fabricación de nanocircuitos eléctricos. Principalmente, se describe que la incorporación de parches de defectos topológicos (pentágonos y heptágonos) tipo haeckelitas, que son estructuras de carbono con una combinación de anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales, bloquean la corriente eléctrica estratégicamente en ciertas zonas permitiendo que se guíe la corriente eléctrica por caminos específicos. Para demostrar este hecho realizaron cálculos de conductancia eléctrica en estructuras de CNT con haeckelitas obteniéndose que las estructuras presentaron una conducción eléctrica guiada; es decir, la corriente eléctrica fluye por caminos preferenciales en un nanocircuito. Es por ello que surge la posibilidad de explorar experimentalmente el ensamblaje de redes covalentes basadas en CNT para

hacer nanoelectrónica; por ejemplo, utilizar la irradiación con iones para la creación de defectos y aprovechar la propiedad de coalescencia de los CNT para la formación de estructuras específicas que inflencie el transporte electrónico en nanocircuitos a base de CNTs.

Motivados por estos antecedentes sobre el estudio de MWCNT, en el presente trabajo se pretende construir y explorar un modelo que abstraiga las principales características estructurales de un modelo de MWCNT, especialmente para aplicaciones en nanoelectrónica. Derivado de ello, se plantea un DWCNT de diámetro muy grande a partir de una bicapa de grafeno. El modelo se basa en lo reportado por Bourlon et al., donde la principal contribución a la conducción eléctrica registrada en un MWCNT posicionado horizontalmente y conectado mediante contactos metálicos situados sobre la última capa del MWCNT es mediante la contribución de las dos capas más externas; por lo que, se pretende explorar mecanismos de conexión covalente entre estas capas buscando activar la conducción eléctrica en las capas internas. Más aún, las dimensiones experimentales de este tipo de MWCNTs corresponden a diámetros exteriores del orden de  $1000 \text{ \AA}$ , lo que provoca que el radio de curvatura disminuya de manera considerable localmente (ver figura 2.2), reduciendo drásticamente el rol de la curvatura, justificando el uso de una bicapa de grafeno.

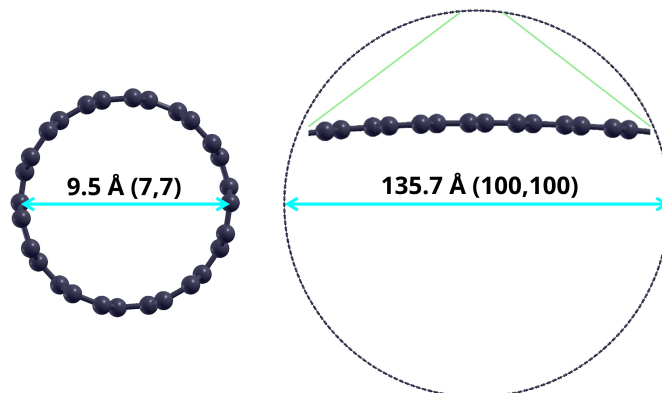


Figura 2.2: Esquemático comparativo entre un nanotubo con diámetro de  $9.5 \text{ \AA}$  y otro de  $135.7 \text{ \AA}$ .

Investigaciones recientes realizadas por [Trevethan et al., 2013] han mostrado la interconexión covalente de capas adyacentes de grafeno multicapa debido a la presencia de vacancias inducidas a través de irradiación con iones. En otras palabras, en el trabajo de Trevethan se demostró que se pueden producir defectos energéticamente estables que unen planos adyacentes de grafenos en un apilamiento grafitico; en particular, estos defectos se asemejan a la forma de una rampa, como puede observarse en la figura 2.3a. Asimismo, [Vuong et al., 2017] presentó en su investigación una nueva deformación energéticamente estable, conocida como mezzanine (figura 2.3b).

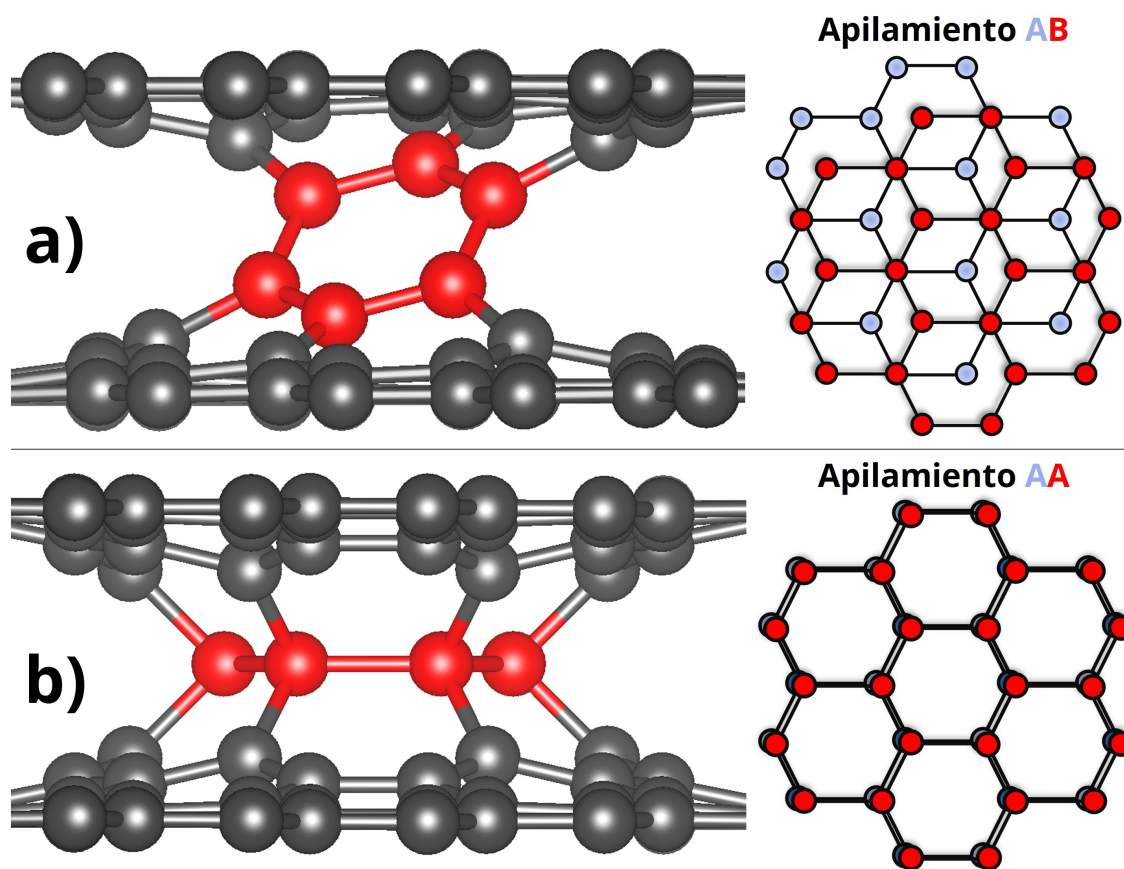


Figura 2.3: Esquemáticos del a) defecto rampa en una bicapa de grafeno con apilamiento Bernal o AB [Trevethan et al., 2013] y b) defecto mezzanine en una bicapa de grafeno con apilamiento en registro o AA [Vuong et al., 2017].

La deformación tipo mezzanine se presenta en una bicapa de grafenos en la que los átomos de carbono se encuentran en registro (apilamiento AA), es decir, los átomos de la capa inferior se encuentran exactamente alineados con los átomos de la capa superior. Consiguientemente, 6 átomos de la capa inferior se sitúan a medio camino entre ambas capas de grafeno; los cuales forman enlaces  $sp^3$  con ambas capas, como se observa en la figura 2.3b. Cabe mencionar, que el defecto rampa mencionado se forma a partir de una bicapa de grafenos con apilamiento tipo Bernal (apilamiento AB). En la figura 2.3 se observa un esquema representativo de las bicapas de grafenos correspondientes a cada deformación.

En suma, los modelos formulados en este trabajo consisten en una bicapa de grafenos (ya sea AA o AB) representando las dos capas más exteriores de un MWCNT de diámetro grande y la posibilidad de conectar estas dos capas covalentemente mediante la generación de defectos tipo vacancia en la red de carbonos, cuya modificación estructural pudiera contribuir en la activación de capas internas para la conducción eléctrica para la aplicación de MWCNTs en nanoelectrónica. Además, se aborda un estudio de la presencia de iones de galio en las estructuras formadas, debido a que la inducción experimental de las vacancias se realizan por medio de un haz de iones de galio enfocado (FIB, por sus siglas en inglés) [Gomez-Mancilla, 2015].

# 3 Marco teórico

## 3.1. Mecánica cuántica

La nanociencia se encarga de estudiar las propiedades y los fenómenos de materiales en la nanoescala; en general, si la longitud de una de las tres dimensiones del material es menor de 100 nm (1000 Å) se le llama nanomaterial [Ngô and Voorde, 2014]; debido a la naturaleza de la materia a esta escala, se va a considerar el efecto no solo de los iones sino que también el de los electrones; por ende, los fenómenos y propiedades están gobernados por las leyes de la mecánica cuántica. A diferencia, de la forma determinista de resolver problemas en mecánica clásica, la mecánica cuántica adquiere una perspectiva diferente. En el formalismo de la mecánica cuántica la dinámica de electrones y núcleos atómicos se describe por medio de la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

El término  $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)]$  es el operador Hamiltoniano que se abrevia como  $\hat{H}$ ; donde  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$  representa la energía cinética del sistema y  $V(r)$  la energía potencial. Por otro lado,  $E$  representa la energía total del sistema. Además, la función de onda  $\Psi$  es una expresión matemática cuyo módulo elevado al cuadrado indica la probabilidad de encontrar a la partícula en el espacio y, en principio, contiene la información requerida para definir un estado cuántico. Es posible resolver la ecuación de Schrödinger para problemas sencillos de manera analítica, tales como para el caso de un potencial



simple como un pozo o una barrera de potencial en dos dimensiones o incluso para un átomo de hidrógeno; el cual involucra un electrón y un núcleo interactuando. No obstante, para resolver problemas de varios electrones o átomos, es necesario adaptar el Hamiltoniano para tomar en cuenta las interacciones entre muchos cuerpos.

Suponiendo que se tiene un sistema compuesto por  $M$  núcleos y  $N$  electrones, como en el caso de los nanomateriales, tanto el Hamiltoniano como la función de onda están en función de la posición de los núcleos y de los electrones. El propio Hamiltoniano contiene a la energía cinética de todos los núcleos y electrones, además de la energía potencial generada por las interacciones entre electrones, núcleos y entre electrones y núcleos. Así pues, el Hamiltoniano adapta la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (3.2)$$

Este problema resulta en un sistema de muchos cuerpos; el cual es imposible de resolver analíticamente. Por tal razón, se realizan aproximaciones para solucionar dicho problema. Una de las técnicas numéricas más famosas para resolver el problema de muchos cuerpos es la aproximación de Hartree-Fock.

## 3.2. El método de Hartree-Fock

El método Hartree-Fock se utiliza normalmente para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un átomo o molécula multielectrónica. Como no se conocen soluciones analíticas para los sistemas de muchos electrones, el problema se resuelve numéricamente. Debido a las no linealidades introducidas por la aproximación de Hartree-Fock, las ecuaciones se resuelven utilizando un método iterativo que da lugar al nombre de "método de campo autoconsistente".

Cuando se hace un cálculo Hartree-Fock, se empieza con un conjunto de bases de orbitales atómicos que se quiere utilizar (nada que se parezca mucho a los orbitales reales de un átomo, sino algunas funciones centradas en el átomo que se parecen vagamente a los orbitales atómicos). A continuación, se calcula la posición de los electrones en esos orbitales, sin tener en cuenta los términos electrón-electrón. A partir de la solución de ese problema, se obtiene la posición \*promedio\* de los electrones en la molécula. Después, se calcula la repulsión electrón-electrón para cada orbital utilizando esas posiciones medias. Se utilizan estas energías actualizadas y se calculan de nuevo las posiciones de los electrones, para obtener una mejor solución del problema. Esto proporcionará una estimación más precisa de la posición media de los electrones. Lo cual, se usa para actualizar las energías.

Al final, este método acaba despreciando el efecto de los electrones que se mueven de forma síncrona, por lo que se evitan unos a otros. Esto significa que la repulsión es menor que la que se esperaría de las posiciones medias de los electrones, que es donde entra la importancia de la teoría de la estructura electrónica.

### 3.3. Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un formalismo que se emplea para resolver el problema de un sistema de electrones interactuantes entre sí que se encuentran sometidos a un potencial externo. Esta teoría trabaja con la premisa de que la energía de un sistema se puede obtener a partir de la densidad electrónica en lugar de utilizar la función de onda. Además, esta teoría tiene un gran impacto en la investigación de nanomateriales ya que, en algunas ocasiones, las técnicas experimentales por sí solas no son adecuadas para medir todas sus estructuras. A continuación, se presenta una breve descripción de los principios con los que trabaja la DFT con la finalidad de ampliar el panorama sobre su funcionamiento.

#### 3.3.1. Densidad electrónica

La DFT reformula el problema de muchos cuerpos para ser capaz de obtener; por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, el cual trabaja con el funcional de la densidad electrónica en lugar de la función de onda.

Una ventaja de utilizar la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es que es una magnitud más simple que la función de onda  $\Psi$  debido a que es una observable física que describe toda la información en un sistema cuántico de  $N$  electrones; específicamente,  $\rho(\mathbf{r})$  es el número de electrones por unidad de volumen en una determinada posición  $\mathbf{r}$ . Para que  $\rho(\mathbf{r})$  tenga sentido físico, cumple con dos condiciones de frontera; es cero si una variable espacial tiende a infinito  $\rho(r \rightarrow \infty) = 0$ , y si se integra en el espacio encuentra el número total de electrones  $N \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ . Otra gran ventaja de utilizar la densidad electrónica es que ésta se puede conocer experimentalmente con técnicas de caracterización como la difracción de rayos-x. Además,  $\rho(\mathbf{r})$  es una función de tres coordenadas espaciales; por lo tanto, utilizarla como variable central evita el cálculo de una complicada  $\Psi$  que requiere de coordenadas espaciales y coordenadas de espín.

### 3.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En virtud del uso de la densidad electrónica como variable para obtener información de un sistema cuántico, la DFT tiene como pilares dos teoremas desarrollados por Hohenberg y Kohn en 1964 [Hohenberg and Kohn, 1964]. Los teoremas son aplicables a cualquier sistema de núcleos y electrones. Esencialmente, estos teoremas demuestran la unicidad de la densidad electrónica para determinar el potencial externo y el número de electrones de un sistema; cuyos términos determinan el Hamiltoniano del sistema. Por lo tanto,  $\rho(\mathbf{r})$  determina la energía del sistema en el estado base.

El primer teorema de H-K es conocido como Teorema de la unicidad, el cual expresa que el potencial externo (interacción entre los electrones y los núcleos) de un Hamiltoniano es únicamente determinado por la densidad electrónica, es decir, el potencial es un funcional de la densidad electrónica. Hohenberg y Kohn demostraron este teorema de manera sencilla comprobando que no pueden existir dos potenciales distintos para la misma densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Este hecho se extiende a que si se encuentra la densidad electrónica del estado base  $\rho_0(\mathbf{r})$ , también se puede encontrar  $\hat{H}_0$  y por ende la energía base del sistema  $E_0$ . El segundo teorema de H-K habla de una propiedad importante de este funcional: dice que la energía del estado base se puede obtener vía cálculo variacional, es decir, la densidad electrónica que minimiza la energía total del sistema es exactamente la densidad del estado base  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

### 3.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Aunque los dos teoremas de H-K prueban la existencia de un funcional universal, no se dan detalles de su naturaleza, o cómo calcular la densidad electrónica del estado base. No obstante, Kohn y Sham redefinieron el problema en 1965; su solución se basa en que se puede estudiar la interacción entre  $N$  electrones de un sistema con la ayuda de un sistema auxiliar ficticio que consta de  $N$  electrones que no interactúan

entre ellos, los cuales se encuentran en presencia de un potencial efectivo que se conoce como el potencial de Kohn-Sham,  $V_{KS}$ . Kohn y Sham propusieron una ecuación de tipo Schrödinger para un solo electrón en un sistema ficticio; el cual tiene dos características principales: que las partículas en el sistema son no interactuantes y que el sistema ficticio tiene la misma densidad electrónica a la del sistema con partículas interactuantes. La ecuación propuesta por Kohn y Sham se muestra a continuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})\right]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

En la ecuación de Kohn-Sham se define un Hamiltoniano compuesto por tres potenciales  $V(\mathbf{r})$ ,  $V_H(\mathbf{r})$  y  $V_{XC}(\mathbf{r})$ . El primer potencial ( $V(\mathbf{r})$ ) corresponde a las interacciones de Coulomb entre los electrones y los núcleos; el segundo potencial es conocido como el potencial de Hartree ( $V_H(\mathbf{r})$ ), el cual describe la repulsión entre electrones. El potencial  $V_H(\mathbf{r})$  tiene una contribución de interacción consigo mismo debido a que ese electrón también forma parte de la densidad electrónica total; lo cual, no tiene sentido físico. Con esto en mente, esta auto-interacción debe ser corregida dentro del potencial final de la ecuación de Kohn-Sham con  $V_{XC}(\mathbf{r})$ , que engloba las contribuciones no conocidas a la energía cinética del sistema y la energía dada por la interacción con el potencial externo. El problema, como ya se ha venido mencionando, es que se desconoce la contribución energética del intercambio-correlación. En la práctica, el potencial  $V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ , que se debe emplear está basado en expresiones aproximadas (más información en la sección 3.4.2).

### 3.3.4. Ciclo autoconsistente

Si como lector obtiene la sensación de ciclicidad en la discusión de las ecuaciones Kohn-Sham, está en todo lo correcto. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se necesita definir el potencial de Hartree y para definir el potencial de Hartree hace

falta conocer la densidad electrónica. Pero, para conocer la densidad electrónica, se deben encontrar las funciones de onda de un solo electrón y para conocer las funciones de onda se debe resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Para salir de este ciclo, el problema se suele tratar de forma iterativa, como lo indica [Steckel and Sholl, 2009].

Primeramente, se utiliza una densidad electrónica inicial  $\rho_0(\mathbf{r})$ , con esta densidad se calculan los potenciales  $V_H$  y  $V_{XC}$  para poder resolver la ecuación (3.3) y obtener  $\Psi_i$ , con la que se calcula una densidad final  $\rho_f(\mathbf{r})$ . Posteriormente, si la  $\rho_f(\mathbf{r})$  es muy diferente a la  $\rho_0(\mathbf{r})$  entonces, se vuelve a construir el potencial efectivo  $V_{KS}$ , ya que depende explícitamente de dichos estados. Este ciclo se sigue hasta que la diferencia entre  $\rho_0(\mathbf{r})$  y  $\rho_f(\mathbf{r})$  se menor a un criterio de convergencia conocido como *conv\_thr* y tiene un valor default de  $1 \times 10^{-6}$ . Una vez terminado el ciclo, conocido como ciclo autoconsistente, se puede calcular la energía, fuerzas, etc, del sistema. En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del ciclo autoconsistente.

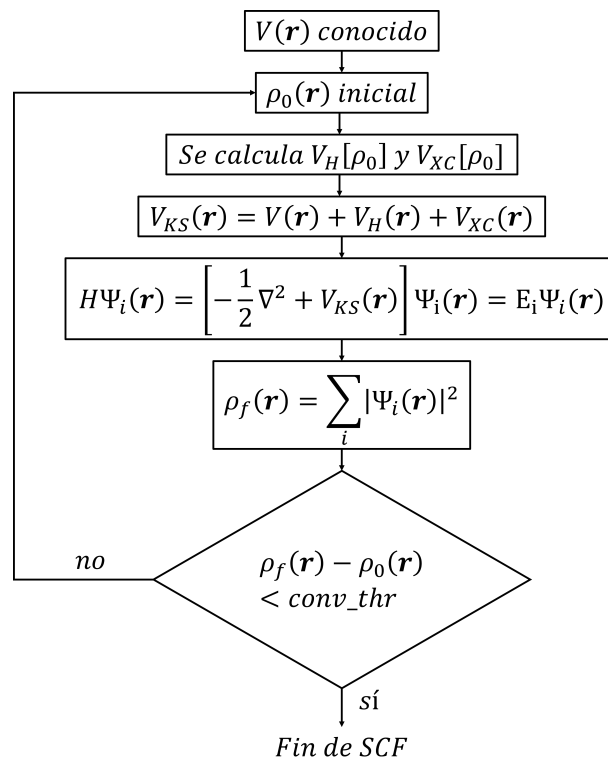


Figura 3.1: Ciclo autoconsistente.

## 3.4. Aproximaciones en la DFT

Hasta la sección anterior, se describió el panorama general del funcionamiento de la DFT. Sin embargo, es inevitable hacer aproximaciones para poder aplicar computacionalmente el formalismo de la DFT. Básicamente, las aproximaciones se implementan en dos áreas: los pseudopotenciales y los funcionales de intercambio-correlación.

### 3.4.1. Pseudopotenciales

Desde un punto de vista físico, los electrones cercanos al núcleo no son especialmente importantes para definir el enlace químico y otras características físicas de los materiales que, esencialmente, son dominadas por los electrones de valencia, correspondientes a las capas externas semillenas de los átomos. Por lo tanto, los pseudopotenciales reemplazan los complicados efectos de los electrones cercanos al núcleo atómico y en su lugar implementan un potencial efectivo.

Los primeros pseudopotenciales disponibles fueron los conocidos potenciales que conservan la norma (*norm-conserving pseudopotentials*) y fueron desarrollados por Hamman, Schlüter y Chiang en 1979 [Hamann et al., 1979]. Se les conoce como pseudopotenciales que conservan la norma porque tienen la misma norma en el interior del núcleo que los potenciales reales; esto significa que proporcionan una solución a la ecuación de Schrödinger que integra la misma carga que la solución *all-electron*. Esta solución de todos los electrones tiene la particularidad de no incluir la aproximación del núcleo estático.

Los pseudopotenciales que conservan la norma funcionan bien para todos los elementos excepto para los del primer período y para los metales de transición *3d*. Para resolver estas deficiencias se crearon los llamados pseudopotenciales ultrasuaves [Vanderbilt, 1990], que en la actualidad son ampliamente utilizados. A diferencia de los pseudopotenciales que conservan la norma, los pseudopotenciales ultrasuaves no

conservan la norma, es decir, son completamente no locales y se desvanecen fuera del núcleo, lo que implica que requieren una menor energía de corte. Además, son utilizados en sistemas que involucran orbitales de valencia localizados  $d$  y orbitales  $p$  de la primera fila de la tabla periódica.

### 3.4.2. Aproximaciones al funcional de intercambio-correlación

La primer aproximación para el funcional de intercambio-correlación se conoce como aproximación de la densidad local (LDA del inglés *Local Density Approximation*) y consiste en suponer que en cada punto la densidad electrónica es homogénea; en un principio, con este enfoque fue posible describir con precisión características de sistemas principalmente sólidos como las posiciones atómicas, constantes de red y frecuencias fonónicas con un porcentaje de error de  $\sim 2\%$ . Sin embargo, cuando se trata de sistemas con moléculas o sistemas menos homogéneos los resultados comienzan a ser menos precisos [Perdew and Zunger, 1981]. Para mejorar la descripción es conveniente añadir los efectos del gradiente de la densidad; con lo cual, la aproximación del gradiente generalizado (GGA del inglés *Generalized Gradient Approximation*) considera en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. La GGA puede verse como una mejora de la LDA, pues describe sistemas no homogéneos y se obtienen mejores resultados para las características de los sistemas [Perdew et al., 2008]. Cabe destacar que existen diversas maneras de incluir el gradiente de la densidad dentro del funcional, es por eso que existen un gran número de parametrizaciones para los funcionales de la GGA. Las opciones más utilizadas son el de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [Perdew et al., 1996b] y el de Perdew-Wang (PW91) [Perdew and Wang, 1992], entre otros. Finalmente, la elección del funcional depende esencialmente de tres parámetros: el tipo de sistema a tratar, es decir, las especies atómicas involucradas y sus propiedades; la precisión requerida y los recursos computacionales disponibles.



# 4 Hipótesis y objetivos

## 4.1. Hipótesis

Los cálculos computacionales basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) permiten entender los mecanismos de interconexión covalente entre capas de un modelo de un DWCNT a partir de una bicapa de grafeno con vacancias atómicas generadas por el bombardeo con iones de galio.

## 4.2. Objetivo general

Encontrar y describir, por medio de cálculos computacionales de la DFT, las estructuras con capas interconectadas covalentemente en un modelo de un DWCNT a partir de una bicapa de grafeno con vacancias atómicas que sean energéticamente estables.

## 4.3. Objetivos específicos

- Obtener un modelo de un DWCNT a partir de una bicapa de grafeno tanto con apilamiento AA como apilamiento AB.
- Proponer distintos arreglos de vacancias atómicas en las bicapas de grafeno con ambos apilamientos (AA y AB) y compararlos mediante un formalismo de energías de formación.
- Obtener deformaciones energéticamente estables que interconecten las capas de grafeno covalentemente y entender sus mecanismos de formación.

## 5 Justificación

Los MWCNTs consisten en varias capas cilíndricas de grafeno apiladas concéntricamente a lo largo de un mismo eje, sin periodicidad entre las capas. Son conocidos por sus extraordinarias propiedades eléctricas; por lo cual, han sido propuestos como cables nanométricos o interconectores eléctricos en nanocircuitos.

Aunque comúnmente los MWCNTs cuentan con una cantidad inconmesurada de capas, se ha mostrado que la corriente eléctrica solo fluye a través de las dos capas más exteriores cuando la corriente es inyectada en la capa más externa [Bourlon et al., 2004]. Esto debido a que la conducción entre capas se lleva a cabo mediante brincos (*hopping*) a través de orbitales  $\pi$  y depende de la sobreposición de este tipo de orbitales de capas contiguas con capas que carecen de periodicidad en la dirección radial.

El presente trabajo corresponde a un estudio teórico basado en DFT de un DWCNT de radio muy grande modelado por una bicapa de grafeno para investigar las deformaciones más estables al generar vacancias atómicas en las capas. Se estudia computacionalmente este modelo con la finalidad de encontrar mecanismos que interconecten las capas gráficas más externas de un MWCNT covalentemente; esto, con la finalidad de buscar rutas para activar el mayor número de capas de los MWCNTs que contribuyan al transporte eléctrico.

## 6 Metodología

En esta investigación, los cálculos de primeros principios se realizaron en la supercomputadora Miztli; la cual, pertenece a la quinta generación de supercómputo de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) ubicada en la Dirección de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC).

Se utilizó la paquetería de *Plane-Wave Self-Consistent Field* (PWscf, por sus siglas en inglés) del paquete computacional Quantum ESPRESSO (QE) [Giannozzi et al., 2009]; los cuales funcionan para la modelación de nanomateriales. El algoritmo computacional de PWscf se basa en la DFT y pseudopotenciales para representar las interacciones ion-electrón. Además, se utilizaron pseudopotenciales de tipo ultrasuaves (US, del inglés *Ultrasoft*) [Kresse and Hafner, 1994]. Se definió el funcional de intercambio-correlación a través de GGA, el cual se parametrizó de acuerdo con PBE [Perdew et al., 1996a]. Es importante mencionar que se incluyeron las interacciones no locales de tipo van der Waals mediante el funcional vdW-DF2 [Lee et al., 2010] para una mayor precisión en la descripción del sistema. El primer paso para conseguir las estructuras de las bicapas de grafeno fue obtener la estructura optimizada del grafeno, cuya estructura ha sido reportada. A partir de la estructura de grafeno, se construyeron los modelos de cada bicapa de grafeno.

Consiguientemente, se optimizaron las estructuras relajadas de la bicapa de grafeno con apilamiento AA (blgAA) y AB (blgAB) con un truncamiento de la función de onda y de la densidad electrónica con una energía de 40 Ry y 360 Ry, respectivamente. También, se instauró un mallado de puntos  $k$  de  $10 \times 10 \times 1$  [Monkhorst and Pack, 1976, Pack and Monkhorst, 1977]. Posteriormente, se utilizó el software VESTA para generar una superred de 196 átomos a partir de las estructuras relajadas blgAA y blgAB obtenidas con anterioridad. Consecuentemente, se optimizaron estas estructuras, tanto para encontrar el nuevo parámetro de red como para la distancia interplanar.

Con las estructuras de las bicapas optimizadas, se procedió a generar defectos tipo vacancias en éstas, es decir, se removieron átomos de una de las capas. El algoritmo aplicado para la blgAA fue ir removiendo átomos en pares que se encuentran en registro, es decir, un átomo de cada capa. Por consiguiente, se relajó la estructura para buscar conexiones entre las capas. Lo mismo se realizó para la blgAB, con el ligero cambio de que se removieron los átomos más cercanos a la otra capa, formando un estilo de zig-zag entre las vacancias inferiores y superiores (véase figura 6.1).

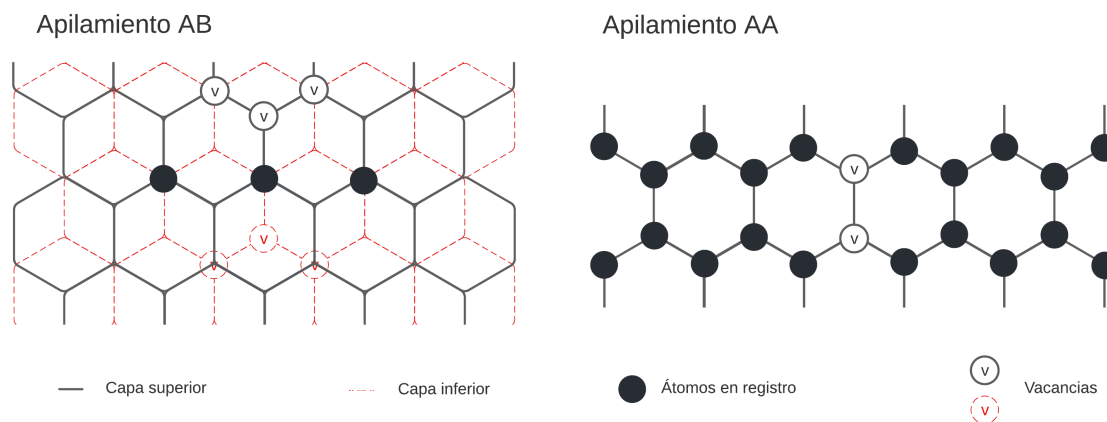


Figura 6.1: Representación de vacancias en modelo de bicapa de grafeno con apilamiento AB y AA.

Por último, una vez encontrados los defectos que interconectan a las capas de grafeno se procedió a agregar átomos de galio en los sitios de alta simetría (*top*, *hollow*, *bridge*: T, H, B) con la finalidad de simular su interacción con la estructura de carbono.

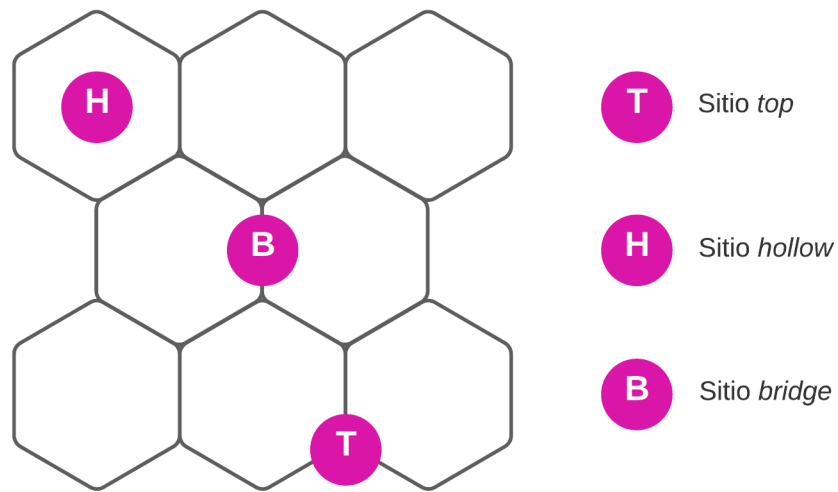


Figura 6.2: Representación de los sitios de alta simetría en el grafeno.

El sitio T indica que el átomo de galio se encuentra en registro con un átomo de carbono; el sitio H se encuentra en el centro del hexágono que forma al grafeno; y el sitio B se localiza en la mitad del enlace formado entre dos átomos de carbono. En la figura 6.2 se muestra una representación de los sitios de alta simetría. Con ello, se busca determinar la estabilidad de átomos de galio en interacción con la estructura, para conocer la plausibilidad de que queden remanentes de galio en la estructura.

# 7 Resultados y Discusión

## 7.1. Optimización de la estructura de grafeno

El grafeno se describe con una celda unitaria hexagonal, se calculó un parámetro de red de 2.46 Å con dos átomos base separados por 1.42 Å que describen un enlace C-C; lo cual, coincide con lo reportado por [Gray et al., 2009] y se muestran en la figura 7.1.

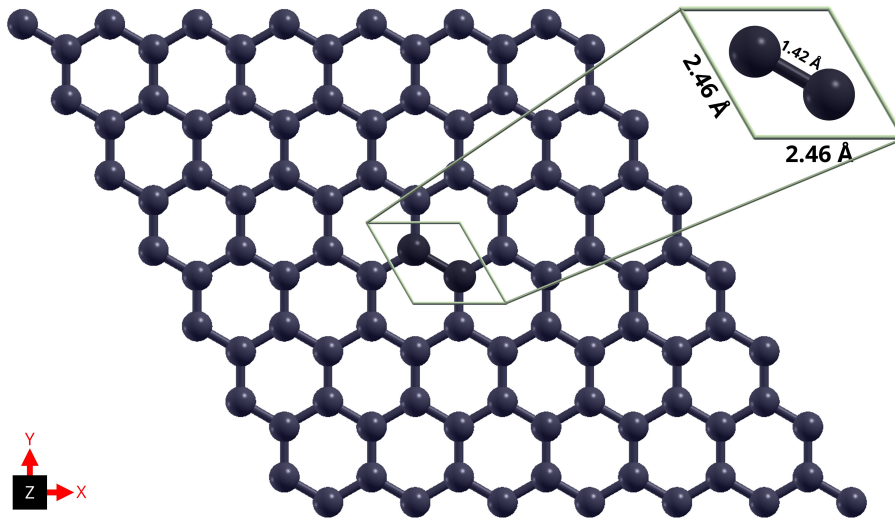


Figura 7.1: Supercelda 7x7x1 y celda unitaria del grafeno prístino.

La obtención del parámetro de red y distancia entre átomos de carbono del grafeno se realizó para sentar las bases de la estructura y poder armar a partir de ella las bicapas de grafeno con apilamiento AA y AB.

## 7.2. Construcción y optimización de la bicapa de grafeno

En la figura 7.1 se observa una vista superior de una supercelda  $7 \times 7 \times 1$  de grafeno generada a partir de la repetición de 7 celdas unitarias en el eje  $x$  y 7 celdas unitarias en el eje  $y$ . Las hojas de grafeno pueden ser apiladas en el eje  $z$  de distintas maneras; en particular, este trabajo de investigación consideró el apilamiento tipo grafito o AB, es decir, la segunda capa de grafeno se encuentra desplazada con respecto a la primera en el plano  $xy$  y apilada a una distancia de  $3.34 \text{ \AA}$ , como en la estructura del grafito. Además, se estudió el apilamiento en el que los átomos de carbono de ambas capas tienen posiciones en el plano  $xy$  idénticas, a lo que se le llama en registro (apilamiento AA) (véase figura 2.3 de los esquemas de apilamientos de las bicapas de grafeno).

A continuación, se describen las estructuras formadas de las bicapas de grafeno con apilamiento AA y AB; así como también, se presentan las optimizaciones de parámetro de red y distancia interplanar.

### 7.2.1. Apilamiento AA

La bicapa de grafeno con apilamiento AA o en registro, consiste en que cada átomo de la supercelda tiene un vecino superior (o inferior) que se encuentra alineado con él; en la figura 7.2 se muestra una vista superior del plano  $xy$  de una bicapa de grafeno con apilamiento AA y una vista lateral en el plano  $xz$ . Consiguientemente, se realizaron cálculos para optimizar los parámetros que describen a la estructura en cuestión: la distancia entre carbonos contiguos sobre una misma capa, el parámetro de red y la distancia entre capas de grafeno. Para una obtención más precisa se utilizó el funcional de densidad de van der Waals (vdW-DF2) como aproximación del potencial de intercambio correlación, tal y como se reporta por [Birowska et al., 2011]

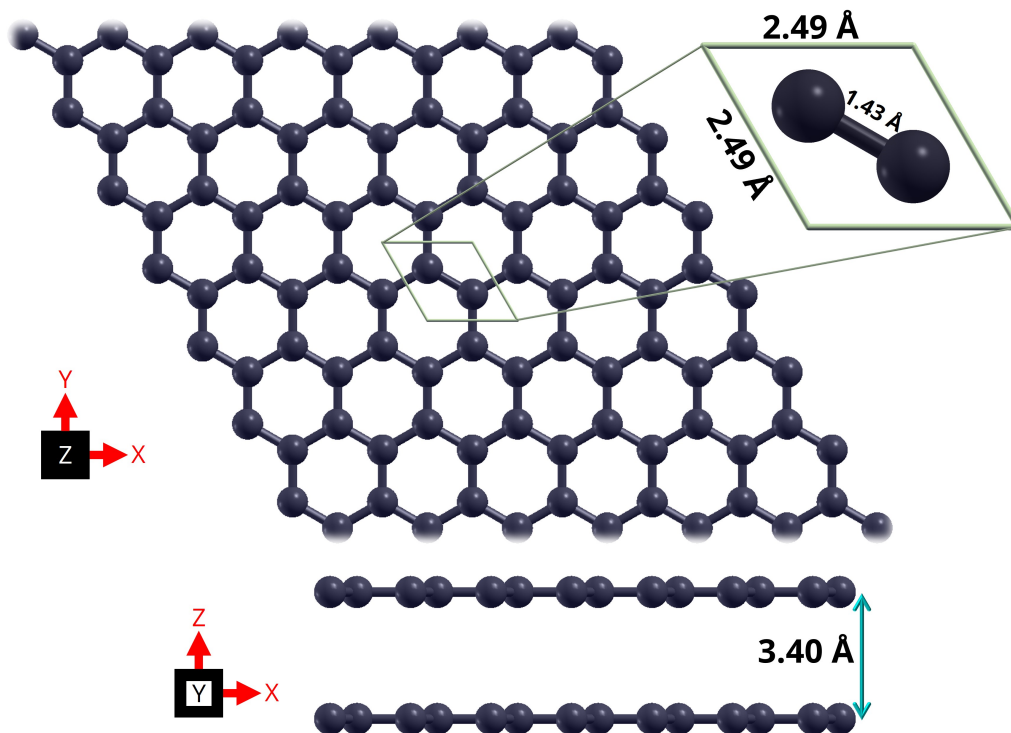


Figura 7.2: Supercelda  $7 \times 7 \times 2$  y celda unitaria de la bicapa de grafeno con apilamiento AA.

Primeramente, se obtuvo un parámetro de red de la celda unitaria de  $2.49 \text{ \AA}$  y una distancia interplanar de  $3.40 \text{ \AA}$  (que corresponde a la mínima energía del gráfico de la figura 7.4); los cuales, coinciden con lo reportado [Birowska et al., 2011]. Sin embargo, se obtuvo una sobreestimación del parámetro de red con respecto al valor experimental [Zhao and Spain, 1989, Brar et al., 2007] que se atribuye a la implementación del potencial vdW-DF2; no obstante, esta aproximación estima la distancia interplanar con un bajo margen de error en comparación con lo reportado experimentalmente [Lauffer et al., 2008].



### 7.2.2. Apilamiento AB

Posteriormente, se obtuvo la bicapa de grafeno con apilamiento tipo grafito o AB; cuya supercelda mostrada en la figura 7.3 consta de 196 átomos de carbono que corresponde a una repetición de  $7 \times 7 \times 1$  de la celda unitaria visualizada en la misma imagen. Este apilamiento resulta más estable que el apilamiento AA [Birowska et al., 2011].

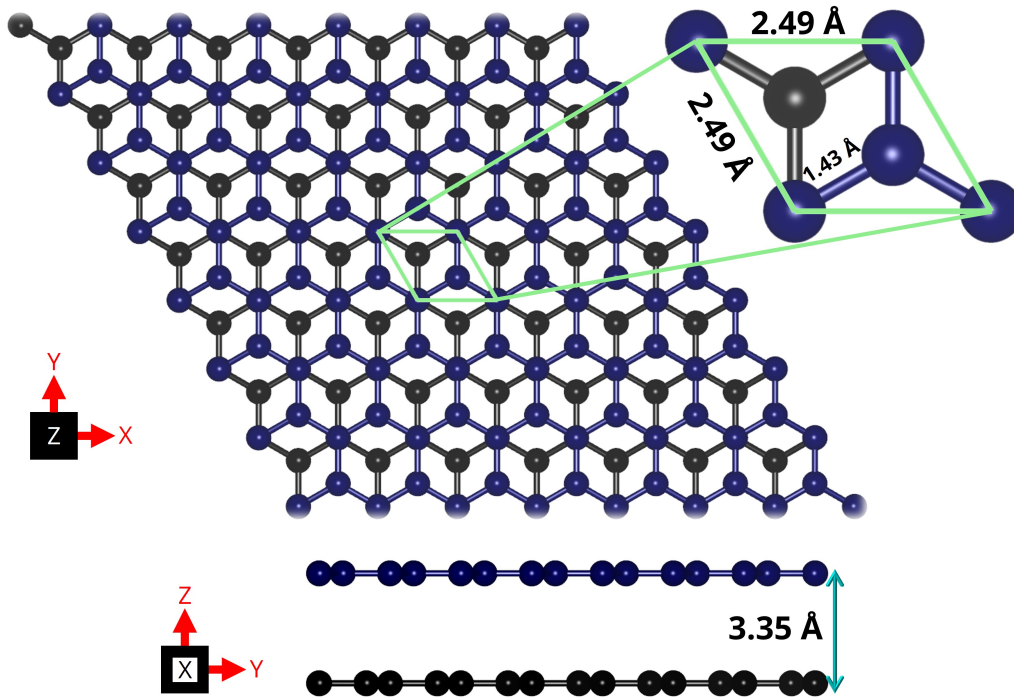


Figura 7.3: Supercelda  $7 \times 7 \times 1$  y celda unitaria de la bicapa de grafeno con apilamiento AB.

Al igual que en la bicapa de grafeno AA, se obtuvo una sobreestimación del parámetro de red para la bicapa de grafeno AB; cuyo valor es de  $2.49 \text{ \AA}$ . Sin embargo, la distancia interplanar calculada fue de  $3.35 \text{ \AA}$  (distancia interplanar con la mínima energía del gráfico de la figura 7.4); coincidente con la distancia interplanar reportada para el grafito [Lauffer et al., 2008, Meinguer, 2018].

En la figura 7.4 se presenta el gráfico que se obtuvo para optimizar la distancia interplanar para las bicapas de grafeno AA y AB utilizando la aproximación del potencial de intercambio correlación vdW-DF2 (la curva en azul representa a la bicapa AB, mientras que la curva en negro a la bicapa AA).

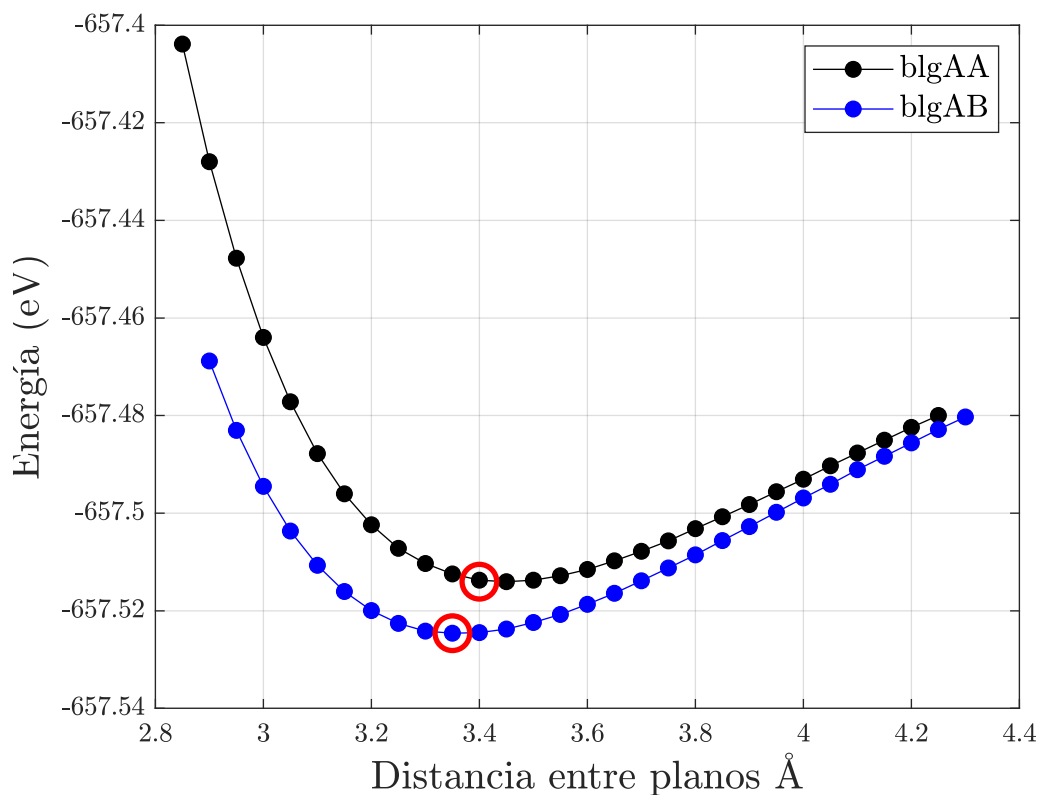


Figura 7.4: Gráfica de la energía potencial del sistema de la bicapa de grafeno con respecto a la distancia entre sus capas.

Ciertamente, se observa que la bicapa de grafeno con apilamiento AB es una estructura más estable que la bicapa de grafeno con apilamiento AA, debido a que la estructura posee mayor energía; en otros términos, el apilamiento AB es más favorable que el AA y es más probable de aparecer en el experimento.

### 7.3. Construcción y optimización de superred

En los resultados anteriores se describió al sistema desde el punto de vista de la celda unitaria, a pesar de que se muestran las figuras con la supercelda respectiva. Los análisis que se presentan a continuación se realizaron utilizando una supercelda con una simetría de  $7 \times 7 \times 1$ ; lo que significa, como anteriormente se describió, 7 celdas unitarias en cada eje del plano  $xy$  (véase figura 7.2 y figura 7.3).

### 7.4. Análisis de estabilidad ante la generación de vacancias

Se calculó la estabilidad de una serie de superceldas de bicapa de grafeno vía la energía de formación por vacancia, definida como:

$$E_f = E_{slab} - E_{ref} - n\mu_C \quad (7.1)$$

donde  $E_{slab}$  es la energía total del sistema con vacancias,  $E_{ref}$  es la energía total del sistema de referencia (blgAB sin vacancias),  $n$  es el número de vacancias y  $\mu_C$  es el potencial químico del grafito, por su similitud con la bicapa de grafeno y por ser una de las estructuras energéticamente más estables del carbono. Las bicapas de grafeno estudiadas con apilamiento AA fueron:

- Con 2 defectos tipo vacancia: se remueven del sistema 2 átomos de un hexágono de la capa superior y los 2 átomos en registro de la capa inferior se desplazan en  $z$  a la posición media entre las capas. Estructura con 194 átomos.

- Con 3 defectos tipo vacancia: se remueven del sistema 3 átomos de un hexágono de la capa superior y los 3 átomos en registro de la capa inferior se desplazan en  $z$  a la posición media entre las capas. Estructura con 193 átomos.
- Con 4 defectos tipo vacancia: se remueven del sistema 4 átomos de un hexágono de la capa superior y los 4 átomos en registro de la capa inferior se desplazan en  $z$  a la posición media entre las capas. Estructura con 192 átomos.
- Con 5 defectos tipo vacancia: se remueven del sistema 5 átomos de un hexágono de la capa superior y los 5 átomos en registro de la capa inferior se desplazan en  $z$  a la posición media entre las capas. Estructura con 191 átomos.
- Con 6 defectos tipo vacancia: se remueven del sistema 6 átomos que forman un hexágono de la capa superior y los 6 átomos en registro de la capa inferior se desplazan en  $z$  a la posición media entre las capas. Estructura con 190 átomos.

En lo que respecta a la bicapa de grafeno con apilamiento AB, se realizó una estructura con 6 vacancias tal y como lo presenta [Trevethan et al., 2013] para obtener una interconexión en forma de rampa. En la figura 6.1 se muestra una representación de las vacancias en las estructuras blgAA y blgAB.

En la figura 7.5 se muestran en una sola gráfica todas las energías de formación calculadas con la ecuación (7.1), divididas por el número de vacancias de las estructuras de blgAA y blgAB. El 0 eV corresponde a la energía de formación del grafito; por tal razón, todas las energías son positivas ya que ninguno de los alótropos descritos es más estable que el grafito. Mientras más cerca de 0 eV esté la energía de formación del sistema, la bicapa será energéticamente más estable. Del gráfico se puede observar una tendencia a energías más bajas, lo que significa que las estructuras son más energéticamente estables. Primeramente, los puntos color magenta y cian corresponden a una bicapa de grafeno con apilamiento AA después de haberle generado las vacancias (2, 3, 4, 5 y 6) y una vez relajada y optimizada. La diferencia entre las curvas color

cyan y magenta corresponde al funcional utilizado; mientras que en los puntos color magenta se utilizó un funcional de correlación intercambio parametrizado por PBE, los puntos color cyan se obtuvieron agregando una interacción de van der Waals (parametrizada por el funcional vdW-DF2).

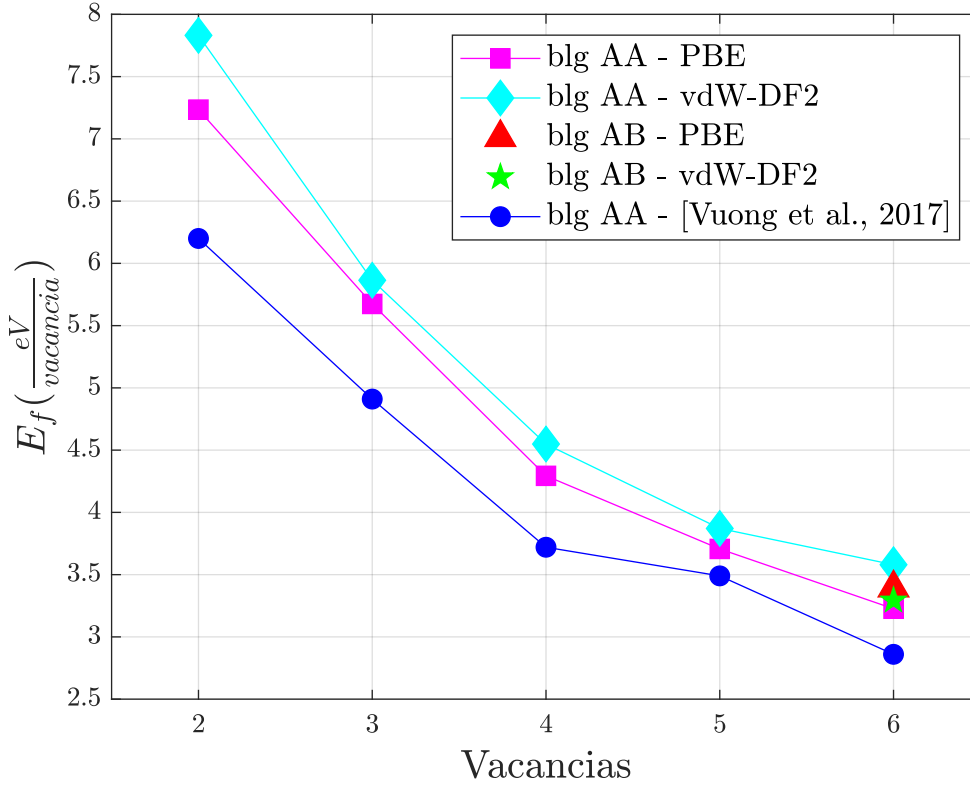


Figura 7.5: Energía de formación por vacancia de las blgAA y blgAB.

Se observa un incremento de energía en las blgAAs parametrizadas con el funcional vdW-DF2, que se atribuye a la presencia de fuerzas de repulsión de van der Waals en la bicapa. Como referencia, se incluyeron las energías de formación por vacancia reportadas por (Vuong et al., 2017); las cuales, presentan una tendencia similar a las obtenidas en este trabajo. Se aprecia una diferencia entre las energías de formación calculadas y las reportadas por [Vuong et al., 2017], la cual se atribuye principalmente a la utilización de un distinto tipo de pseudopotencial; por un lado, los presentes resultados se obtuvieron mediante la utilización de pseudopotenciales ultrasuaves, mientras que las energías reportadas por [Vuong et al., 2017] las calcularon utilizando

pseudopotenciales que conservan la norma. Aunado a esto, como se mencionó en el apartado de metodología, se seleccionó un mallado de puntos  $k$  de  $3 \times 3 \times 1$ ; en contraste, en el trabajo de [Vuong et al., 2017] reportan haber utilizado un mallado de puntos  $k$  de  $4 \times 4 \times 2$ . Es preciso repetir la importancia de la tendencia que siguen las energías de formación presentadas en la gráfica de la figura 7.5, debido a que al incrementar las vacancias en la estructura se obtiene una menor energía por vacancia.

Aunado a la tendencia observada en la figura 7.5, en la figura 7.6 se presenta un análisis en condiciones de escasez o limitantes de átomos de carbono con un gráfico de las energías de formación por átomo de cada estructura como parámetro a monitorear bajo las condiciones limitantes de carbono, obtenidas siguiendo la ecuación (7.1) como se ha descrito anteriormente, aunque modificando el valor del parámetro  $\mu$  para incluir en el modelo el efecto de estar en condiciones de escasez de átomos de carbono, es decir, en el límite rico y límite pobre de átomos de carbono.

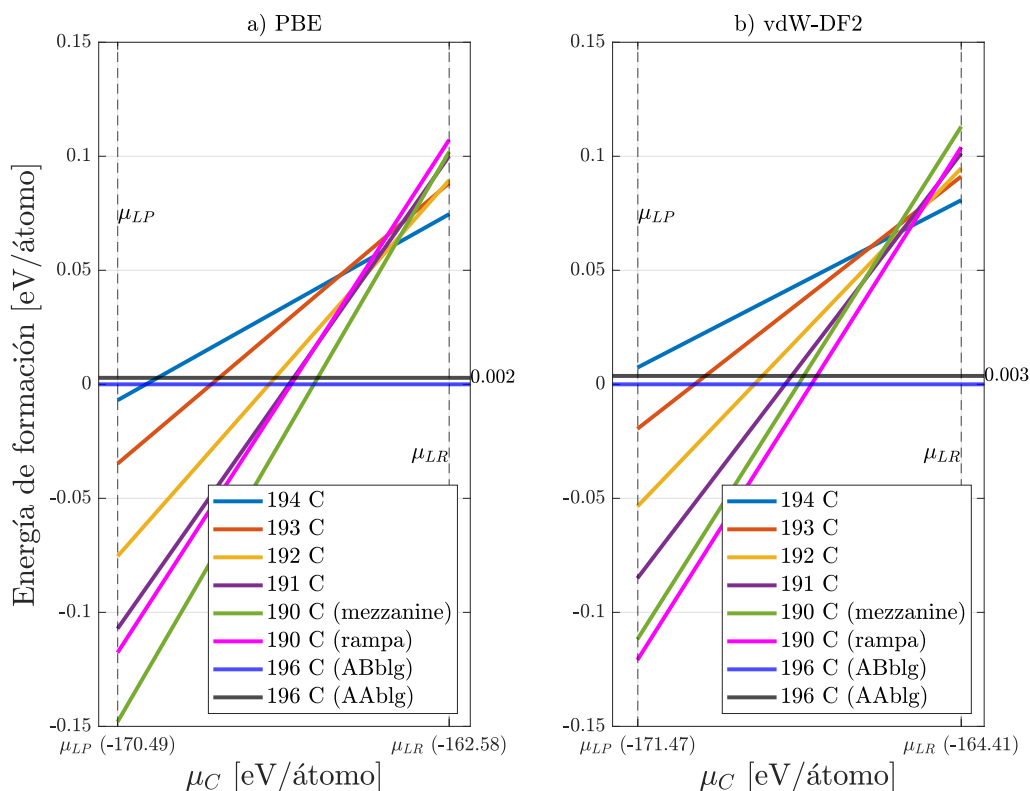


Figura 7.6: Gráfico del análisis de estabilidad por medio del potencial químico del grafito en condiciones ricas ( $\mu_{LR}$ ) y pobres de carbono ( $\mu_{LP}$ ).

Por un lado, en la figura 7.6a) se presentan las energías de formación calculadas con el funcional PBE; mientras que en la figura 7.6b) se presentan las energías de formación calculadas considerando las interacciones de van der Waals con vdW-DF2.

El potencial químico determina la estabilidad de una sustancia o sistema de átomos y su tendencia a cambiar su composición química, estado de agregación, o a que sus especies químicas o átomos migren a otra ubicación. Es por ello, que una diferencia o gradiente del potencial químico resulta en una fuerza motriz que favorece la migración de especies químicas de zonas con alto potencial químico a zonas de menor potencial químico. En la descripción del gráfico en la figura 7.6, entiéndase que el potencial químico en el límite rico de carbono ( $\mu_{LR}$ ) es el potencial químico del grafito; la cual es la estructura gráfica más estable bajo condiciones estándar; mientras que el límite pobre se refiere a situaciones con escasez de átomos de carbono, provocando la ausencia de átomos de carbono en las estructuras evaluadas, en este caso los defectos tipo vacancia. Precisamente, el potencial químico en el límite pobre de carbono ( $\mu_{LP}$ ) se definió como el potencial químico del grafito más el potencial químico debido a la energía de cohesión. De la misma manera, la energía de cohesión se obtuvo de la resta entre la energía de un átomo aislado de carbono y el potencial químico del grafito.

Para que una estructura con vacancias resulte más favorable que la bicapa de grafeno sin vacancias (blgAB), por ejemplo al transformar a la estructura blgAA sin defectos a una con 6 vacancias (como lo es el caso del *mezzanine*) es necesario que exista esa diferencia de potencial químico en el límite pobre, es decir, un escenario de escasez de átomos de carbono. Entonces, observando la recta azul, correspondiente a la estructura de una blgAA con 2 defectos tipo vacancia (194 átomos), se deduce que esta estructura es energéticamente favorable en comparación con las otras estructuras con vacancias en el límite rico debido a que su estructura se asemeja más a la de una blgAA sin defectos. Ahora, tomando en cuenta lo mencionado sobre las condiciones pobres de carbono, se encontró que la estructura tipo *mezzanine* (recta de color verde)

es favorable energéticamente en el límite pobre de carbono en comparación con las demás estructuras; además, el defecto *rampa* muestra una tendencia similar. Más aún, en el límite pobre, es decir en condiciones limitadas o escasez de átomos de carbono, estas estructuras con vacancias resultan más favorables que la misma bicapa de grafeno (blgAB), siendo las más energéticamente estables las estructuras *mezzanine* y *rampa*. Con este análisis es posible mostrar la plausibilidad de obtener estructuras que interconecten covalentemente a las capas gráficas, la cual será más favorable en condiciones limitantes de átomos de carbono.

Como ya se mencionó anteriormente, uno de los objetivos principales del presente trabajo es encontrar deformaciones energéticamente estables que interconecten covalentemente a las bicapas, la figura 7.7 muestra cuatro de las estructuras analizadas partiendo de un apilamiento tipo AA (blgAA): 2 vacancias, 3 vacancias, 4 vacancias, y 5 vacancias.

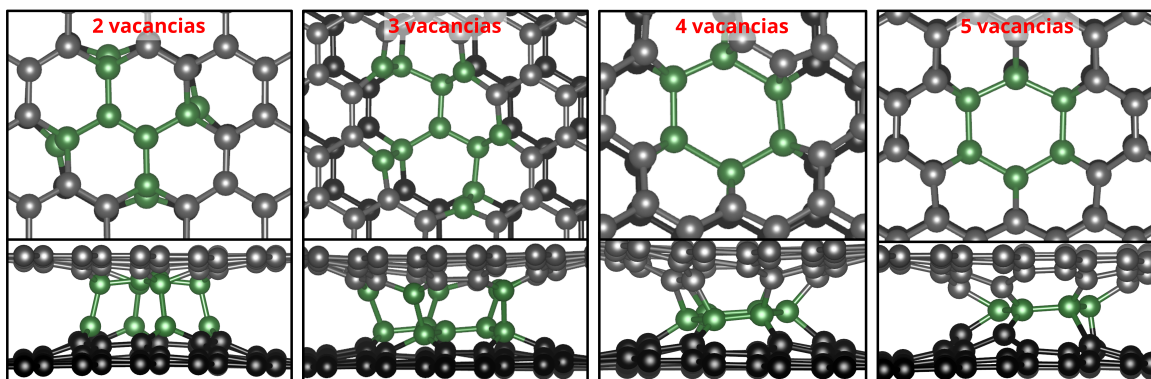


Figura 7.7: Cuatro de las estructuras analizadas partiendo de un apilamiento tipo AA (blgAA): 2 vacancias, 3 vacancias, 4 vacancias, y 5 vacancias.

La estructura más estable en el sistema blgAA es el de 6 vacancias, que de ahora en adelante se le llamará defecto '*mezzanine*'. Esta estructura, que se observa en la figura 7.8a, contiene una disposición simétrica de enlaces cuádruples coordinados con las dos láminas de grafeno. Así, las vacancias se dividen entre las dos láminas de grafeno vecinas. Su estructura se caracteriza por un anillo de seis de átomos de carbono con enlaces  $sp^3$  con una longitud de enlace de  $1.78 \text{ \AA}$ , situado a medio camino



entre las dos capas. La energía de formación por vacancia para el defecto *mezzanine* es de  $3.57\text{ eV}$  ( $3.22\text{ eV}$  sin considerar las interacciones de van der Waals, como en el reporte de [Vuong et al., 2017]). Más aún, en condiciones limitantes de átomos de carbono, la estructura tipo *mezzanine* presenta una energía de formación por átomo de  $-0.11\text{ eV}$  ( $-0.14\text{ eV}$  sin considerar las interacciones de van der Waals), resultando inclusive más favorable que la bicapa blgAB. Por lo tanto, el defecto *mezzanine* es una estructura más favorable en energía en comparación con las estructuras con menos vacancias en condiciones limitantes de carbono, a pesar de que estas también presenten una interconexión covalente entre las láminas de grafeno.

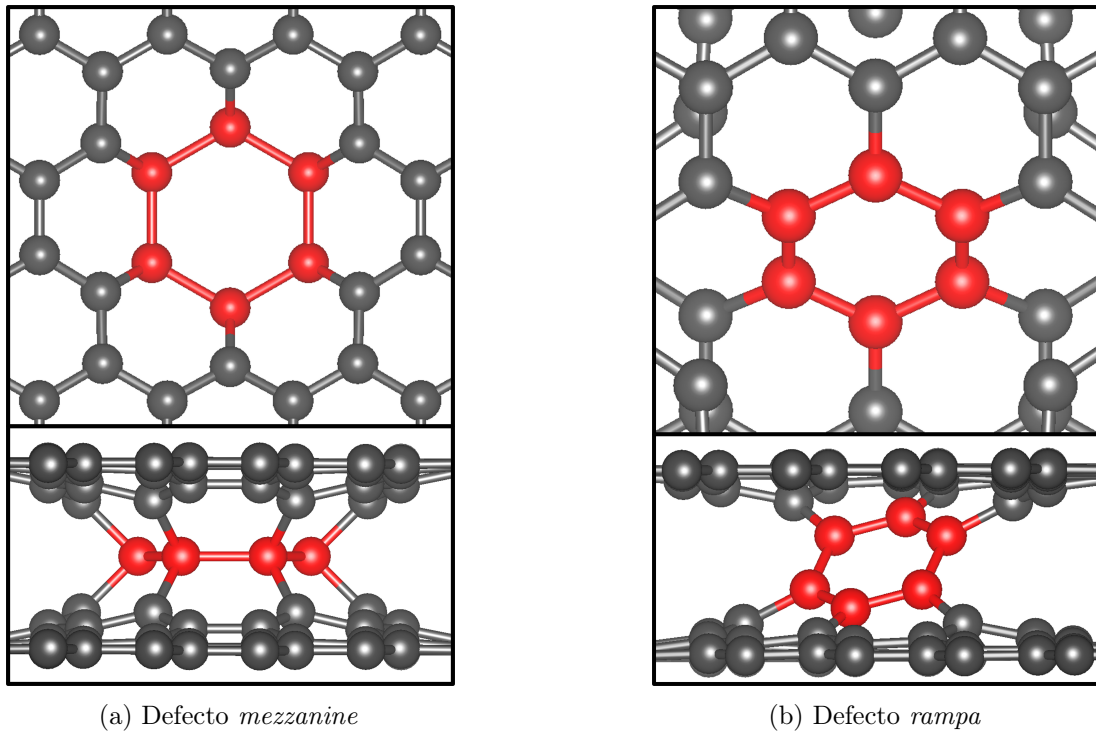


Figura 7.8: Vista superior y lateral de las interconexiones covalentes obtenidas en una blgAA (figura 7.8a) y una blgAB (figura 7.8b).

Adicionalmente, en la gráfica de la figura 7.5 se pueden observar un par de puntos color rojo y verde con forma de un triángulo y una estrella, respectivamente. Estas energías de formación corresponden a una estructura blgAB de 6 vacancias, con 3 vacancias en cada lámina que forman a la bicapa de grafenos. Notablemente, esta

estructura es energéticamente estable puesto que se encuentra en el rango de las energías de formación del defecto *mezzanine*, con una energía de formación por vacancia de 3.29 eV y una energía de formación por átomo de  $-0.12\text{eV}$  ( $-0.11\text{eV}$ ) en condiciones limitanes de átomos de carbono (considerando interacciones de van der Waals). Es preciso señalar, que de ahora en adelante se le llamará defecto '*rampa*' debido a que se formaron enlaces de tipo  $sp^2$  entre las láminas gráficas adyacentes obteniéndose una especie de rampa (véase figura 7.8b).

## 7.5. Estudio de la adición de átomos de galio

Durante los últimos 40 años, la utilización de un haz de iones focalizado (FIB, por sus siglas en inglés) se ha convertido en una tecnología importante para una amplia gama de aplicaciones de la ciencia de los materiales; que va desde la fabricación de circuitos y la preparación de muestras de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) hasta el análisis microestructural y el nano-maquinado de prototipos nanoelectrónicos [Volkert and Minor, 2007, Gomez-Mancilla, 2015]. Los iones de galio son ampliamente utilizados en el FIB debido a su gran tamaño y masa; además, de tener mejores propiedades físicas sobre otros metales (Bi, Sn, etc.) como: un bajo punto de fusión, baja volatilidad y baja presión de vapor [Wirth, 2009].

En la presente sección, se reporta un estudio de la adición de galio en algunos de los sitios de alta simetría de las estructuras tipo *mezzanine* y *rampa* (véase figura 7.9) con la finalidad de analizar su estabilidad y conocer la plausibilidad de encontrar remanentes de galio en las estructuras.

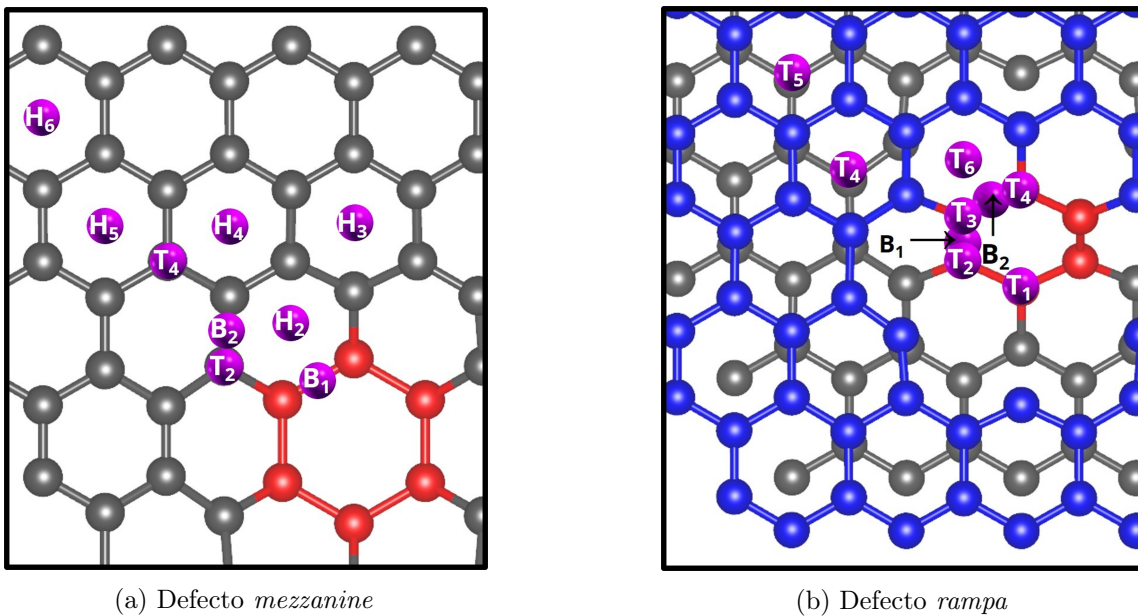


Figura 7.9: Sitios de alta simetría estudiados para la adición de iones de galio en la estructura tipo *mezzanine* (figura 7.9a) y *rampa* (figura 7.9b).

La Tabla 7.1 muestra dos principales filas correspondientes al tipo de estructura; ya sea, *mezzanine* o *rampa*. En la segunda columna de la Tabla 7.1 se muestran los sitios de alta simetría en los que se añadió un átomo de galio; mientras que en la segunda y tercera columna, se muestra la posición inicial y final en el eje  $z$ , respectivamente del átomo de galio analizado, es decir, nos muestra que su estabilidad para formar alguna interacción con los átomos vecinos o su desplazamiento alejándose de ellos.

Tabla 7.1: Posiciones y desplazamiento total de los átomos de galio añadidos a las estructuras *mezzanine* y *rampa*.

Estructura	Sitio de alta simetría	Posición inicial en eje $z$ (Å)	Posición final en eje $z$ (Å)	Desplazamiento total (Å)
Mezzanine	$B_1$	8.20	8.77	0.57
	$B_2$	9.20	9.54	0.34
	$H_2$	9.00	9.30	0.30
	$H_3$	9.40	9.72	0.32
	$H_4$	9.50	9.85	0.35
	$H_5$	9.50	9.98	0.48
	$H_6$	9.50	10.09	0.59
	$T_2$	9.40	9.44	0.04
	$T_4$	9.70	10.09	0.39
Rampa	$B_1$	8.10	9.70	1.60
	$B_2$	9.20	9.92	0.72
	$H_3$	9.00	10.26	1.26
	$H_4$	9.50	10.54	1.04
	$H_5$	9.60	10.79	1.19
	$T_1$	7.77	8.55	0.78
	$T_2$	8.14	10.09	1.95
	$T_3$	9.20	10.09	0.89
	$T_4$	9.57	10.08	0.51

Consiguientemente, se compararon las posiciones iniciales y finales para cada galio analizado en los sitios de alta simetría y se encontró que el galio tiende alejarse del

sistema; lo cual confirma la baja o nula interacción de éstos con el sistema de carbono. Por ende, nos sugiere el uso de galio con herramientas como el FIB para buscar inducir defectos tipo vacancias en las estructuras iniciales que permitan su posterior coalescencia entre capas, esperándose poca interacción final de los átomos de galio como remanentes en las estructuras finales.

## 8 Conclusiones

En el presente trabajo, se utilizaron los cálculos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad para realizar un análisis de la estabilidad estructural de vías de interconexión covalentes con la finalidad de encontrar rutas para activar un mayor número de capas de los MWCNTs que favorezcan la contribución al transporte eléctrico. Se indujeron deformaciones mediante la generación de defectos tipo vacancia en un DWCNT de radio muy grande modelado por una bicapa de grafeno. Se encontraron dos deformaciones energéticamente estables que interconectan las capas de grafeno covalentemente; por un lado, el defecto *mezzanine*, formado a partir de la generación de 6 vacancias en una blgAA; asimismo, el defecto *rampa*, que se indujo ante la generación de 3 vacancias en cada capa de grafeno que forma a la blgAB. Se obtuvieron energías de formación por vacancia de 3.57 eV y 3.29 eV, respectivamente, utilizando el funcional vdw-DF2; cuyas energías, se encuentran en concordancia con estudios previamente realizados en estructuras similares [Vuong et al., 2017, Trevethan et al., 2013]. También, se realizó un análisis de las energías de formación por átomo a condiciones ricas y pobres de carbono; los resultados mostraron una tendencia a que las estructuras con 6 vacancias que formaron interconexiones covalentes son energéticamente más estables en el límite pobre de carbono que aquellas estructuras con un menor número de vacancias (5, 4, 3 y 2 vacancias).

Para finalizar, se estudió la plausibilidad de encontrar remanentes de galio en las estructuras *mezzanine* y *rampa* debido a que experimentalmente las vacancias son

típicamente generadas por el bombardeo de iones de galio; para esto, se compararon las posiciones iniciales y finales en el eje  $z$  de un átomo de galio colocado en sitios de alta simetría de las estructuras. De manera general, se encontró que el galio tiende a alejarse de la estructura, por lo que se confirma la baja o nula interacción de éste con las estructuras de carbono.

# Bibliografía

- [Birowska et al., 2011] Birowska, M., Milowska, K., and Majewski, J. (2011). Van der waals density functionals for graphene layers and graphite. *Acta Phys. Pol. A*, 120(5):845–848.
- [Bourlon et al., 2004] Bourlon, B., Miko, C., Forro, L., Glatli, D., and Bachtold, A. (2004). Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 93(17):176806.
- [Brar et al., 2007] Brar, V. W., Zhang, Y., Yayon, Y., Ohta, T., McChesney, J. L., Bostwick, A., Rotenberg, E., Horn, K., and Crommie, M. F. (2007). Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on sic. *Applied Physics Letters*, 91(12):122102.
- [Castillo, 2019] Castillo, J. S. (2019). Obtención, modificación química y caracterización de papeles basados en nanotubos de carbono. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de maestría.
- [Falvo et al., 1997] Falvo, M. R., Clary, G. J., Taylor, R. M., Chi, V., Brooks, F. P., Washburn, S., and Superfine, R. (1997). Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, 389:582–584.
- [Giannozzi et al., 2009] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., et al.



- (2009). Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502.
- [Gomez-Mancilla, 2015] Gomez-Mancilla, J. C. (2015). Fabricación de nanodispositivos electrónicos sobre un nanotubo de carbono asistido por el SEM/FIB y su caracterización eléctrica. CISESE. Tesis de maestría.
- [Gray et al., 2009] Gray, D., McCaughan, A., and Mookerji, B. (2009). Crystal structure of graphite, graphene and silicon. *Physics for Solid State Applications*, 6:730.
- [Hamann et al., 1979] Hamann, D., Schlüter, M., and Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494.
- [Hernández et al., 1998] Hernández, E., Goze, C., Bernier, P., and Rubio, A. (1998). Elastic properties of c and bxcynycomposite nanotubes. *Physical Review Letters*, 80:4502–4505.
- [Hohenberg and Kohn, 1964] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864.
- [Iijima, 1991] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58.
- [Jódar, 2007] Jódar, E. (2007). Transporte electrónico en nanoestructuras de carbono. Universidad Politécnica de Cartagena. Tesis doctoral.
- [Kresse and Hafner, 1994] Kresse, G. and Hafner, J. (1994). Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(40):8245.
- [Kroto et al., 1985] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042):162–163.

- [Lauffer et al., 2008] Lauffer, P., Emtsev, K., Graupner, R., Seyller, T., Ley, L., Reshanov, S., and Weber, H. (2008). Atomic and electronic structure of few-layer graphene on sic (0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Physical Review B*, 77(15):155426.
- [Lee et al., 2010] Lee, K., Murray, É. D., Kong, L., Lundqvist, B. I., and Langreth, D. C. (2010). Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B*, 82(8):081101.
- [Li et al., 2005] Li, H., Lu, W., Li, J., Bai, X., and Gu, C. (2005). Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes. *Physical review letters*, 95(8):086601.
- [Lieber, 2001] Lieber, C. M. (2001). The incredible shrinking circuit. *Scientific American*, 285(3):58–64.
- [Martínez, 2018] Martínez, L. (2018). Nanotubos de carbono. Asociación Nacional de Estudiantes Universitarios de Ciencias Físicas. Recuperado de: <https://nusgrem.es/nanotubos-de-carbono/>.
- [Meinguer, 2018] Meinguer, J. (2018). La comunicación de la nanotecnología del carbono a través del análisis crítico de textos informales en la educación química preuniversitaria. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 12.
- [Metenier et al., 2000] Metenier, K., Bonnamy, S., Béguin, F., Journetb, C., Bernier, P., de La Chapelle, M. L., Chauvet, O., and Lefrant, S. (2000). Coalescence of single-walled carbon nanotubes and formation of multi-walled carbon nanotubes under high-temperature treatments. *Science*, 288:1226–1229.
- [Monkhorst and Pack, 1976] Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188.

- [Ngô and Voorde, 2014] Ngô, C. and Voorde, M. V. D. (2014). *Nanotechnology in a Nutshell From Simple to Complex Systems*. Springer.
- [Novoselov et al., 2004] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D.-e., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669.
- [Noyce and Hoff, 1981] Noyce, R. and Hoff, M. (1981). A history of microprocessor development at intel. *IEEE Micro*, 1(01):8–21.
- [Oberlin et al., 1976] Oberlin, A., Endo, M., and Koyama, T. (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of crystal growth*, 32(3):335–349.
- [Odom et al., 1998] Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P., and Lieber, C. M. (1998). Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391:62–64.
- [Pack and Monkhorst, 1977] Pack, J. D. and Monkhorst, H. J. (1977). "special points for brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 16(4):1748.
- [Perdew et al., 1996a] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996a). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865.
- [Perdew et al., 1996b] Perdew, J. P., Burke, K., and Wang, Y. (1996b). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical review B*, 54(23):16533.
- [Perdew et al., 2008] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13):136406.

- [Perdew and Wang, 1992] Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23):13244.
- [Perdew and Zunger, 1981] Perdew, J. P. and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048.
- [Romo-Herrera et al., 2007] Romo-Herrera, J., Terrones, M., Terrones, H., Dag, S., and Meunier, V. (2007). Covalent 2d and 3d networks from 1d nanostructures: designing new materials. *Nano letters*, 7(3):570–576.
- [Romo-Herrera et al., 2008] Romo-Herrera, J. M., Terrones, M., Terrones, H., and Meunier, V. (2008). Guiding electrical current in nanotube circuits using structural defects: a step forward in nanoelectronics. *ACS nano*, 2(12):2585–2591.
- [Steckel and Sholl, 2009] Steckel, J. A. and Sholl, D. (2009). *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken.
- [Treacy et al., 1996] Treacy, M. M., Ebbesen, T. W., and Gibson, J. M. (1996). Exceptionally high young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381:678–680.
- [Trevethan et al., 2013] Trevethan, T., Dyulgerova, P., Latham, C., Heggie, M., Seabourne, C., Scott, A., Briddon, P., and Rayson, M. (2013). Extended interplanar linking in graphite formed from vacancy aggregates. *Physical Review Letters*, 111(9):095501.
- [Valle et al., 2005] Valle, M. D., Tejedor, C., and Cuniberti, G. (2005). Defective transport properties of three-terminal carbon nanotube junctions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71:125306.

- [Vanderbilt, 1990] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11):7892.
- [Volkert and Minor, 2007] Volkert, C. A. and Minor, A. M. (2007). Focused ion beam microscopy and micromachining. *MRS bulletin*, 32(5):389–399.
- [Vuong et al., 2017] Vuong, A., Trevethan, T., Latham, C., Ewels, C., Erbahar, D., Briddon, P., Rayson, M., and Heggie, M. (2017). Interlayer vacancy defects in a-stacked bilayer graphene: density functional theory predictions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(15):155304.
- [Wirth, 2009] Wirth, R. (2009). Focused ion beam (fib) combined with sem and tem: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*, 261(3-4):217–229.
- [Wong et al., 1997] Wong, E. W., Sheehan, P. E., and Lieber, C. M. (1997). Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277:1971–1975.
- [Yakobson et al., 1996] Yakobson, B. I., Brabec, C. J., and Bernholc, J. (1996). Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response. *Physical Review Letters*, 76:2511–2514.
- [Zhao and Spain, 1989] Zhao, Y. X. and Spain, I. L. (1989). X-ray diffraction data for graphite to 20 gpa. *Physical Review B*, 40(2):993.