

Capes primes, transparents i flexibles de
nanotubs de carboni: impedància elèctrica
i xarxes aleatòries

Jordi Pérez Puigdemont

©4 de juny de 2010

Agraïments

He de donar les gràcies, no una vegada com estic fent ara sinó moltes més, als meus pares. Sense el seu suport no hagués arribat fins aquí. Sense la llibertat que m'han deixat per decidir el què i el com no hagués après mai a saber-me espavilar per mi mateix, encara que de vegades no ho sembli massa. Sense el seu suport i el lliure albir que m'han atorgat no hagués fet aquesta feina, de ben segur que no, però si no s'haguessin fet *tant pesats* en certs moments us puc assegurar que ben poca cosa hauria fet.

Sense la guia, els consells i la llibertat per seguir les pròpies idees, idees que semblaven no duu enlloc, que m'ha donat la meva tutora, na Núria, aquest treball no hauria passat de ser unes quantes mesures de conductivitat.

A en Bernat, l'Aida i en Jordi també els he d'agrair que m'aguantessin converses i discussions sobre els problemes que m'anaven sorgint al llarg d'aquest treball. Sapiguen que que vaig fruit amb elles i em van ajudar d'una manera que ni vosaltres ni jo podia pensar. I per aguantar la meva passió pels locals d'esbarjo poc freqüentats per la gent de la nostra edat. I a l'Aida i en Jordi, també, per les bones estones a Comarruga i fer-me conèixer gent molt interessant que m'han ajudat d'una manera que tampoc em podia imaginar, gràcies Sílvia i Carmina.

I would like to thanks Siegmar, Hyejin, Viera and all the troupe at MPI. They made me feel like at home in the cold Stuttgart. But also they give me the freedom to explore by myself. I owe you one, guys!

I per acabar no em puc oblidar dels meus amics, que són bona gent, encara de vegades les velletes s'apartin quan els veuen pel carrer. Sense vosaltres recordant-me que això s'havia d'acabar algun dia segur que encara hi seria. Us anomenaria un per un però em fa massa por deixar-me'n algun, a més és tard i ja tinc ganes de plegar.

Casi m'oblido de l'Ateneu Barcelonès. No sé si ha contribuït, o no, a que aquest treball s'allargués més del que tocava. Però deambular pel mateix lloc on en Josep Pla va prendre la fresca, beure cafè, estudiar, conversar, llegir i escriure; crec que es mereix el benefici del dubte.

“És molt més difícil descriure que opinar. Infinitament més. A la vista de la qual cosa, tothom opina.”

Josep Pla

“[...] *Nestas impressões sem nexo, nem desejo de nexo, narro indiferentemente a minha autobiografia sem factos, a minha história sem vida. São as minhas Confissões, e, se nelas nada digo, é que nada tenho que dizer.*”

Fernando Pessoa, Livro do Desassossego, frag. 12

Índex

1	Introducció	3
2	Nanotubs de carboni	7
2.1	Què és un nanotub de carboni?	8
2.1.1	Què és el Grafè?	8
2.1.2	Estructura d'un nanotub de carboni	9
2.2	Propietats dels nanotubs de carboni	12
2.2.1	Propietats electròniques	12
2.2.2	Propietats òptiques	15
2.2.3	Propietats mecàniques	18
2.3	Producció de nanotubs de carboni	19
2.3.1	Descàrrega per arc	19
2.3.2	Ablació làser	20
2.3.3	Deposició química en fase de vapor	21
2.4	Aplicacions dels nanotubs de carboni	21
2.4.1	Aplicacions electròniques	22
2.4.2	Aplicacions mecàniques	23
2.4.3	Aplicacions biològiques o químiques	24
3	Preparació de les capes primes de nanotubs de carboni	25
3.1	Metodologia emprada per a produir les mostres	25
3.1.1	Materials emprats	25
3.1.2	Metodologia emprada	26

3.1.3	Altres mètodes per a produir xarxes aleatòries de nanotubs . . .	28
3.2	Caracterització de les mostres	31
4	Mesures d'impedància	35
4.1	Configuració experimental	35
4.1.1	Mostres	35
4.1.2	Aparells de mesura	36
4.2	Resultats	36
4.2.1	Anàlisi de les dades	39
5	Xarxes aleatòries i complexitat	47
5.1	<i>Nanomikado</i>	47
5.1.1	Paràmetres d'entrada per a la simulació	48
5.1.2	Resultats de la simulació	49
5.2	Transport en alterna dintre d'un <i>nanomikado</i>	56
5.2.1	Nombre de nodes travessat per un electró	58
5.2.2	Complexitat, resistència i freqüència de tall	61
6	Conclusions	67
	Appendices	69
A	Aparell matemàtic	69
B	Implementació del <i>Nanomikado</i>	71
C	Articles publicats	81
	Index	91

Índex de figures

2.1	Estructura del grafè. Els punts negres representen els àtoms de carboni. Els vectors de l'estructura \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 hi són representats, així com la cel·la elemental. A part, hi ha representats tots els elements que permeten definir els nanotubs de carboni a la secció 2.1.2. El vector quiral $\mathbf{c} = 8\mathbf{a}_1 + 4\mathbf{a}_2$ del tub (8,4). Els cercles indiquen els <i>lattice points</i> , el primer i l'últim, un cop enrotllat el grafè, coincidiran. Perpendicular a \mathbf{c} hi ha representat l'eix del tub z , el mínim període de translació està determinat per vector $\mathbf{a} = -4\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2$. Els vectors \mathbf{c} i \mathbf{a} formen un rectangle que un cop format el tub serà la cel·la elemental del nanotub. A més a més hi ha ressaltats els vectors de quiralitat pels nanotubs de <i>zig-zag</i> i d' <i>armchair</i>	8
2.2	Dreta: Dispersió de l'energia pels electrons $E_G(\mathbf{k})$ en el grafè. Esquerra: detall de la dispersió electrònica al voltant dels punts de Dirac. Degut a que, en aquests punts, no existeix cap banda d'energia prohibida podem dir que el grafè és un conductor.	9
2.3	Tres exemples de diferents tipologies de nanotubs de carboni amb la seva cel·la unitat ressaltada. El tub de l'esquerra és un tub en <i>zig-zag</i> . El del centre és un tub en <i>armchair</i> . I el de la dreta és un tub quiral.	11
2.4	Primera zona de Brillouin del grafè amb els punts d'alta simetria Γ , K i M representats. També podem veure els <i>lattice vectors</i> recíprocs k_1 i k_2	12
2.5	Dispersió electrònica $E_{NT}(\mathbf{k})$ a l'esquerra, i densitat d'estats $n_{NY}(E)$, a la dreta, per a diferents tipus de nanotubs. (a) Nanotub <i>armchair</i> metàl·lic (7,7). (b) Nanotub <i>zig-zag</i> metàl·lic (9,0). (c) Nanotub <i>zig-zag</i> semiconductor (13,0). (d) Nanotub <i>zig-zag</i> semiconductor; cal notar que el <i>gap</i> d'aquest és molt menor que el de (c), aquest fet està relacionat amb el diàmetre dels tubs tal com veurem més endavant. (e) Nanotub quiral metàl·lic (5,2). I (f) nanotub quiral semiconductor (6,4). Els càlculs s'han dut a terme amb el programa CNTbands [1] .	14

- 2.6 Gràfica de Kataura on és representa la magnitud de les transicions energètiques permeses en funció del diàmetre dels nanotubs, es fa patent la dependència inversament proporcional amb el diàmetre dels tubs expressada a l'equació 2.10. Cada una de les branques de la gràfica corresponen a cada una de les transicions. Els símbols negres corresponen als nanotubs semiconductors i els vermell als metàl·lics. Imatge presa de la pàgina web del Dr. Shigeo Maruyama <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~shigeo/> 17
- 2.7 Mapa de fotoluminescència per diferents tipus de nanotubs de carboni semiconductors. Imatge presa de <http://wikipedia.org/> 17
- 2.8 Espectre Raman de nanotubs de carboni. En ell s'hi pot veure les diferents bandes o modes. En la figura és pot apreciar el desdoblament del mode G en G^+ i G^- fruit de les vibracions dels àtoms de carboni de forma tangent a la superfície del tub en la direcció longitudinal del tub o perpendicular a aquesta última. Imatge presa de <http://wikipedia.org/> 18
- 2.9 Muntatge experimental per a produir nanotubs de carboni per descarrega per arc. Imatge presa de <http://www.mrsec.wisc.edu/> 19
- 2.10 Dispositiu experimental emprat per a produir nanotubs de carboni mitjançant *laser ablation*. Imatge presa de B. I. Yakobson and R.E. Smalley, American Scientist 85, 324 (1997) 20
- 2.11 (a) Muntatge experimental per a produir nanotubs de carboni mitjançant CVD. Imatge presa de <http://www.fy.chalmers.se/>.
(b) Bosc de nanotubs de carboni produït seguint un patró definit al catalitzador. Imatge presa de <http://www.products.cvdequipment.com/>. 21
- 3.1 Selecció de diferents mostres produïdes per nosaltres. Es pot observar la gradació en la densitat de nanotubs de carboni per a les diferents capes primes. Les més clares, la de la cantonada esquerra superior sembla inexistent, seràn les més resistives. Mentre que les més fosques, amb més densitat de nanotubs, seran les que oferiran una menor resistència elèctrica. Les parts retallades és d'on hem extret les mostres per a les mesures d'impedància i absorció òptiques. 27
- 3.2 Detall de diferents mostres on es pot apreciar la transparència d'aquestes. (a) En primer pla veiem la capa prima més densa. Tot i així segueix sent prou transparent com per permetre llegir sense cap problema el text que hi ha a sota. (b) Dues capes amb densitat intermitja de nanotubs de carboni les quals són, tal com es pot veure, molt transparents. 28

3.3	Esquema del proces a seguir per a produir capes primes mitjançant <i>dip coating</i> a partir de qualsevol solució. Imatge presa de http://wikimedia.org .	29
3.4	Esquema del proces a seguir per a produir capes primes mitjançant <i>dip coating</i> a partir de qualsevol solució. Imatge presa de http://wikimedia.org	30
3.5	Esquema del proces a seguir per a produir capes primes mitjançant <i>dip coating</i> a partir de qualsevol solució. Imatge presa de [2]	31
3.6	(a), (b) i (c) imatges de SEM de tres mostres diferents de capes primes de nanotubs de carboni. Les imatges grans la barra d'escala indica $2 \mu\text{m}$, mentre que a les imatges petites, la barra d'escala indica 200 nm. (a) corespon a la mostra número 1, la més clara de totes. (b) correspon a la mostra número 6, d'una densitat inter-mitja. I (c) correspon a la mostra número 10, una de les més denses.	32
3.7	Resistència de quadre R_{\square} en funció de l'absorció òptica en el color verd ($\lambda = 550 \text{ nm}$) per a les diferents capes primes produïdes i les mostres de diferent longitud. Es possible apreciar petites desviacions en la resistència de quadre per a les mostres d'igual densitat, però diferent longitud; això és fruit de la no homogeneïtat perfecta de les capes primes de nanotubs.	33
4.1	(a) Esquema del muntatge experimental utilitzat per a realitzar les mesures d'impedància de les capes primes de nanotubs de carboni. El muntatge està pensat per mesurar les característiques elèctriques amb dos contactes i un pla de massa sota les mostres. (b) Detall del porta-mostres on es poden veure les puntes usades per a realitzar el contacte elèctric amb la mostra.	36
4.2	(a), (b) i (c) Part real de la impedància ($R(f)$), part imaginària de la impedància ($X(f)$) i Mòdul de la impedància, ($ Z(f) $) respectivament d'algunes mostres de diferent mida i amb diferent densitat de nanotubs de carboni. Es pot apreciar que el comportament de les tres magnituds és el mateix per a totes les mostres però mostrant diferents característiques concretes com la resistència en contínua, la freqüència de tall f_0 , la del màxim imaginari f_{max} o el valor màxim de la reactància. (d) Diagrama de Nyquist de la impedància de totes les mostres per a la resistència i reactància de quadre.	37

- 4.3 Diagrames de Nyquist per a tres mostres de igual densitat de nanotubs de carboni però diferent mida. Les equacions que descriuen la part real i imaginària de la impedància també hi són representades. Així pot ésser observat que les equacions proposades s'ajusten a les dades experimentals. 39
- 4.4 Conductivitat en alterna per a un conductor iònic típic (a) i (c); i per a un conductor electrònic (b) i (d). Els diferents sòlids amorfs són: (a) vidre 50LiF-30KF-20Al(PO₃)₃ publicat per Kulkarni, Lunkenheimer, and Loidl, 1998. (b) Poly(methylthiophene) publicat per Rehwald, Kiess, and Binggeli, 1987. (c) 0.4Ca(NO₃)₂-0.6KNO₃ publicat per Howell *et al.*, 1974. I (d) una capa prima amorfa de germani publicat per Long and Balkan, 1980. 40
- 4.5 (a) Freqüència de tall f_0 per a la part real de la impedància de quadre, (b) freqüència de tall f_0 pel mòdul de la impedància de quadre i (c) freqüència del màxim de la part imaginària de la impedància de quadre en funció de la resistència de quadre R_{\square} en continua. En les tres gràfiques es pot veure la dependència, descrita a la literatura, de les característiques freqüencials amb R_{\square} , que està relacionada, de forma inversa, amb la densitat de nanotubs de carboni. Però també veiem que la longitud de les mostres juga un paper determinant en les freqüències observades, per a cada longitud les dades formen una recta diferenciada de la resta. 41
- 4.6 (a) Freqüència de tall f_0 per a la part real de la impedància de quadre, (b) freqüència de tall f_0 pel mòdul de la impedància de quadre i (c) freqüència del màxim de la part imaginària de la impedància de quadre en funció de l'absorció òptica a $\lambda = 550$ nm. En les tres gràfiques es pot veure la dependència, descrita a la literatura, de les característiques freqüencials amb l'absorció òptica, que està relacionada, de forma directa, amb la densitat de nanotubs de carboni. Tot i que les dades formen un núvol de punts, més que unes rectes, les línies de tendència ajustades per als resultats de cada longitud de mostra suggereixen la mateixa dependència amb la geometria de les mostres que la trobada a la figura 4.5. 42

4.7	Relació entre les característiques freqüencials (f_0 i f_{\max}) per a mostres amb la mateixa densitat de nanotubs en funció de l'absorció òptica d'aquestes i la relació de longituds de les mostres. (a) Relacions estudiades per a la freqüència de tall de la part real de $Z(f)$. (b) Relacions estudiades per a la freqüència del màxim de la part imaginària de $Z(f)$. (c) Relacions estudiades per a la freqüència de tall pel mòdul de $Z(f)$	44
5.1	Xarxa de tubs isotròpica generada amb una densitat de tubs per unitat de superfície $\rho = 0.75$, una mida de xarxa $L_S = 30$ i una longitud de tub $L_T = 5$. El que considerarem els contactes hi són indicats per mitjà dels dos segments verticals a banda i banda de la figura	48
5.2	Estimació de la densitat de probabilitat mitjançant l'histograma, línia esglaonada, i la seva aproximació, línia recta, mitjançant la funció de densitat de probabilitat exponencial, per a diferents xarxes aleatòries. La mida de les xarxes L_S és igual a 100, mentre que la resta de paràmetres d'entrada estan indicats a la figura.	50
5.3	Valor del paràmetre λ estimat mitjançant la mitjana, $\lambda = 1/E(d_n)$, de la distància entre nodes per a diferents configuracions d'entrada variades sistemàticament.	51
5.4	Estimació del la densitat discreta de probabilitat del nombre de nodes per tubs per a diferents realitzacions del <i>nanomikado</i> (línia esglaonada) i la distribució de Poisson que s'ajusta a les dades (línia sòlida). Totes les diferents xarxes tenen una mida $L_S = 100$. Es força evident que per algunes realitzacions, $L_T = 10$ i $\rho = 1$, la distribució de Poisson no descriu estrictament les dades fruit de les limitacions de la simulació i de l'efecte de vores.	52
5.5	Estadística del nombre de nodes per tub N_n per a una xarxa generada en un quadrat de costat $L_S = 100$ amb una longitud del tubs $L_T = 9.0526$ i una densitat de tubs per unitat d'àrea $\rho = 1$. L'efecte de vores es fa palès ja que podem identificar una segona distribució probabilitat per a N_n , igualment seguint una estadística de Poisson, fruit de la caiguda de densitat de tubs en els extrems de la xarxa.	53
5.6	Estudi sistemàtic del nombre d'elements conductors que formen el camí que n'implica menor nombre. A sobre hi ha superposada la frontera de percolació calculada mitjançant els mètodes descrits mitjançant les equacions 5.2, 5.3 i 5.4.	56

- 5.7 Possibles camins que pot seguir un electró quan travessa un node de la xarxa. Depenent del camí seguit, la resistència que trobarà aquest electró, serà diferent: $R_{A \rightarrow B} \ll R_{A \rightarrow D}$ 57
- 5.8 Nombre mitjà de nodes creuats per un electró, $\langle N_n \rangle$, i la probabilitat de creuar zero nodes, $P\{N_n = 0\}$, per a xarxes amb diferents valors del paràmetres λ , $\mu = 1 \text{ m}^2/\text{sV}$ i $E_0 = 25 \text{ V/m}$. Es pot observar que per a les freqüències on $\langle N_n \rangle < 1$ la probabilitat $P\{N_n = 0\} \gg 0$ tal com caldria esperar. 60
- 5.9 Hipòtesi pel comportament de la complexitat de les xarxes, ($\mathcal{C} = l_c/L_S$), en funció de la densitat de nanotubs per unitat d'àrea i de la longitud dels tubs. La funció superior correspon a la xarxa formada per tubs de menor longitud que la de sota. 62
- 5.10 Nombre mitjà de tubs que formen el camí que uneix ambdós contactes implicant el mínim nombre d'elements conductors $\langle N_T \rangle$, per a diferents paràmetres d'entrada de la xarxa, estimat mitjançant les nostres simulacions. Les barres indiquen la dispersió dels valors trobats. . . . 63
- 5.11 Relació entre la complexitat, estimada mitjançant $\mathcal{C} \propto 1/L_S f_0$, i la resistència de quadre (R_{\square}) i l'absorció òptica a 550 nm. Cal notar que en recórrer a la complexitat desapareix qualsevol dependència amb la longitud de les mostres 64

Índex de taules

- 4.1 Mitjana de les relacions entre les freqüències estudiades per a mostres de la mateixa densitat però diferent longitud: $f_{\text{Curta}}/f_{\text{Llarga}}$. S'hi pot apreciar que al doblar la longitud les freqüències es veuen reduïdes per un factor 2. Igualment al augmentar la longitud de les xarxes per 4 les freqüències es veuen reduïdes per un factor 4 aproximadament. . 43

Capítol 1

Introducció

Des del seu descobriment, el 1991 per Iijima [3], els nanotubs de carboni han sigut, i són, un dels materials cridats a revolucionar la ciència, la indústria, l'electrònica i, en definitiva, les nostres vides. Però, d'aquí poc, el 2011, ja farà 20 anys que són l'eterna promesa sense que encara existeixi en el mercat cap aplicació comercial realment revolucionària, a pesar de la intensa investigació de la que han estat objectiu i de la extensa literatura dedicada a ells. És més, últimament sembla que el grafè, la matèria prima amb que estan fets dels nanotubs de carboni, està més de moda i sembla que aconseguirà desbancar als nanotubs com a material del futur. Però quins motius poden explicar aquesta desconexió entre les expectatives i els resultats? Val a dir que no es degut a un únic fet, sinó que és fruit d'un seguit de circumstàncies, algunes inherents als propis nanotubs i d'altres a la perspectiva des de la que s'aborden les possibles aplicacions dels nanotubs de carboni.

Un dels principals problemes amb que ens trobem quan treballem amb nanotubs de carboni és l'actual impossibilitat de seleccionar, a priori, el tipus de nanotub de carboni que es desitja produir. Tal com veurem en el capítol 2, les característiques intrínseques dels nanotubs depenen del seu diàmetre. Per desgràcia, a dia d'avui només, en el millor dels casos, pot ser seleccionat a posteriori mitjançant tècniques lentes, costoses, difícilment integrables en els actuals sistemes de producció industrials i amb un *throughput* de nanotubs del tipus escollit molt baix. L'altre dels problemes és la dificultat d'obtenir nanotubs isolats allà on desitgem i col·locats de la forma desitjada. Així doncs, podem dir que per aprofitar tot el potencial dels nanotubs de carboni hem d'aconseguir triar i col·locar-los allà on volem, i aconseguir fer-ho alhora, cosa que encara no sabem com fer. Llavors ens hem de resignar a no poder usar els nanotubs de carboni ara? Doncs no, no tenim per què fer-ho. No tenim que fer-ho perquè existeixen infinitat d'aplicacions on els nanotubs de carboni no necessiten ser triats pel seu diàmetre, aïllats individualment o col·locats en una posició concreta i precisa.

Una de les maneres d'usar els nanotubs de carboni sense preocupar-nos per la seva tipologia (diàmetre, longitud, nombre de capes) o la seva posició és emprarlos com a elements constitutius d'una xarxa aleatòria. Les propietats de la xarxa aleatòria, o capa prima, seran les propietats promitjades de tots els nanotubs que la constitueixen. Aquest canvi de perspectiva farà més fàcil la producció de les mostres o possibles dispositius, apart d'abaratir, donat el cas, els possibles costos de producció industrial. Un exemple prou clar i clarificador és com les capes primes de carboni poden ser usades com a substitutes de l'ITO¹. L'ITO és un òxid conductor i transparent molt usat actualment en LCDs, TFTs, pantalles de plasma, pantalles tàctils, OLEDs, cèl·lules solars, recobriments antiestàtics i anti-EMI entre molts d'altres. El problema de l'ITO és el seu elevat preu i la seva disponibilitat limitada. En algunes d'aquestes aplicacions, com els recobriments antiestàtics o de protecció contra interferències electromagnètiques, els nanotubs de carboni poden substituir a l'ITO rebaixant-ne el preu i oferint, per exemple, la possibilitat que els recobriments siguin flexibles.

En el paràgraf anterior hem anomenat sense avisar les característiques que analitzarem i discutirem en aquest treball sobre les capes primes de nanotubs de carboni: una metodologia per produir capes primes de nanotubs de carboni senzilla i barata, la conductivitat elèctrica, la transparència òptica i el comportament elèctric en freqüència. En aquest treball ens hem centrat especialment en la impedància elèctrica de les capes primes de nanotubs per varies raons: en primer lloc, per l'escassa literatura científica existent al respecte, i en algunes d'aquestes referències [4], la descripció dels resultats, no acaba de ser del tot convincent. En segon lloc, per la miriada d'aplicacions i usos que es es poden donar a les xarxes de nanotubs de carboni, entre elles, com a substitutes de l'ITO.

En el capítol 2 els nanotubs de carboni d'una sola capa són descrits en detall i les seves propietats enumerades i descrites, així com diferents mètodes de producció d'aquests i les seves possibles aplicacions. Després, en el capítol 3, es descriuen els passos seguits per a obtenir les mostres usades en els nostres experiments. Apart d'altres tècniques de producció de capes primes de nanotubs de carboni. Tot seguit, en el capítol 4, es descriu el muntatge experimental emprat per a realitzar les mesures, així com de la geometria de les mostres i els resultats obtinguts. En aquest capítol s'analitzen les mesures d'impedància obtingudes fent èmfasi en la dependència d'aquesta amb la densitat de nanotubs de les capes primes, com en la geometria de les mostres. Aquest últim paràmetre no ha estat mai considerat en la literatura, i el fet de considerar-lo ens portarà a interessants conclusions que matisen alguns resultats exposats en la exigua literatura dedicada a la impedància de les capes primes de nanotubs de carboni. Per reforçar les conclusions a les que hem arribat al capítol 4, en el capítol 5 portem a terme un seguit de simulacions amb al-

¹Indium tin oxide

gunes premisses simplificadores. Aquestes simulacions ens portaran a reafirmar-nos en les nostres conclusions i a entreveure la raó de la dependència de la impedància amb la densitat de nanotubs de les capes primes. I finalment en el capítol 6 exposem les conclusions a les que hem arribat així com el treball a realitzar en el futur.

Capítol 2

Nanotubs de carboni

Un nanotub de carboni es pot considerar un tub fet amb un sol full de grafè. Aquests nanotubs reben el nom de *single walled carbon nanotube* (SWNT) ja que només tenen una paret. Mentre que si els tubs estan formats per varis cilindres concèntrics reben el nom de *multi-walled carbon nanotube* (MWNT). En la nomenclatura especifiquem que són de carboni ja que existeixen altres nanotubs formats per altres materials, com per exemple el nitrur de bor (BN). D'aquí en endavant sempre que ens referim a un nanotub serà un nanotub de carboni.

Els SWNT produïts mitjançant les tècniques descrites a la secció 2.3 solen tenir uns diàmetres distribuïts segons una estadística gaussiana amb una mitjana $d_0 \approx 1 - 1.5$ nm i amb una longitud de l'ordre de desenes o centenars de micres. Els MWNT, amb una longitud similar, tenen un diàmetre molt més gran, l'interior sol rondar els 5 nm i l'exterior uns 100 nm per a 30 parets [5]. D'igual manera, d'ara en endavant, sempre que ens referim a un nanotub aquest, a menys que indiquem el contrari, serà *single walled*.

En aquest capítol explicarem què són, de què estan fets, quines propietats tenen i com es poden produir els nanotubs de carboni. Per a això, abans de centrar-nos en els propis nanotubs haurem de descriure la matèria bàsica de la que estan compostos els nanotubs: el grafè. A partir d'aquí podrem començar a construir tota la teoria necessària per explicar les propietats dels nanotubs. Després comentarem breument d'alguns mètodes de producció fent èmfasi en la tipologia de tubs produïts i en la seva puresa. Per acabar parlant d'algunes aplicacions on els nanotubs de carboni poden jugar un paper important.

2.1 Què és un nanotub de carboni?

Els nanotubs de carboni són una de les formes al·lotròpiques en que és presenta el carboni, en estat sòlid, a la naturalesa. Les altres formes són el grafit, el diamant i el carboni amorf, tot i que aquest últim no es consideri completament un sòlid. El grafè, una fulla mono atòmica d'àtoms de carboni arranats en forma hexagonal que s'usa per a descriure les propietats dels nanotubs considerant-los una fulla enrotllada d'aquest. El grafè no es considera una forma al·lòtropa del carboni ja que no es troba a la naturalesa i fins ara no s'ha produït en el laboratori.

2.1.1 Què és el Grafè?

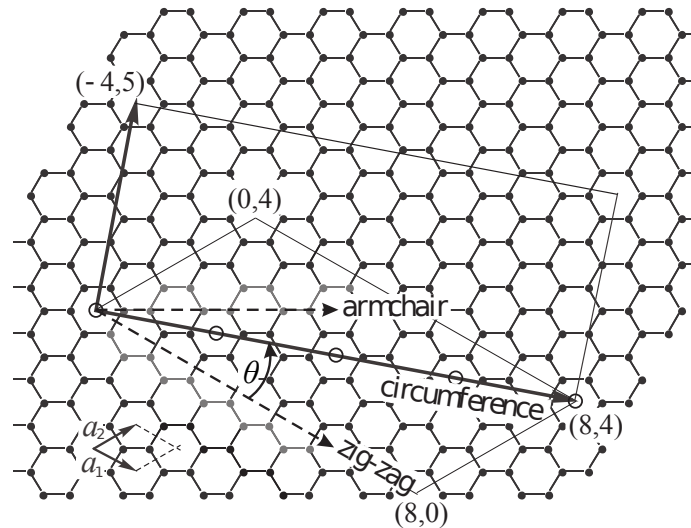


Figura 2.1: Estructura del grafè. Els punts negres representen els àtoms de carboni. Els vectors de l'estructura \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 hi són representats, així com la cel·la elemental. A part, hi ha representats tots els elements que permeten definir els nanotubs de carboni a la secció 2.1.2. El vector quiral $\mathbf{c} = 8\mathbf{a}_1 + 4\mathbf{a}_2$ del tub (8,4). Els cercles indiquen els *lattice points*, el primer i l'últim, un cop enrotllat el grafè, coincidirán. Perpendicular a \mathbf{c} hi ha representat l'eix del tub z , el mínim període de translació està determinat per vector $\mathbf{a} = -4\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2$. Els vectors \mathbf{c} i \mathbf{a} formen un rectangle que un cop format el tub serà la cel·la elemental del nanotub. A més a més hi ha ressaltats els vectors de quiralitat pels nanotubs de *zig-zag* i d'*armchair*.

El grafè, fins ara material teòric, és, com hem dit abans, una fulla monoatòmica d'àtoms de carboni arranats en forma hexagonal, el millor símil per a la forma del grafè seria un rusc d'abelles, tal com es pot veure a la figura 2.1.

Els àtoms de carboni tenen 6 electrons quatre dels quals són de valència. Quan els carbonis formen el grafè tres d'aquests àtoms es troben en orbitals híbrids sp^2 . Aquest orbital sp^2 donen lloc a enllaços σ . Mentre que el quart electró es troba en un orbital p perpendicular al pla del grafè. L'encavalcament d'aquests orbitals dona lloc a enllaços π . Aquests enllaços π , degut a la seva feblesa, permeten que les capes de grafít es puguin separar amb molta facilitat.

Per a descriure el grafè necessitem tan sols dues coses: la cel·la elemental i els *lattice vector* o vectors d'estructura; tot representat a la figura 2.1. La cel·la elemental, de forma romboïdal, està formada per dos àtoms de carboni on la seva distància interatòmica $d_{C-C} \approx 1.4 \text{ \AA}$. Els *lattice vectors* \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 tenen una longitud de 2.461 \AA i l'angle que formen és de 60° . Aquest vector ens servirà, en la següent secció, per a descriure la tipologia dels nanotubs.

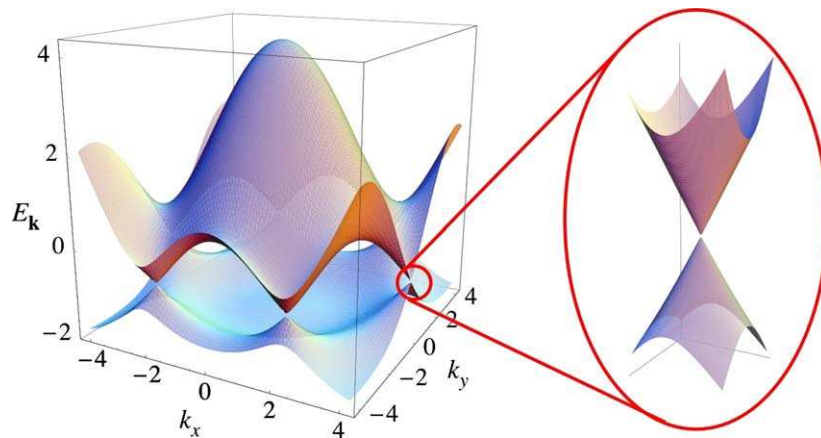


Figura 2.2: Dreta: Dispersió de l'energia pels electrons $E_G(\mathbf{k})$ en el grafè. Esquerra: detall de la dispersió electrònica al voltant dels punts de Dirac. Degut a que, en aquests punts, no existeix cap banda d'energia prohibida podem dir que el grafè és un conductor.

El grafè, degut a la seva configuració atòmica, és un semi-metall o un semiconductor amb una banda d'energia prohibida de 0 eV . Tal com podem veure a la figura 2.2. Això significa que el grafè, a tots els efectes, és un conductor elèctric. Cal recordar la dispersió electrònica del grafè, $E_G(\mathbf{k})$, ja que la dels nanotubs, tal com veurem a la secció 2.2.1, estarà basada en la del grafè.

2.1.2 Estructura d'un nanotub de carboni

Tal com hem dit al principi del capítol els SWNT es poden considerar com un tub creat enrotllant una fulla de grafè. Però existeixen infinites maneres d'enrotllar,

per exemple, un full de paper. Així que hem de trobar una manera d'especificar com està enrotllat el grafè per a formar un nanotub de carboni. Per a aquesta tasca farem servir el vector de quiralitat \mathbf{c} . El vector de quiralitat ens indica en quina direcció enrotllem el grafè. Així doncs un cop enrotllat el grafè \mathbf{c} passarà a ésser la circumferència del tub. Per a definir \mathbf{c} recorrem als *lattice vectors* del grafè, això és evident ja que, per dir-ho de forma planera, el tub ha de tancar bé: $\mathbf{c} = n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2$, on $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$. El vector de quiralitat és el que definirà de manera inequívoca l'estructura dels nanotubs i degut que aquest vector només depèn de dos nombres enters anomenarem als diferents tipus de nanotubs seguint la nomenclatura (n_1, n_2) . La direcció de quiralitat és defineix com l'angle entre \mathbf{a}_1 i \mathbf{c} :

$$\theta = \arccos \left(\frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{a}_1| |\mathbf{c}|} \right) = \arccos \left(\frac{n_1 + n_2/2}{\sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}} \right) \quad (2.1)$$

Aquesta direcció de quiralitat θ podríem definir-la com la rotació de l'estructura del nanotub de carboni al llarg de l'eix axial. Degut a la simetria en l'estructura del grafè per a cada tub amb $0^\circ \geq \theta \geq 30^\circ$ existirà un altre nanotub equivalent amb $30^\circ \geq \theta \geq 60^\circ$ on l'única diferència serà que uns seran dextrogirs i els altres levogirs. Degut a aquest efecte de la simetria del grafè només ens preocuparem dels tubs que compleixin $n_1 \geq n_2 \geq 0$, els dextrogirs. Així doncs podem distingir, a priori, tres tipologies de tubs segons la seva estructura: els nanotubs *zig-zag*, amb $\theta = 0^\circ$ i índexs $(n, 0)$, els tubs *armchair*, amb $\theta = 30^\circ$ i índexs (n, n) , i finalment els nanotubs quirals, amb $0^\circ > \theta > 30^\circ$ i índexs (n_1, n_2) .

Tal com s'observa a la figura 2.1 el vector \mathbf{c} passa per varis *lattice points*, indicats per cercles buits. Això ens permet representar el vector de quiralitat \mathbf{c} en funció d'un altre vector \mathbf{c}' , paral·lel a ell, que anomenarem vector de quiralitat mínim: $\mathbf{c} = n(n_1/n \cdot \mathbf{a}_1 + n_2/n \cdot \mathbf{a}_2) = n \cdot \mathbf{c}'$ on $n = \text{gcd}(n_1, n_2)$.

El diàmetre del nanotub estarà fixat pel seu vector de quiralitat \mathbf{c} . La longitud d'aquest serà el perímetre del tub ja que ell ens indica la direcció perpendicular al eix del tub. Així doncs el diàmetre d del tub serà:

$$d = \frac{|\mathbf{c}|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{N} \quad (2.2)$$

Un altre paràmetre important en l'estructura dels nanotubs de carboni és el període d'estructura \mathbf{a} . \mathbf{a} és el mínim vector perpendicular a \mathbf{c} que, partint del mateix origen, passi per un *lattice point*. Aquest vector és el període de l'estructura del nanotub de carboni al llarg de la direcció axial. La seva expressió és:

$$\mathbf{a} = \frac{2n_2 + n_1}{n\mathcal{R}} \cdot \mathbf{a}_1 + \frac{2n_1 + n_2}{n\mathcal{R}} \cdot \mathbf{a}_2 \quad (2.3)$$

mentre que el període serà:

$$|\mathbf{a}| = \frac{\sqrt{3(n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2)}}{n\mathcal{R}} \quad (2.4)$$

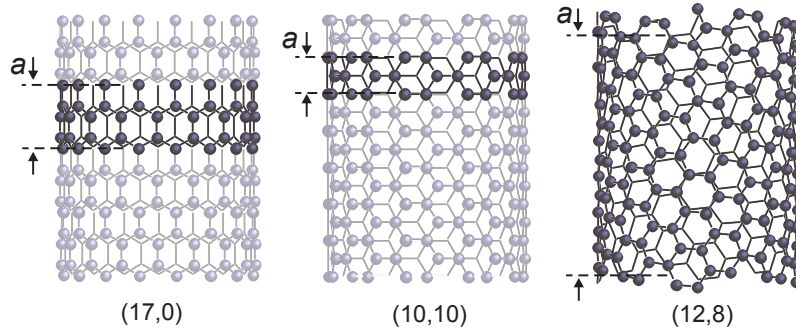


Figura 2.3: Tres exemples de diferents tipologies de nanotubs de carboni amb la seva cel·la unitat ressaltada. El tub de l'esquerra és un tub en *zig-zag*. El del centre és un tub en *armchair*. I el de la dreta és un tub quiral.

on $\mathcal{R} = 3$ si $(n_1 - n_2)/3n \in \mathbb{Z}$ o $\mathcal{R} = 1$ per qualsevol altre cas. A la figura 2.3 hi ha representats tres nanotubs diferents amb el període de translació indicat.

Així, la cel·la unitat del nanotub de carboni és una superfície cilíndrica d'alçada $|veca|$ i diàmetre d . Utilitzant aquestes dues magnituds podem trobar l'àrea de la cel·la unitat del nanotub, $S_t = |\mathbf{c}||\mathbf{a}|$, i coneixent l'àrea de la cel·la unitat del grafè, $S_g = a_0^2\sqrt{3}/2$, podem arribar el nombre de cel·les unitat del grafè formen la cel·la unitat del nanotub:

$$q = S_t/S_g = \frac{2(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2)}{n\mathcal{R}} \quad (2.5)$$

i com que la cel·la unitat del grafè té dos àtoms de carboni el nombre d'àtoms presents en una cel·la unitat del nanotub serà

$$n_c = 2q = \frac{4(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2)}{n\mathcal{R}} \quad (2.6)$$

Fins ara hem definit completament l'estructura d'un SWNT qualsevol a partir de tan sols dos paràmetres: n_1 i n_2 . També podem dir que un nanotub de carboni és una estructura periòdica i de longitud infinita. Això últim només serà cert en el cas teòric, tot i que degut a relació d'aspecte dels tubs reals és una molt bona aproximació.

2.2 Propietats dels nanotubs de carboni

2.2.1 Propietats electròniques

Les propietats electròniques depenen dramàticament de la geometria del tub, es a dir, dels índexs (n_1, n_2) . Per entendre el per què d'aquesta dependència hem de construir la zona de Brillouin per als nanotubs en funció dels índexs del vector de quiralitat. En la figura 2.4 veiem la zona de Brillouin pel grafè. La zona de Brillouin és l'espai recíproc, definit per a una estructura cristal·lina, on cada punt representa un vector d'ona d'una quasi-partícula que pot existir dintre del cristall. En el cas del grafè la primera zona de Brillouin és continua, és a dir, una partícula amb un vector d'ona $\mathbf{k} = k_x \cdot \hat{x} + k_y \cdot \hat{y}$ qualsevol podrà existir. A més a més en la dispersió electrònica, figura 2.2, veiem que les bandes de valència i de conducció es tallen en els punts de simetria K , o de Dirac, de la zona de Brillouin. Això és el que ens indica que el grafè és un material conductor.

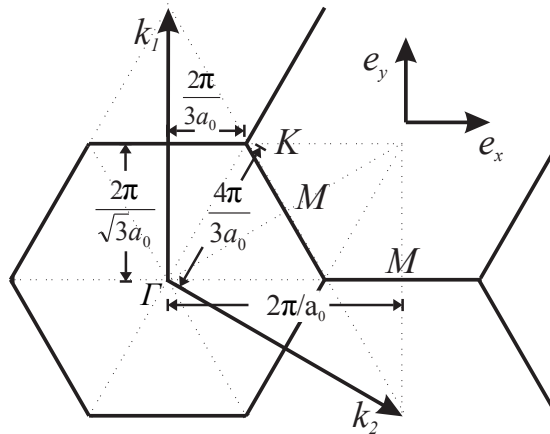


Figura 2.4: Primera zona de Brillouin del grafè amb els punts d'alta simetria Γ , K i M representats. També podem veure els *lattice vectors* recíprocs k_1 i k_2 .

En el cas dels nanotubs de carboni, degut a la seva similitud amb el grafè, podem considerar com a primera aproximació que la dispersió electrònica dels nanotubs, $E_{NT}(\mathbf{k})$, serà la mateixa que la del grafè, això sí, amb certes restriccions en els vectors d'ona que poden existir dintre del nanotub. A causa de la periodicitat del nanotub en la direcció axial, la longitud màxima del vector axial en l'espai recíproc serà $k_z = 2\pi/|\mathbf{a}|$. Degut a que el nanotub el suposem infinit, els vectors d'ona k_z seran continus dintre de l'interval $(-\pi/|\mathbf{a}|, \pi/|\mathbf{a}|]$. Pel que fa a llarg de la circumferència del nanotub, \mathbf{c} , els vectors d'ona k_{\perp} estaran quantificats degut a les condicions de contorn que imposa el fet que la cel·la unitat del nanotub sigui una

superfície cilíndrica:

$$m\lambda = |\mathbf{c}| = \pi d \iff k_{\perp,m} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{|\mathbf{c}|}m = \frac{2}{d}m \quad (2.7)$$

on m és un enter que pren valors entre $-q/2 + 1$ i $q/2$. Aquesta condició és deguda a que el nombre mínim nombre d'àtoms necessaris per a definir una longitud d'on és quatre [5]. Així doncs la primera zona de Brillouin per als nanotubs de carboni consistiran en q línies paral·leles al eix axial z separades per $k_{\perp} = 2/d$ i amb $k_z \in (-\pi/|\mathbf{a}|, \pi/|\mathbf{a}|]$. És molt important fer notar que d , $|\mathbf{a}|$ i q depenen dels índexs (n, m) .

Ara bé, hem d'expressar els vectors d'ona \mathbf{k}_{\perp} i \mathbf{k}_z en funció dels vectors recíprocs del grafè \mathbf{k}_1 i \mathbf{k}_2 per a poder trobar els valors de la dispersió electrònica dels nanotubs a partir de la del grafè. \mathbf{k}_z i \mathbf{k}_{\perp} són trobats a partir de:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{c} &= 2\pi & \mathbf{k}_z \cdot \mathbf{c} &= 0 \\ \mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{a} &= 0 & \mathbf{k}_z \cdot \mathbf{a} &= 2\pi \end{aligned}$$

això ens porta a:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_{\perp} &= \frac{2n_1 + n_2}{qn\mathcal{R}}\mathbf{k}_1 + \frac{2n_2 + n_1}{qn\mathcal{R}}\mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}_z &= -\frac{n_2}{q}\mathbf{k}_1 + \frac{n_1}{q}\mathbf{k}_2 \end{aligned}$$

La dispersió electrònica dels nanotubs de carboni no és res més que la dispersió electrònica del grafè sobre la zona de Brillouin dels nanotubs de carboni, així doncs:

$$E_{NT}(\mathbf{k}) = E_G(\mathbf{k}_z, \mathbf{k}_{\perp}) \quad (2.8)$$

i degut a que la zona de Brillouin del nanotub de carboni és un conjunt de rectes paral·leles a \mathbf{k}_z la dispersió electrònica del nanotub serà un conjunt de q funcions:

$$\{E_{NT}(k_z)\} = \left\{ \dots, E_G\left(k_z \hat{\mathbf{k}}_z, 2i/d\hat{\mathbf{k}}_{\perp}\right), \dots \right\}, \forall i \in (-q/2 + 1, q/2) \quad (2.9)$$

En la figura 2.5 podem veure diversos exemples de com els índexs (n_1, n_2) influeixen en les característiques de la dispersió electrònica dels nanotubs. Apart de la dispersió electrònica, a la dreta de cada gràfica veiem la densitat d'estats per a cada nanotub. La densitat d'estats ens indica el nombre d'estats que poden ésser ocupats per per una partícula amb una energia donada. D'entrada podem veure que alguns tubs seran metàl·lics i d'altres semiconductors. Sí la naturalesa dels tubs hem dit que està governada pels índexs (n_1, n_2) , existeix alguna norma que ens indiqui

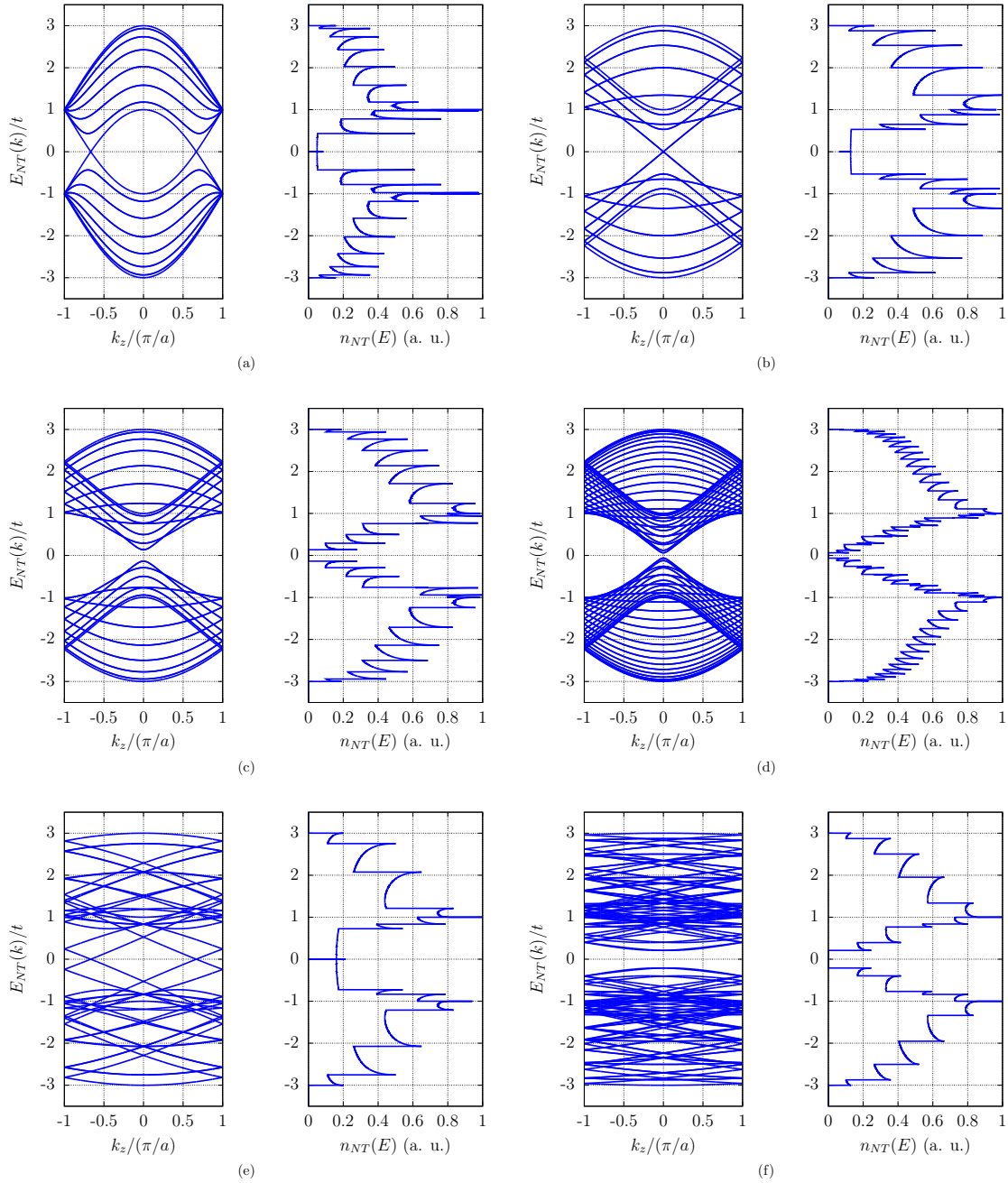


Figura 2.5: Dispersió electrònica $E_{NT}(\mathbf{k})$ a l'esquerra, i densitat d'estats $n_{NT}(E)$, a la dreta, per a diferents tipus de nanotubs. (a) Nanotub *armchair* metàl·lic (7,7). (b) Nanotub *zig-zag* metàl·lic (9,0). (c) Nanotub *zig-zag* semiconductor (13,0). (d) Nanotub *zig-zag* semiconductor; cal notar que el *gap* d'aquest és molt menor que el de (c), aquest fet està relacionat amb el diàmetre dels tubs tal com veurem més endavant. (e) Nanotub quiral metàl·lic (5,2). I (f) nanotub quiral semiconductor (6,4). Els càlculs s'han dut a terme amb el programa CNTbands [1]

si un parell d'índexs donaran lloc a un nanotub metàl·lic o semiconductor? Sí, i és molt senzilla. Sí $n_1 - n_2$ és múltiple de 3 el nanotub serà metàl·lic, altrament serà semiconductor. D'això podem deduir un parell de conclusions. En primer lloc, que un terç de tots els possibles nanotubs seran metàl·lics. I en segon, lloc que els nanotubs *armchair* seran sempre metàl·lics ja que $n_1 - n_2 = n - n = 0$. El que ens indica aquesta regla és si alguna de les línies que formen la zona de Brillouin del nanotub creua el punt K del grafè, on les bandes de conducció i valència del grafè es creuen.

Pel que fa la densitat d'estats dels nanotubs de carboni veiem que no és una funció suau. Té unes singularitats anomenades de Van Hove. Aquestes singularitats són degudes a la quasi-unidimensionalitat dels nanotubs de carboni.

Observant la banda d'energia prohibida que apareix en la densitat d'estats per als tubs semiconductors, per exemple en les figures 2.5c o 2.5d, es pot observar que la mida d'aquesta, ΔE_{NT} , varia amb el diàmetre del tub concretament segons l'equació:

$$\Delta E_{NT} = \frac{d_{C-C}|t|}{d} \quad (2.10)$$

on $d_{C-C} = 1.4$ és la distància entre els àtoms de carboni en el grafè, $|t|$ és un paràmetre a escollir per al grafè i d és el diàmetre del nanotub. Aquesta dependència es pot generalitzar a la mida de les transicions òptiques per a tots els nanotubs tal com veurem a la següent secció.

Totes les equacions i afirmacions fetes sobre les propietats electròniques dels nanotubs de carboni poden ser comprovades a [5].

2.2.2 Propietats òptiques

Les propietats òptiques dels nanotubs de carboni estan determinades per les bandes d'energia d'aquest ja que entre elles és on ocorren les transicions energètiques que donaran lloc a les diferents absorcions òptiques. Apart de l'absorció òptica veurem que els nanotubs mostren una fotoluminescència i unes ressonàncies de Raman concretes per a cada tipus de nanotub.

Les transicions òptiques en els nanotubs de carboni tenen lloc entre les singularitats de Van Hove que hem introduït en la secció anterior. No totes les transicions entre les singularitats de Van Hove estan permeses. Si enumerem les singularitats, tal com es sol fer normalment, de dintre cap a fora de manera que la primera singularitat per a la banda de valència és v_1 i per a la de conducció c_1 , i així successivament: v_2 i c_2 , v_3 i c_3 ... Les úniques transicions permeses són les que tenen lloc entre singularitats, o bandes d'energia, amb el mateix índex. Les transicions s'anomenen normalment com M_{ii} per als tubs metàl·lics, S_{ii} per als semiconductors

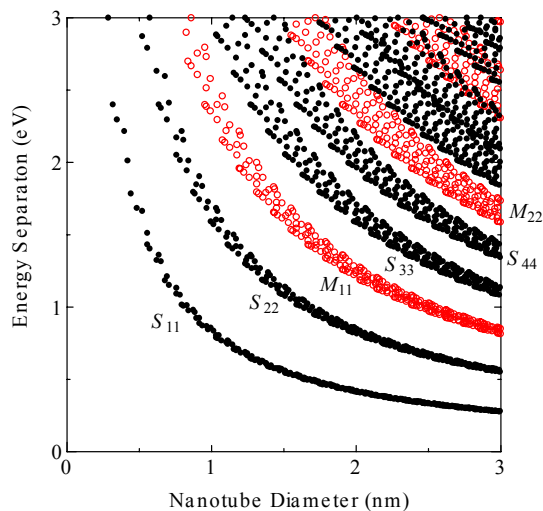


Figura 2.6: Gràfica de Kataura on és representada la magnitud de les transicions energètiques permeses en funció del diàmetre dels nanotubs, es fa patent la dependència inversament proporcional amb el diàmetre dels tubs expressada a l'equació 2.10. Cada una de les branques de la gràfica corresponen a cada una de les transicions. Els símbols negres corresponen als nanotubs semiconductors i els vermells als metàl·lics. Imatge presa de la pàgina web del Dr. Shigeo Maruyama <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/>

o E_{ii} de manera genèrica per a qualsevol tipus tub. La dependència aparentment inversament proporcional entre la magnitud de les transicions energètiques, E_{ii} , amb el diàmetre dels nanotubs es pot observar a la figura 2.6.

El fet que el valor energètic de les transicions òptiques siguin diferents per als nanotubs metàl·lics que per als nanotubs semiconductors fa possible discernir la proporció de nanotubs que tenim de cada tipus en una mostra mitjançant l'absorció òptica, més quan els nanotubs produïts amb les tècniques actuals solen tenir una distribució de diàmetres gaussiana suficientment estreta. Això fa que les bandes d'absorció, almenys les primeres (S_{11} , S_{22} i M_{11}), dels nanotubs metàl·lics i semiconductors no s'encavalquin.

Una altra propietat òptica dels nanotubs, només aplicable als semiconductors, que involucra les transicions S_{11} i S_{22} , és la fotoluminescència. Aquesta propietat permet identificar els índex de quiralitat dels nanotubs ja que el parell de transicions (S_{11} , S_{22}) és únic per a cada tub. El seu funcionament és el següent: un electró és excitat de la banda de valència v_2 a la de conducció c_2 absorbint un fotó de la longitud d'ona corresponent a l'energia de la transició S_{22} . Per acte seguit, després de decaure mitjançant un procés no radiatiu a la banda c_1 , emetre un altre fotó

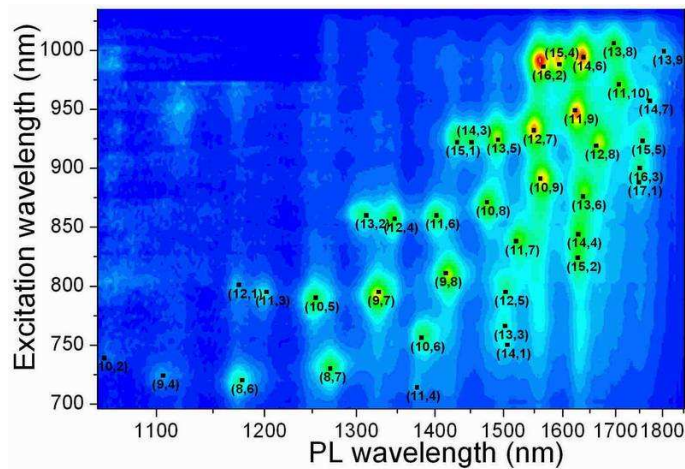


Figura 2.7: Mapa de fotoluminescència per diferents tipus de nanotubs de carboni semiconductors. Imatge presa de <http://wikipedia.org/>.

amb una energia equivalent a la transició de menor energia S_{11} decaïnt fins a v_1 . Així es genera un mapa, figura 2.7, on podem veure els diferents tipus de nanotubs semiconductors que hi ha a la mostra. Val a dir que la fotoluminescència és un procés molt ineficient, l'eficiència energètica està al voltant del 0,01%.

Finalment hem de parlar de l'espectroscòpia Raman dels nanotubs de carboni. L'espectroscòpia Raman es basa en el fenomen de la ressonància Raman. Aquest és un procés pel qual una part molt petita dels fotons, amb una longitud d'ona pròxima a una transició E_{ii} , són dispersats de manera inelàstica per la mostra, nanotubs en el nostre cas. Els fonons o altres quasi-partícules dels nanotubs interactuen amb els fotons fent que aquests al ser dispersats augmentin o disminueixin la seva energia de manera molt subtil. Val a dir que la ressonància Raman és un procés molt ineficient, és per això que es sol emprar com a font monocromàtica de fotons un làser d'ona contínua amb suficient intensitat. Aquestes petites diferències en l'energia dels fotons (*Raman shift*) donen lloc als modes dels fonons dels nanotubs, i la seva situació i intensitat relativa es relacionen de forma molt precisa amb el tipus, els defectes i inclús l'orientació dels nanotubs.

Cada mode de vibració dona lloc a un pic o banda en l'espectre Raman, indicats a la figura 2.8. Així que tenim una serie de bandes degudes a diferents fenòmens. El mode radial *radial breathing mode* (*RBM*) és el corresponent al moviment dels àtoms de carboni en la direcció radial del tub. La posició del pic *RBM* està relacionada estretament amb el diàmetre del tub [6], per tant la freqüència del pic *RBM* pot ser emprada per a estimar el radi del nanotub. El mode *G* és un mode tangencial que està relacionat amb el grafè, de fet, és comú als nanotubs i al grafè [7]. El mode

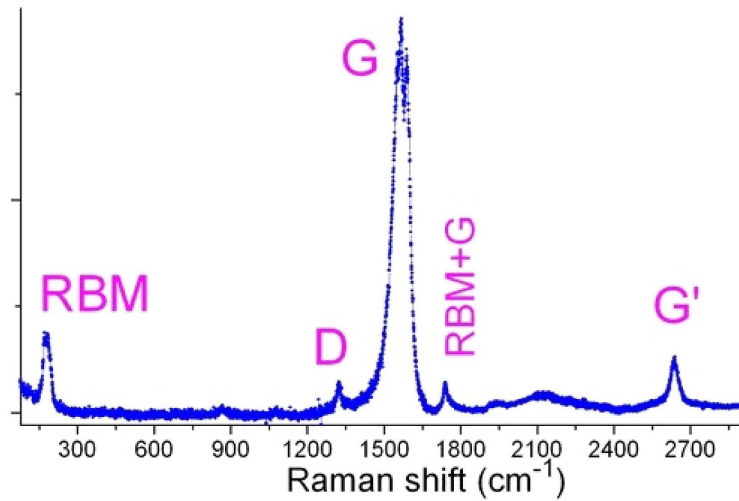


Figura 2.8: Espectre Raman de nanotubs de carboni. En ell s'hi pot veure les diferents bandes o modes. En la figura és pot apreciar el desdoblament del mode G en G^+ i G^- fruit de les vibracions dels àtoms de carboni de forma tangent a la superfície del tub en la direcció longitudinal del tub o perpendicular a aquesta última. Imatge presa de <http://wikipedia.org/>

G ens dona informació sobre la naturalesa metàl·lica o semiconductora del nanotub [7]. El Mode D està relacionat amb el grau de desordre de l'estructura cristalina dels nanotubs [7]. Aquest desordre pot ser degut a diferents tipus de defectes: l'existència de vacants de carbonis, la frontera dels tubs o algun dopant que s'hagi introduït a l'estructura atòmica del nanotub. El grau de desordre és pot estimar mitjançant l'intensitat i l'amplada de la banda D [7]. I finalment, el mode G' és el primer harmònic del mode D . El mode G' és fruit de l'acoblament entre electrons i fonons. Una característica interessant dels modes D i G' és que la seva freqüència, intensitat i amplada depenen de la modificacions mecàniques a les que són sotmesos els nanotubs de carboni. Tot i que els altres modes, en menor grau, també es veuen afectats per les deformacions mecàniques.

2.2.3 Propietats mecàniques

Els enllaços $C - C$ covalents que uneixen els àtoms de carboni en els nanotubs de carboni són uns dels enllaços més forts coneguts a la natura. Això ens duu a pensar que els nanotubs de carboni seran un material que presentarà unes propietats mecàniques sorprenents. I, efectivament, així és, els SWNT són fins a 20 vegades més resistents a la tracció que un tub d'acer de les mateixes dimensions; arribant a

mesurar mòduls de Young de fins a 1 TPa per a nanotubs d'una sola paret [5].

2.3 Producció de nanotubs de carboni

Els nanotubs de carboni poden ésser produïts mitjançant diferents mètodes: descàrrega per arc, ablació laser (*laser ablation*) o deposició química en fase de vapor (CVD¹). Tots ells, tot i ser molt diferents entre si, tenen en comú la presència de catalitzadors, aquests solen ser metalls de transició com ferro, níquel o cobalt entre d'altres. Algun material carbonós, ja carboni en forma de grafit ja algun compost amb àtoms de carboni com ara hidrocarburs. I, per últim, l'aportació de molta energia.

2.3.1 Descàrrega per arc

En la descàrrega per arc el material que aporta el carboni, grafit, i el catalitzador metàl·lic estan barrejats en forma de dues barres d'un centímetre de diàmetre aproximadament, en la figura 2.9 es pot veure un esquema del dispositiu. Aquestes barres actuen com a elèctrodes entre els quals es crea un arc elèctric, al aplicar una diferència de potencial elevada de 100 a 200 Volts, en una atmosfera inert que donarà lloc a un plasma, amb temperatures entre 4.000 °K i 9.000 °K, que aconseguirà evaporar el carboni que després és reorganitzarà en forma de nanotubs i d'altres compostos de carboni com fulerens o carboni amorf.

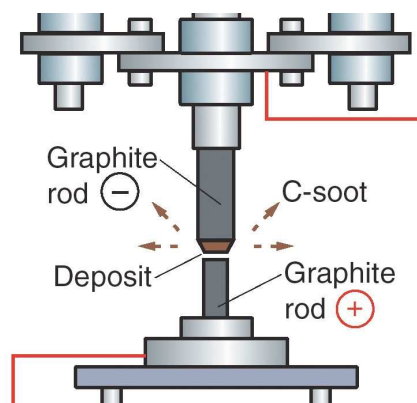


Figura 2.9: Muntatge experimental per a produir nanotubs de carboni per descàrrega per arc. Imatge presa de <http://www.mrsec.wisc.edu/>.

¹ *Chemical vapour deposition*

Amb aquest mètode els compostos obtinguts depenen de la composició dels elèctrodes, així si són només de grafit s'obtenen MWNT i fullerenes, mentre que si al grafit dels elèctrodes s'hi afegeix algun catalitzador metàl·lic principalment s'obtenen SWNT. Amb la descàrrega d'arc els nanotubs produïts tenen una distribució força estreta de diàmetres entorn de 1,5 nm. Tot i que aquest mètode produeix una elevada densitat de nanotubs, per desgràcia introdueix moltes impureses.

2.3.2 Ablació làser

En el mètode anomenat *laser ablation* el material carbonós i el catalitzador, igual que en el de descàrrega per arc, es troben barrejats formant blanc. El blanc es troba dintre d'un tub de quars, que al seu torn està dintre d'un forn a uns 1.200 °C. El carboni s'evapora mitjançant un làser de Nd:YAG (1.064 nm) operant de manera polsada. L'energia aportada pel forn fa que els àtoms de carboni formin els compostos carbonosos que són transportats per un flux de gas inert cap al col·lector, un dit de coure refrigerat per aigua, on el producte generat serà recollit. El muntatge experimental està descrit a la figura 2.10.

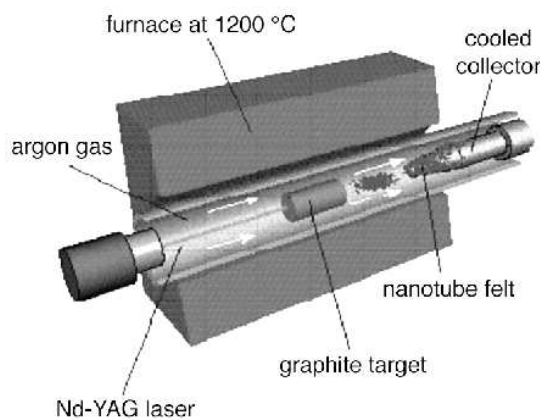


Figura 2.10: Dispositiu experimental emprat per a produir nanotubs de carboni mitjançant *laser ablation*. Imatge presa de B. I. Yakobson and R.E. Smalley, American Scientist 85, 324 (1997)

Mitjançant l'ablació làser és poden produir nanotubs de carboni amb nivells de puresa molt més elevats que amb descàrrega d'arc, a més la distribució de diàmetres és manté estreta, entre 1 i 2 nm.

2.3.3 Deposició química en fase de vapor

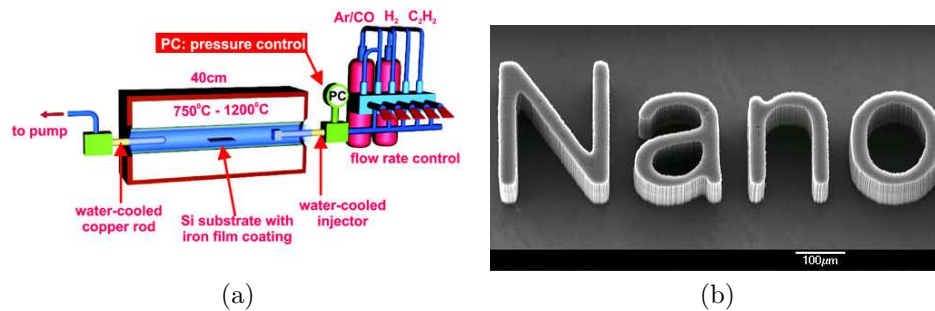


Figura 2.11: (a) Muntatge experimental per a produir nanotubs de carboni mitjançant CVD. Imatge presa de <http://www.fy.chalmers.se/>. (b) Bosc de nanotubs de carboni produït seguint un patró definit al catalitzador. Imatge presa de <http://www.products.cvdequipment.com/>.

Utilitzant CVD és possible produir nanotubs de carboni controlant, només en cert grau, el diàmetre, la longitud i la posició dels nanotubs de carboni. Això s'aconsegueix perquè el catalitzador metàl·lic i el precursor que aporta el carboni, un hidrocarbur, es troben separats. A la figura 2.11a es pot veure el muntatge necessari per a produir nanotubs mitjançant CVD. La mescla de precursors i gasos inerts és fa passar per un tub de quars situat a l'interior d'un forn. El catalitzador sol estar en forma de capa prima, la qual normalment sol tenir una certa forma, o com a nanopartícules de metall sobre un substrat de silici. Allà on hi ha el catalitzador metàl·lic creixerà un bosc de nanotubs de carboni perpendiculars al substrat, tal com es pot veure a la figura 2.11b, o, si el catalitzador és prou petit, un sol nanotub. Controlant la mescla de gasos precursors, la temperatura, la mida de les partícules catalitzadores i el temps de producció es pot controlar el nombre de parets i la longitud dels nanotubs.

2.4 Aplicacions dels nanotubs de carboni

Després de descriure els nanotubs de carboni i les diferents maneres com poden ser produïts, en aquest capítol, només ens resta descriure breument les diferents aplicacions on els nanotubs de carboni juguen un paper central. El nombre de possibles aplicacions dels nanotubs de carboni és enorme, així que cal fer alguna classificació segons el tipus d'aplicació.

2.4.1 Aplicacions electròniques

Tal com hem vist a la secció 2.2.1 les propietats electròniques dels nanotubs de carboni depenen dels índexs, n i m , que defineixen la seva estructura. Depenent d'aquest índexs els nanotubs de carboni són de tipus metàl·lic o semiconductor. Això ja fa que els possibles usos per als nanotubs de carboni augmentin ja que podem disposar d'elements actius o passius.

Alguns dels dispositius electrònics que podem produir amb nanotubs de carboni són:

Interconnexions Des del moment en que disposem de nanotubs metàl·lics es immediat adonar-se de la seva utilitat com a interconnexions per a circuits VLSI [8, 9, 10]. Gràcies a que els nanotubs de carboni suporten densitats de corrents inimaginables per a qualsevol tecnologia emprada per a les interconnexions actuals (1.000 MA/cm^2) i la seva gran estabilitat i conductivitat tèrmica els converteixen en els substituts perfectes per a les pistes de coure.

Transistors Utilitzant un sol nanotub de carboni semiconductor, o xarxes aleatòries de nanotubs (només semiconductors o no) es poden fabricar transistors d'efecte camp amb propietats, en principi molt superiors a la dels actuals MOSFETs com per exemple ràtios d'ON/OFF de centenars de gigahertz pels SWNT-FETs [11, 12, 13]. I tinguen en compte que els catalitzadors emprats per a fer créixer nanotubs de carboni de manera individual són metalls magnètics, això fa que s'obrin les portes per a produir dispositius espintrònics [14].

Superconductors S'ha demostrat que els nanotubs mostren un comportament superconductor a baixa temperatura [15]. I amb superconductors de baixa temperatura entenem els que la seva temperatura crítica està per sota del punt d'evullició del nitrogen $77^\circ K$.

Ultra-condensadors Donada l'alta relació d'aspecte dels nanotubs i la possibilitat de fer-los créixer en forma de bosc molt compacte els nanotubs de carboni poden ser usats com a elèctrodes d'un ultra-condensador [16, 17].

Capas primes conductores Aquestes capas primes conductores i transparents, i flexibles si el substrat que les suporta ho és també, formades mitjançant xarxes, aleatòries o no, de nanotubs de carboni poden ser emprades en moltes situacions: des de elèctrodes per a panells solars [18, 19] fins a antenes per a ràdio-freqüència [20] passant per absorbidors electromagnètics [21] o com a elèctrodes d'un *display* òptic [22]. Val a dir que, per a algunes aplicacions, les capas de nanotubs transparents es postulen com un molt bon substitut de l'ITO.

Sensors La configuració electrònica dels àtoms de carboni que formen els nanotubs de carboni, amb orbitals p perpendiculars a la seva superfície, i a la seva alta ràtio superfície-volum fan que aquests siguin molt reactius amb l'ambient que els envolta. Per això són l'element base de varis tipus de sensors químics o biològics. Aquests sensors químics poden ésser transistors fets amb capes primes [23] o amb un sol nanotub de carboni [24] dels quals es monitoritza el corrent de font a drenador. Les capes primes de nanotubs, com a elements resistius, també poden ser usades com a sensors químics [25, 26, 26]. Per altre banda els nanotubs també modifiquen les seves propietats quan són sotmesos a deformacions mecàniques. Així doncs, els nanotubs, també poden revelar-se com l'element bàsic de sensors mecànics [27].

2.4.2 Aplicacions mecàniques

Tal com hem comentat en la secció 2.2.3 els nanotubs de carboni exhibeixen unes propietats mecàniques excepcionals de manera que aquests ja sigui per ells mateixos o inserits dintre d'un material hoste en forma de compòsit tindran diverses aplicacions:

Músculs artificials Els nanotubs de carboni poden ser usats com un dels components bàsics d'una família de músculs artificials [28, 29, 30].

Reforç de materials Barrejats amb formigó o ciment els nanotubs de carboni milloren la resistència a la tensió d'aquest materials a més a més d'evitar la propagació d'esquerdes [31]. De la mateixa manera es poden millorar les propietats mecàniques dels polímers mesclant-los amb nanotubs de carboni [32].

Fibres Els nanotubs són extremadament resistents a la tracció mecànica però desgraciadament son massa petits i prims com per ser usats en aplicacions en el món *macroscòpic*. L'única forma d'usar-los és combinant-los en forma de fibres. Aquestes fibres exhibeixen una resistència molt superior a la de l'acer amb igual diàmetre [33].

Dispositius MEMS-NEMS Una aplicació a cavall entre l'electrònica i la mecànica són els MEMS² o NEMS³. Els nanotubs de carboni poden ser usats, igual que una corda de guitarra, com a un oscil·ladors governat per un camp electromagnètic. En aquest cas degut a l'alta sensibilitat del dispositiu es podria, en teoria, arribar a pesar una mol·lècula enganxada al nanotub [34]. Per altre

²*MicroElectroMechanicSystem*

³*NanoElectroMechanicSystem*

banda, si al nanotub se li fixa un extrem pot ser usat com un dispositiu per a determinar la topografia de superfícies amb una elevada precisió [35].

2.4.3 Aplicacions biològiques o químiques

Els nanotubs de carboni degut a la seva reactivitat, relació superfície-volum o la seva forma (un tub buit) poden tenir varies aplicacions en els camps de la química i la biologia.

Filtres i catalitzadors Els nanotubs poden ésser usats en forma de membrana o de bosc com a filtres per a depurar tot eliminant contaminant químics de gasos [36, 37] o líquids [38, 39] o inclús elements biològics no desitjats [40].

Emmagatzemament d'hidrogen Aquesta és una de les possibles aplicacions futures dels nanotubs que desperta més interès per les repercussions econòmiques que tindria. Els nanotubs de carboni presenten una adsorció d'hidrogen que els converteix en un ferm candidat per a ser el component central de les futures piles d'hidrogen [41].

Capítol 3

Preparació de les capes primes de nanotubs de carboni

En aquest capítol explicarem de forma concreta els passos, i el perquè d'ells, que seguirem per a produir les diferents capes primes de nanotubs de carboni. Així mateix també discutirem breument altres tècniques que es poden emprar per a la preparació de capes prima de nanotubs de carboni sobre diferents substrats fent notar els avantatges i inconvenients de cada una d'elles. Finalment comentarem els resultats de les mesures de resistència en DC i d'absorció òptica realitzades a les mostres.

3.1 Metodologia emprada per a produir les mostres

3.1.1 Materials emprats

Els nanotubs utilitzats per a produir les mostres han estat produïts mitjançant ablació làser. Em triat aquest nanotubs enfront dels provinents d'altres mètodes productius, com descàrrega per arc o CVD ,ja que si són recollits de la zona correcta la proporció de nanotubs de carboni en front de material no desitjat és la major possible. Apart, la longitud dels nanotubs produïts mitjançant l'ablació làser, en mitjana, sol ser superior a la obtinguda amb els altres mètodes. Els nanotubs emprats han estat produïts per Sineurop Nanotech GmbH a Stuttgart.

El substrat sobre el qual depositarem els nanotubs de carboni és un full de policarbonat (PC). Aquests fulls són emprats habitualment per a fer presentacions amb projector. Els usats per nosaltres són produïts per la marca 3M. Hem triat el PC, en lloc del polietilè tereftalat (PET) o clorur de polivinil (PVC), entre d'altres,

per varies raons: primer per la facilitat amb la que podem disposar-ne. I en segon lloc perquè el PC pot ésser sotmès a temperatures per sobre del 100 °C sense que es fongui, es cremi o es vegin alterades altres de les seves característiques. Aquest últim motiu és determinant ja que el substrat haurà d'ésser escalfat al voltant dels 150 °C per evitar la formació de gotes i obtenir una distribució de nanotubs de carboni el més uniforme possible.

Degut a que el mètode triat per a produir les mostres és el de *spray* els nanotubs de carboni hauran d'ésser dispersats mitjançant una dissolució del 1% de dodecil-sulfat sòdic (SDS) en aigua destil·lada. Usem SDS ja que els nanotubs s'apinyen formant fibres o cordes per culpa de la seva interacció electrostàtica.

3.1.2 Metodologia emprada

El mètode emprat per a preparar les mostres és l'anomenat mètode de *spray*. Aquest mètode consisteix en dispersar prèviament els elements que es volen depositar sobre el substrat en un líquid. Aquesta dispersió serà pulveritzada mitjançant un aerògraf. Així doncs el primer que hem de descriure és com està preparada la suspensió de nanotubs de carboni.

La suspensió de nanotubs de carboni està preparada amb una concentració d'un mili-gram de nanotubs per cada mili-litre d'aigua destil·lada amb un 1% de SDS. Després aquesta suspensió és agitada mitjançant ultrasons aplicant-hi una potència de 50 Watts amb un sonicador UP200S de la marca Hielscher durant mitja hora. Els ultrasons ajuden a separar els nanotubs de carboni que estiguin agregats en cordes a causa de la interacció electrostàtica entre ells, així el cap hidrofòbic de la molècula de SDS es pot enganxar al nanotub de carboni mentre que el cap hidròfob del SDS contribueix a que els nanotubs no tornin a agrumollar-se. La suspensió podria sonicar-se durant més temps, així podríem trencar més cordes de nanotubs, però al mateix temps estaríem danyant els nanotubs trencant-los. Però és preferible tenir algun grumoll de nanotubs i que els nanotubs dispersats siguin més llargs i sense danys.

Després de sonicar la suspensió aquesta és centrifugada durant una hora a 14.000 rpm. D'aquesta manera el que s'aconsegueix és que tota la matèria espúria, com fulerens, carboni amorf o partícules metàl·liques, precipiti al fons del recipient. Així que, recollint la suspensió de la part superior del recipient, amb cura de no prendre el residu dipositat al fons, aconseguim depurar-la en cert grau.

El següent pas és preparar el substrat. Donat que les fulls de PC són per a retroprojector pot ser que alguna cara, o les dues, estigui tractada o tingui alguna capa d'algun altre material. Així és en el nostre cas, de forma que per eliminar aquest tractament submergim els fulls de PC en acetona i etanol. L'acetona danya el PC

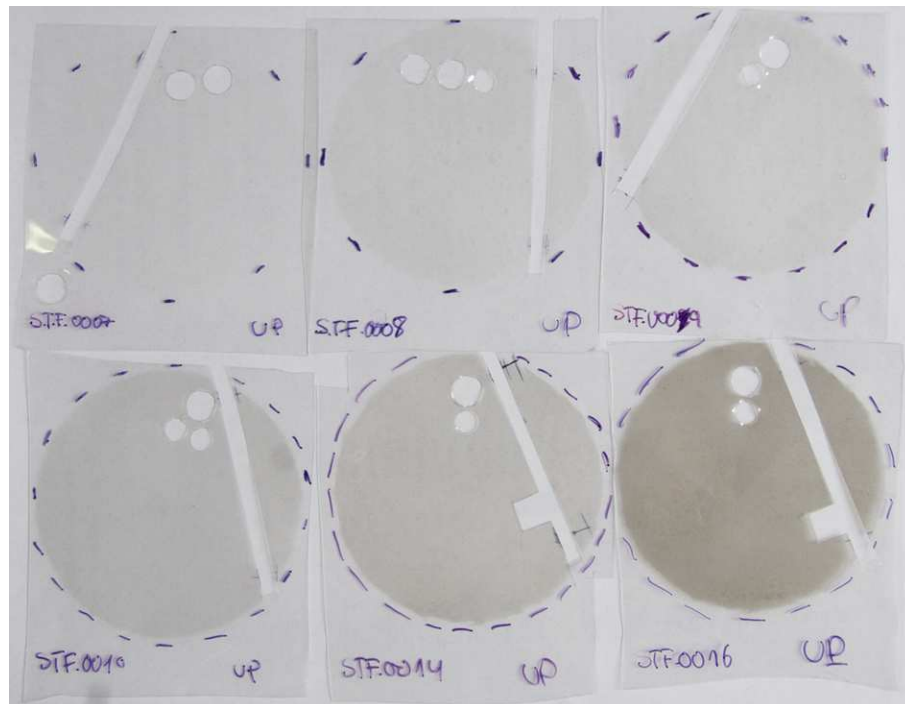


Figura 3.1: Selecció de diferents mostres produïdes per nosaltres. Es pot observar la gradació en la densitat de nanotubs de carboni per a les diferents capes primes. Les més clares, la de la cantonada esquerra superior sembla inexistent, seràn les més resistives. Mentre que les més fosques, amb més densitat de nanotubs, seran les que oferiran una menor resistència elèctrica. Les parts retallades és d'on hem extret les mostres per a les mesures d'impedància i absorció òptiques.

així que el bany en aquest dissolvent ha d'ésser breu. Després els fulls de PC els submergim en etanol durant aproximadament un minut per després acabar rentant-los en aigua destil·lada. Al submergir el PC en l'aigua es desprèn una pel·lícula per la cara del full de PC on es suposa que es pot imprimir mitjançant una impressora qualsevol. Eliminem l'aigua i eixuguem l'òbvia de PC amb aire a pressió. Després d'aquest senzill procés tenim el substrat de PC netejat de qualsevol impuresa o tractament a que hagués estat sotmès.

Per a produir les mostres el següent pas és vaporitzar la suspensió de nanotubs mitjançant un aerògraf sobre el substrat de PC escalfat a uns 150 °C. Per escalfar el full simplement el col·loquem sobre una placa calefactora regulable. Com que només hem fet una única suspensió amb una concentració fixada de nanotubs de carboni la densitat de nanotubs sobre el PC la controlem amb el nombre capes que apliquem. A més capes més fosca serà la mostra però també més conductora. Un cop hem assolit la densitat de nanotubs desitjada, determinada per quant fosca és la mostra,

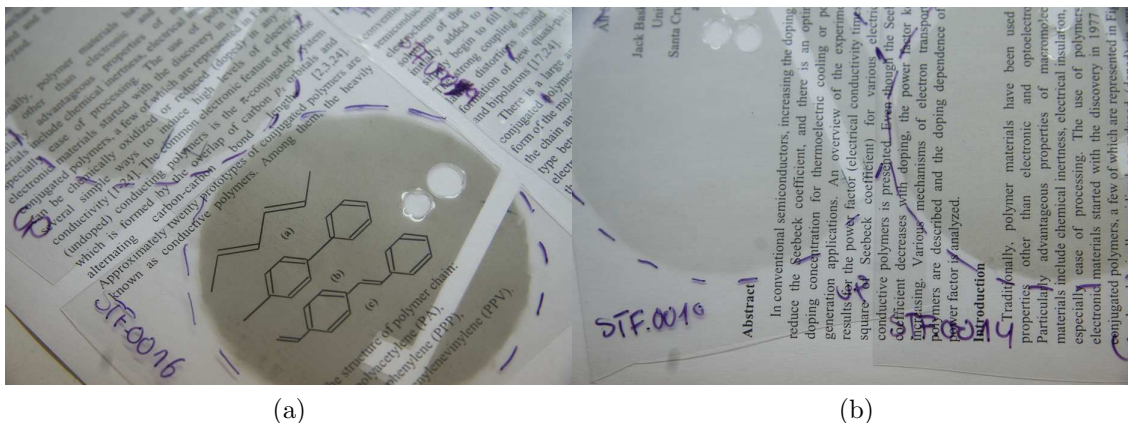


Figura 3.2: Detall de diferents mostres on es pot apreciar la transparència d'aquestes. (a) En primer pla veiem la capa prima més densa. Tot i així segueix sent prou transparent com per permetre llegir sense cap problema el text que hi ha a sota. (b) Dues capes amb densitat intermitja de nanotubs de carboni les quals són, tal com es pot veure, molt transparents.

tornem a rentar l'“oblia” amb aigua destil·lada per a eliminar SDS que envolta els nanotubs de carboni.

Al final d'aquests passos obtenim unes 10 oblies circulars de PC amb diferents densitats de nanotubs de carboni dipositades sobre elles. Les mostres produïdes es poden veure a les figures 3.1 i amb més detall a 3.2. Les mostres que fem per a fer les mesures d'impedància són rectangles de 4 mm d'ample i una longitud de 12, 14 o 48 mm. Així que només hem que retallar-los de l'oblia amb la mida desitjada i pintar-hi els contactes, quadrats de 4 mm de costat, a banda i banda amb pintura de plata.

3.1.3 Altres mètodes per a produir xarxes aleatòries de nanotubs

Gota a gota

El *drop casting*, o gota a gota, consisteix a dipositar una suspensió de nanotubs de carboni, normalment amb una concentració de nanotubs de carboni molt petita, gota a gota sobre el substrat desitjat. Aquesta tècnica sol ésser emprada per a produir dispositius amb un sol nanotub de carboni ja que, si la concentració de nanotubs de carboni en la suspensió és prou petita, aquests es poden trobar aïllats sobre el substrat. Evidentment aquesta tècnica no pot ser utilitzada per a produir mostres

d'una mida gran. De fet, ni de mida mitjana. Així que hem desestimat el seu us en la nostra investigació per aquest motiu.

Recobriment per immersió

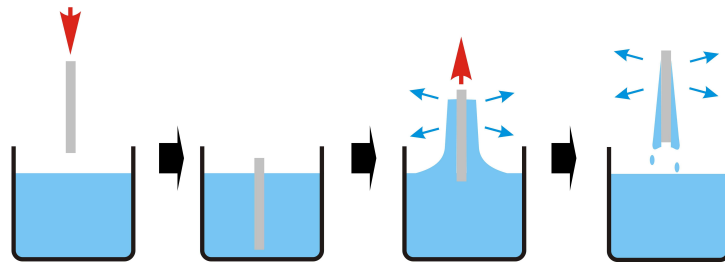


Figura 3.3: Esquema del proces a seguir per a produir capes primes mitjançant *dip coating* a partir de qualsevol solució. Imatge presa de <http://wikimedia.org>.

En el *dip coating*, o recobriment per immersió, el substrat s'introdueix i s'extreu de la suspensió de nanotubs de carboni repetides vegades. En aquesta tècnica els factors que determinen la densitat de nanotubs sobre el substrat són: la concentració de nanotubs en la suspensió, la velocitat amb la que introduïm i extraïem el substrat de la suspensió i finalment el nombre de vegades que repetim l'operació. Mitjançant aquesta tècnica és pot introduir certa anisotropia en les xarxes de nanotubs, és a dir, els tubs acaben orientant-se segons la direcció d'extracció en cert grau [42]. Això pot resultar de gran utilitat ja que augmenta la conductivitat de les mostres. Per altre banda aquesta tècnica és molt lenta, ja que per a obtenir xarxes amb una certa densitat de nanotubs hauríem d'invertir molt de temps ja que la velocitat d'immersió i d'extracció han d'ésser molt lentes. Un altre inconvenient és que les nanotubs es dipositen als dos costats del substrat, així que si volem només tenir nanotubs en un costat o bé protegim una cara o bé després els haurem d'eliminar.

Filtració

La filtració, com a mètode per a produir capes primes de nanotubs de carboni presenta una serie d'avantatges no igualats per la resta de mètodes. Desgraciadament aquests van aparellats amb certes desavantatges. Aquest mètode consisteix en dispersar els nanotubs de carboni en una dissolució amb una certa concentració de surfactant. Fins aquí els passos a seguir no han variat gens de la resta de tècniques.

La diferència rau en on serà produïda la xarxa de nanotubs: en un filtre amb porus nanoscòpics. Aquests filtres poden ésser de diferents materials: politetrafluoretilè (PTFE), òxid anòdic d'alumini (AAO) o d'algun compost de cel·lulosa; entre d'altres. En aquest cas el material no és important, l'aspecte important és la mida del porus. Aquests hauran de ser d'unes desenes de nanòmetres per evitar que els nanotubs s'hi escolin. La dispersió de nanotubs es fa passar pel filtre mitjançant una bomba de buit, d'aquesta forma, un cop tota l'aigua hagi travessat el filtre només queden els nanotubs de carboni depositats sobre el filtre.

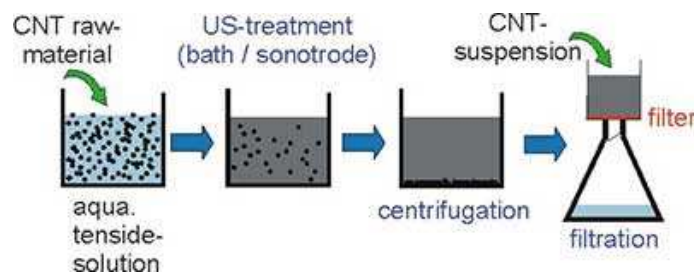


Figura 3.4: Esquema del procés a seguir per a produir capes primes mitjançant *dip coating* a partir de qualsevol solució. Imatge presa de <http://wikimedia.org>

Les dues principals avantatges d'aquest mètode són, en primer lloc, la homogeneïtat de les mostres de les xarxes produïdes, ja que els filtres són homogenis i en conseqüència la succió exercida a tots els punts del filtre és igual. I en segon lloc la possibilitat de conèixer la densitat de nanotubs de carboni en termes de mili-grams per unitat d'àrea ja que coneixem d'antuvi l'àrea del filtre i la quantitat de nanotubs emprada en la dispersió.

Els inconvenients són deguts, en primer lloc, a les restriccions en la mida de les mostres degudes al diàmetre dels filtres. La forma de les mostres no té perquè ser un problema ja que sempre és pot produir qualsevulla forma si abans aquesta s'ha imprès, en negatiu, sobre el filtre amb algun material que obstrueixi els porus; el més comú sol ser emprar fotoresistència i algun procés litogràfic per a revelar la forma. El segon inconvenient és que la xarxa està dipositada sobre el filtre. Es pot donar el cas que no ens convingui aquesta situació. Llavors s'hauran de dur a terme una serie de passos per a separar la xarxa del filtre, o eliminar-lo, i després transferir-la a un altre substrat. Cal dir que si la concentració de nanotubs en la dispersió és prou elevada la xarxa no necessitarà cap suport ja que s'assemblarà a un paper, d'aquí ve el *paper* de *bucky paper*, perquè el *bucky* hi és en honor de l'arquitecte Richard Buckminster "Buck" Fuller.

Stamp printing

El *stamp printing* és un dels mètodes que poden ésser usats per, en primer, lloc transferir les xarxes produïdes mitjançant el mètode de filtració i, en segon lloc, per a produir mostres amb la forma desitjada [2]. En aquest aquest mètode usarem un segell, normalment fabricat amb algun tipus de polímer, el més emprat sol ser el Polydimethylsiloxane (PDMS). Els mètodes de fabricació del segell variaran amb el nivell de detall desitjat però aquestes solen ser fotolitografia o litografia de feix d'electrons. Amb el PDMS és poden arribar a aconseguir estructures amb una definició de 6 nm depenent de la màscara emprada [43].

Un cop hem produït el segell tenim dues possibilitats: o bé emprem la dispersió de nanotubs directament com a tinta sobre el segell o bé usem el segell per a recollir els nanotubs de carboni del filtre per a després estampar-los sobre el suport desitjat.

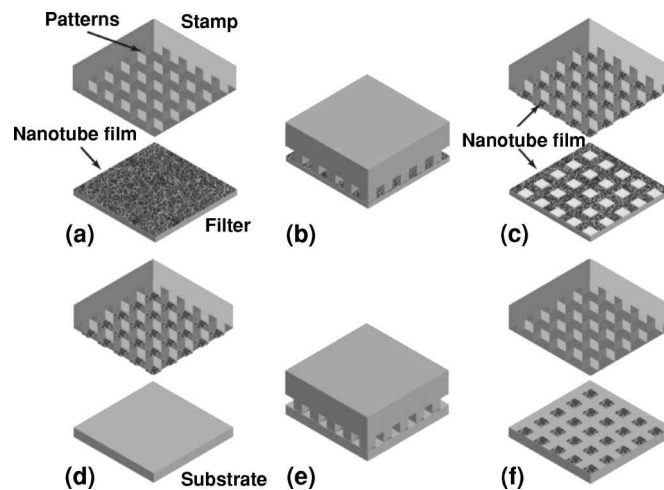


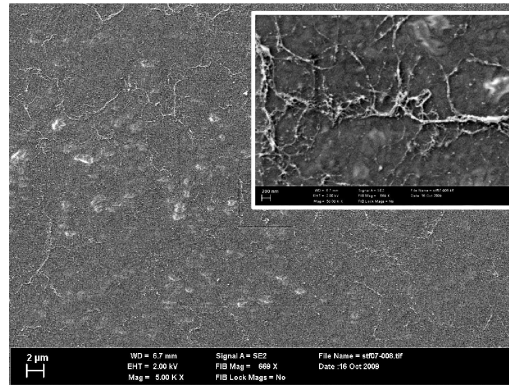
Figura 3.5: Esquema del procés a seguir per a produir capes primes mitjançant *dip coating* a partir de qualsevol solució. Imatge presa de [2]

Si es tria la segona opció hi ha referències [2] que mostren que aquest és el millor mètode per a produir les millor xarxes de nanotubs, en termes de conductivitat i transparència, arribant a igualar al ITO. Apart de poder produir patrons de manera fàcil sense necessitat de recórrer a processos litogràfics cada vegada.

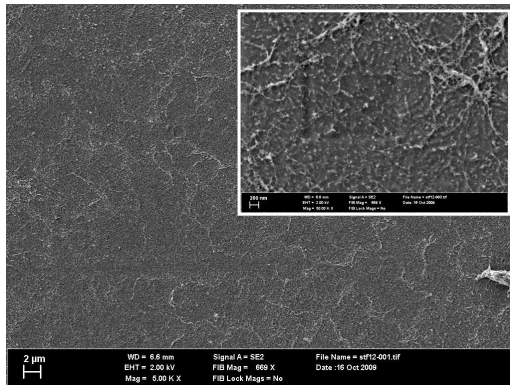
3.2 Caracterització de les mostres

Un cop hem produït les mostres cal caracteritzar-les. Aquesta caracterització la realitzarem mitjançant tres tècniques: microscòpia electrònica (SEM), mesura de la resistència elèctrica i absorció òptica. Caracteritzar les mostres amb aquestes

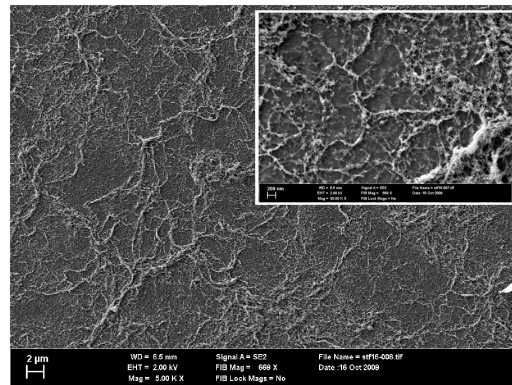
tècniques rau en la necessitat de saber si les mostres cobreixen un rang ampli de propietats. És a dir si hem fet tant mostres molt conductores com mostres més resistives. Així com conèixer de manera quantitativa l'absorció òptica d'aquestes, o dit d'altre manera, quant fosques han resultat les mostres. Finalment l'ús del SEM és necessari per comprovar la qualitat de les mostres. I per qualitat entenem el grau de dispersió dels nanotubs. És preferible que formin com menys cordes millor. O si als tubs s'hi ha enganxat molta brossa o encara hi queda SDS.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.6: (a), (b) i (c) imatges de SEM de tres mostres diferents de capes primes de nanotubs de carboni. Les imatges grans la barra d'escala indica $2 \mu\text{m}$, mentre que a les imatges petites, la barra d'escala indica 200 nm . (a) corespon a la mostra número 1, la més clara de totes. (b) correspon a la mostra número 6, d'una densitat inter-mitja. I (c) correspon a la mostra número 10, una de les més denses.

Les imatges de SEM han estat realitzades al Max Planck Institute a Stuttgart. En les imatges de la figura 3.6 podem veure diferents imatges de SEM de tres mostres diferents. Una mostra amb una densitat de nanotubs molt baixa (figura 3.6a), una amb una densitat normal (figura 3.6b) i una amb una densitat molt alta (figura 3.6c).

En la figura 3.6 es pot apreciar que en els nanotubs de carboni hi ha enganxat

La resistència s'ha mesurat tal com mesurarem la impedància: amb dues contactes. Així que hem de ser conscients que tindrem un error sistemàtic, a totes les mostres, però degut a que la resistivitat de les xarxes aleatòries és força gran l'error relatiu que introduïrem amb la resistència de contacte serà prou petit per a poder obviar-lo. Els valors de la resistència de quadre mesurats no es troben entre els més baixos dels citats en la literatura [44]. Això és degut en part perquè no usem tots els tractaments possibles per a purificar els nanotubs de carboni. Com purificar-los amb àcid, separar-los amb DGU¹ o fent un tractament tèrmic en una atmosfera inert després de produir les mostres. Tot i així els valors de conductivitat, tenint amb compte la transmitància òptica de cada mostra, estan dintre del que caldria esperar havent utilitzat el mètode de *spray*. L'absorció òptica de les mostres ha estat mesurada prenent una petita mostra de les oblies produïdes.

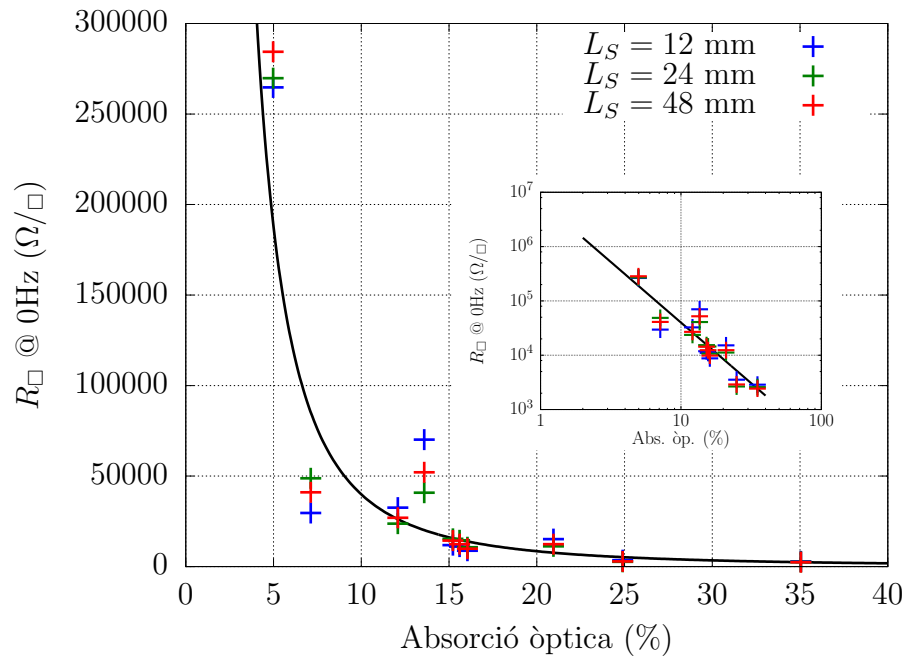


Figura 3.7: Resistència de quadre R_{\square} en funció de l'absorció òptica en el color verd ($\lambda = 550$ nm) per a les diferents capes primes produïdes i les mostres de diferent longitud. Es possible apreciar petites desviacions en la resistència de quadre per a les mostres d'igual densitat, però diferent longitud; això és fruit de la no homogeneïtat perfecta de les capes primes de nanotubs.

L'interessant és representar la resistència de quadre en funció de l'absorció òptica. En la figura 3.7 podem veure com la relació entre l'absorció òptica i la

¹Density gradien ultracentrifugation

34CAPÍTOL 3. PREPARACIÓ DE LES CAPES PRIMES DE NANOTUBS DE CARBONI

resistència de quadre segueix una llei potencial. També podem identificar el límit de percolació allà on el valor de la resistència es dispara.

Capítol 4

Mesures d'impedància

Després de preparar les capes primes de nanotubs de carboni tal com hem descrit en el capítol 3 mesurarem la seva impedància. Mitjançant aquestes mesures estudiarem com varien certes característiques de la impedància, com la resistència de quadre a baixa freqüència, la freqüència de tall per al mòdul i la part real o del màxim de la part imaginària, al canviar la densitat de nanotubs de carboni, estimada mitjançant la resistència de quadre, en DC, i l'absorció òptica, i la longitud de les mostres. La dependència de les característiques de la impedància amb la densitat de nanotubs observada coincideix amb la descrita en la literatura, però la dependència amb la longitud de la mostra, no estudiada per ningú fins ara, ens suggereix una nova explicació per a les característiques de la impedància de les capes primes de nanotubs de carboni. A més a més veiem que els resultats experimentals es poden ajustar a una corba similar a la que descriu la conducció en els sòlids desordenats.

4.1 Configuració experimental

4.1.1 Mostres

Les mostres les prenem retallant-les de les capes primes, produïdes segons el mètode descrit en el capítol 3, en forma rectangular d'uns 4 mm d'ample i 12, 24 i 48 mm de llarg entre els contactes. Així tenim tres sèries de mostres de diferent mida. Cada sèrie té deu mostres de diferent densitat de nanotubs. Els contactes els realitzem amb pintura de plata, uns quadrats de 4 mm de costat, situats a banda i banda de cada mostra. Així doncs, les mesures seran realitzades “a dues puntes”. Hem decidit dur a terme la mesura amb només dos contactes ja que la cal·libració de l'equip de mesura és més senzilla i, per altre banda, evitem l'aparició de soroll i ressonàncies indesitjables. S'ha de tenir en compte doncs que en totes les mesures hi haurà una

resistència de contacte sumada a la resistència de la xarxa de nanotubs. Però degut a que totes les mesures estan realitzades de la mateixa forma aquesta resistència és comuna a totes les mesures. A més a més el resultat més important que extraïem de les mesures és la freqüència de tall i la seva evolució amb la densitat de nanotubs, no la resistivitat de les xarxes.

4.1.2 Aparells de mesura

Les mesures d'impedància s'han realitzat amb un analitzador d'impedàncies Agilent 4294A. El rang de freqüències investigat va des de 40 Hz fins a 110 MHz. L'analitzador d'impedàncies pot operar amb quatre contactes però, en el nostre cas, usem un muntatge experimental amb dues puntes degut a que és més senzill per a realitzar la cal·libració i evitem soroll i ressonàncies que emmascararien les mesures. El porta mostres és el que es descriu a la figura 4.1.

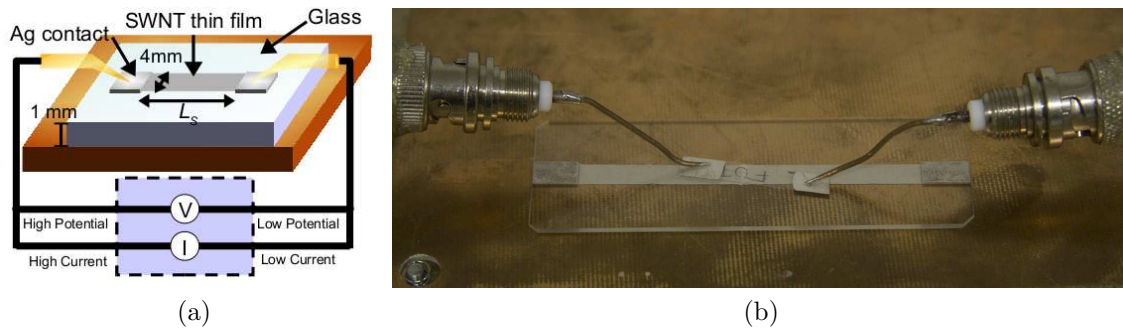


Figura 4.1: (a) Esquema del muntatge experimental utilitzat per a realitzar les mesures d'impedància de les capes primes de nanotubs de carboni. El muntatge està pensat per mesurar les característiques elèctriques amb dos contactes i un pla de massa sota les mostres. (b) Detall del porta-mostres on es poden veure les puntes usades per a realitzar el contacte elèctric amb la mostra.

4.2 Resultats

Els resultats de les mesures, per a les 30 mostres, és la seva impedància, separada en part real i part complexa, $Z(f) = R(f) + iX(f)$, des de 40 Hz fins a 60 MHz ja que a partir d'aquí apareixen ressonàncies degudes al porta-mostres. A primer cop d'ull a la figura 4.2, on s'hi mostra la impedància només d'algunes capes primes per evitar recarregar les figures i fer les més entenedores, s'hi pot reconèixer que el

comportament de la impedància és similar per a totes les mostres (figures 4.2a, 4.2b i 4.2c) però que aquesta té uns trets diferencials i diferenciats per a cada mostra. Aquesta diferència està governada per la densitat de nanotubs i la mida de les mostres tal com demostrarem en la secció 4.2.1. Per altre banda podem veure, a la figura 4.2d, que el diagrama de Nyquist de totes les mostres per a la resistència i reactància de quadre.

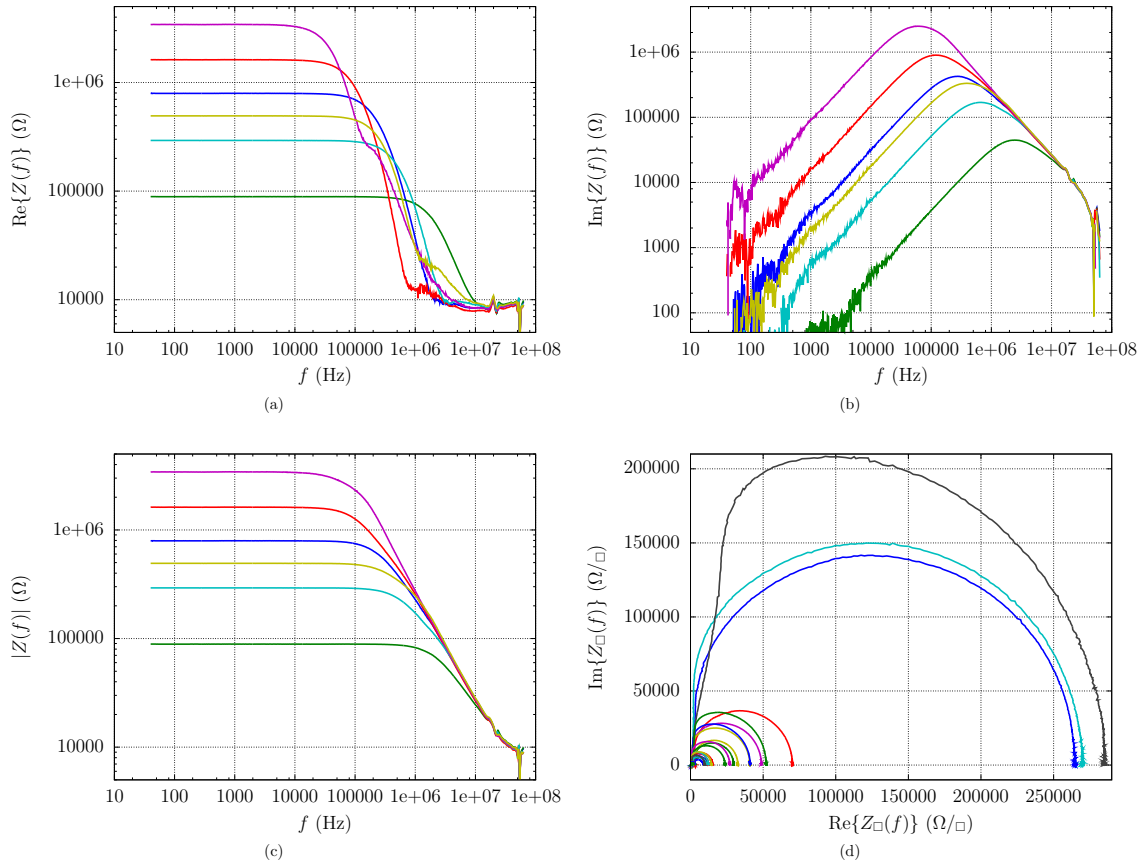


Figura 4.2: (a), (b) i (c) Part real de la impedància ($R(f)$), part imaginària de la impedància ($X(f)$) i Mòdul de la impedància, ($|Z(f)|$) respectivament d'algunes mostres de diferent mida i amb diferent densitat de nanotubs de carboni. Es pot apreciar que el comportament de les tres magnituds és el mateix per a totes les mostres però mostrant diferents característiques concretes com la resistència en contínua, la freqüència de tall f_0 , la del màxim imaginari f_{\max} o el valor màxim de la reactància. (d) Diagrama de Nyquist de la impedància de totes les mostres per a la resistència i reactància de quadre.

Podem observar que hi han característiques comunes per a les diferents mostres: per a la part real de la impedància (figura 4.2a) i el seu mòdul (figura 4.2c) veiem

que a baixa freqüència el seu comportament és constant. Així doncs el valor en continua de la resistència, R_0 , és una característica de la xarxa. Per a aquestes dues magnituds podem veure l'existència d'una freqüència de tall. Aquesta freqüència de tall, que anomenarem f_0 , la definim com la freqüència on el valor de $R(f)$ o $|Z(f)|$ és igual a $R_0/\sqrt{2}$. Em escollit aquest valor per analogia amb la freqüència de tall dels filtres, tot i que podria ser qualsevol altre sense afectar als resultats. f_0 s'ha d'interpretar com la frontera entre el comportament constant a baixa freqüència per al modul i la part real de $Z(f)$ i un descens en aquestes magnituds al augmentar la freqüència. Aquest descens es produeix amb un pendent diferent per a la part real, aproximadament 2, mentre que pel mòdul la pendent pot ser aproximada a 1. Pel que fa a la part imaginària de la impedància també existeixen tres característiques fàcilment identificables: el valor del màxim de la reactància, X_{\max} , la freqüència d'aquest màxim, f_{\max} , i la pendent amb que la gràfica ascendeix i després del màxim descendeix ben escala log-log. Aquest pendent serà ± 1 dependent del besant observat. Totes aquestes característiques, tret de les pendents, són diferents mostra a mostra, però tot i així, les dades semblen seguir una equació mestra. Per a la part real l'equació que proposem és:

$$R(f) = \frac{R_0}{1 + \gamma \cdot \left(\frac{f}{f_0}\right)^s} \quad (4.1)$$

On R_0 és la resistència en contínua, f_0 és la freqüència de tall per a $R(f) = R_0/\sqrt{2}$ i $\gamma = \sqrt{2} - 1$. Aquestes dades o bé es coneixen a priori, com el cas de γ , o bé es poden extreure fàcilment de les dades com f_0 o R_0 . Però d'altres, com s , s'han d'ajustar. s és el paràmetre que governa el pendent de $R(f)$ per a freqüències més grans que f_0 .

Mentre que l'equació que descriu la part imaginària de la impedància és:

$$X(f) = \frac{2 \cdot X_{\max} \cdot f_{\max} \cdot f}{f^2 + f_{\max}^2} \quad (4.2)$$

On X_{\max} és el valor màxim de la reactància en el rang de freqüències estudiades, f_{\max} és la freqüència on aquest màxim te lloc. En la figura 4.3 podem veure que les equacions 4.1 i 4.2 s'ajusten les dades experimentals.

Aquestes equacions, que s'ajusten a les nostres dades, canviant-ne els paràmetres es poden ajustar, als valors de conductivitat de diversos sòlids desordenats. En la figura 4.4 es pot veure que les corbes per a la part real de la conductivitat de diferents sòlid desordenats guarden una gran similitud amb les nostres dades. Per tant no sembla descavellat considerar les capes primes de nanotubs de carboni com a sòlids desordenats també.

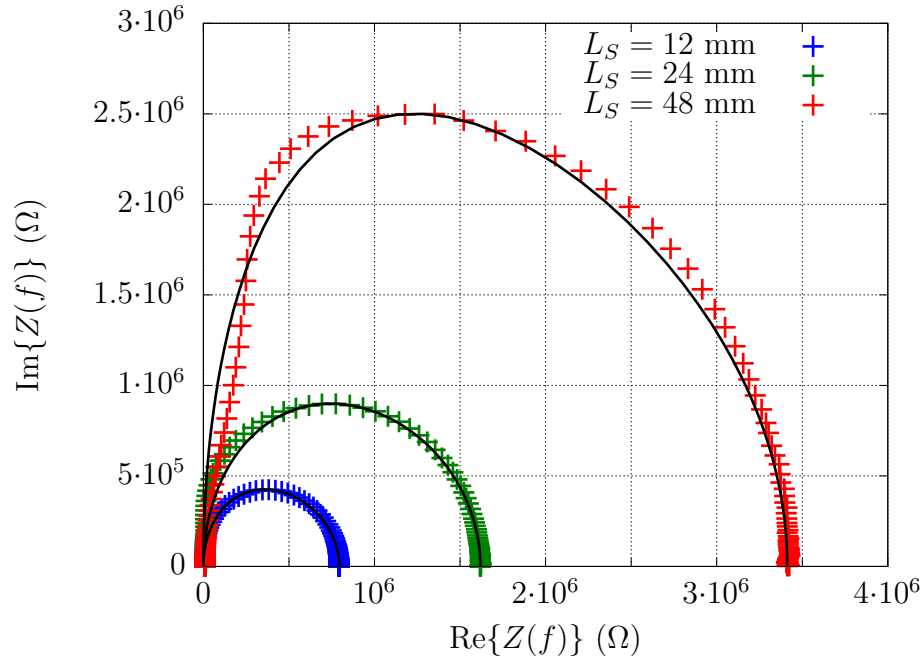


Figura 4.3: Diagrames de Nyquist per a tres mostres de igual densitat de nanotubs de carboni però diferent mida. Les equacions que descriuen la part real i imaginària de la impedància també hi són representades. Així pot ésser observat que les equacions proposades s'ajusten a les dades experimentals.

4.2.1 Anàlisis de les dades

En la secció anterior hem vist que el comportament de la impedància de cada mostra respon a unes equacions, 4.1 i 4.2, definides per quatre paràmetres: R_0 , f_0 , X_{\max} i f_{\max} . Per a ser més precisos no usarem R_0 sinó $R_{\square} = R_0 \cdot W_S/L_S$ (Ω/\square) que és independent de la geometria de la mostra. A la figura 4.2 podem veure que aquest paràmetres són diferents per a les diferents capes primes varien amb la densitat i amb la mida de les mostres. Així doncs, aquest quatre paràmetres extrets de les mesures són el que defineixen la conducció en alterna a través de les capes primes. Per tant, val la pena analitzar la seva dependència amb la geometria de la mostra i la densitat de nanotubs per intentar discernir el funcionament dels mecanismes de transport per a les xarxes aleatòries de nanotubs de carboni.

En la literatura està àmpliament documentada la dependència entre la densitat de nanotubs de carboni per mostra, i la resistència de quadre en continua R_{\square} , així com amb l'absorció òptica [45, 4, 46, 47, 48, 49] tal com es mostra a la figura 3.7. En aquest cas les dimensions no juguen cap paper pel fet de estar tractant amb la resistència de quadre, la qual és independent de la mida i geometria de la mostra.

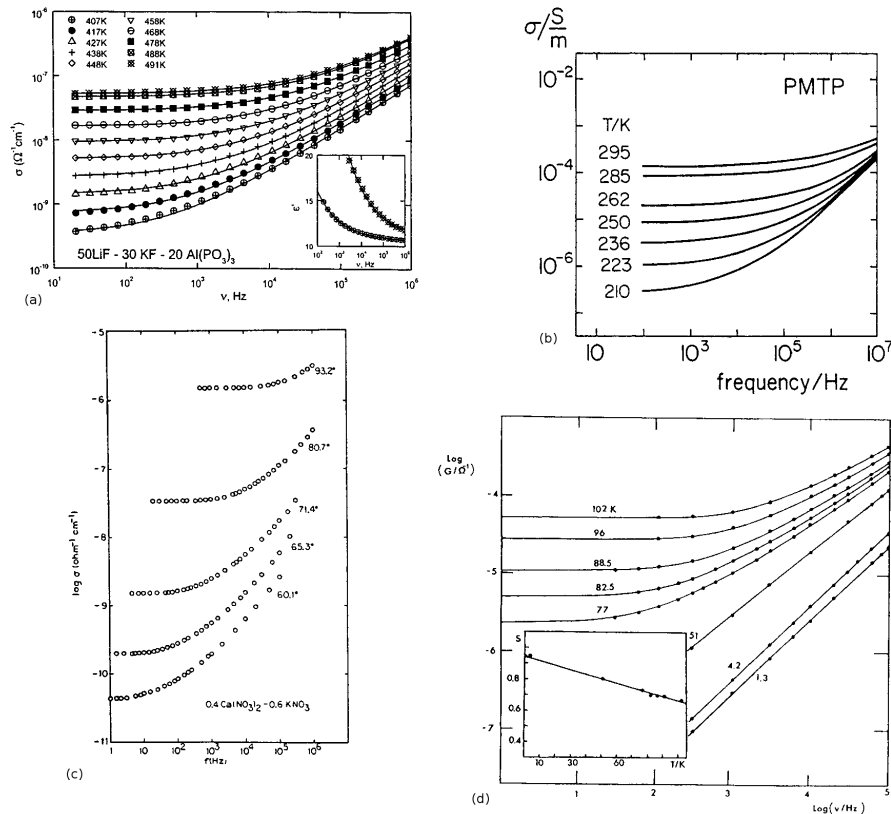


Figura 4.4: Conductivitat en alterna per a un conductor iònic típic (a) i (c); i per a un conductor electrònic (b) i (d). Els diferents sòlids amorfs són: (a) vidre 50LiF-30KF-20Al(PO₃)₃ publicat per Kulkarni, Lunkenheimer, and Loidl, 1998. (b) Poly(methylthiophene) publicat per Rehwald, Kiess, and Binggeli, 1987. (c) 0.4Ca(NO₃)₂-0.6KNO₃ publicat per Howell *et al.*, 1974. I (d) una capa prima amorfa de germani publicat per Long and Balkan, 1980.

De manera que considerem la resistència de quadre com una característica intrínseca de la xarxa juntament amb l'absorció òptica de les mostres.

La freqüència de tall, per a la part real i el mòdul, així com la freqüència del màxim de la part imaginària són les característiques menys estudiades en funció de la densitat de nanotubs [45, 4, 46]. I mai han estat estudiades en funció de la geometria de les mostres. Així que seran en aquestes característiques sobre les que fixarem els nostres esforços.

En primer lloc estudiem com varien les dues freqüències de tall i la del màxim en funció de la mida de les mostres i de la densitat de nanotubs. Degut a que la densitat de nanotubs dipositada a cada mostra no pot ser esbrinada fàcilment

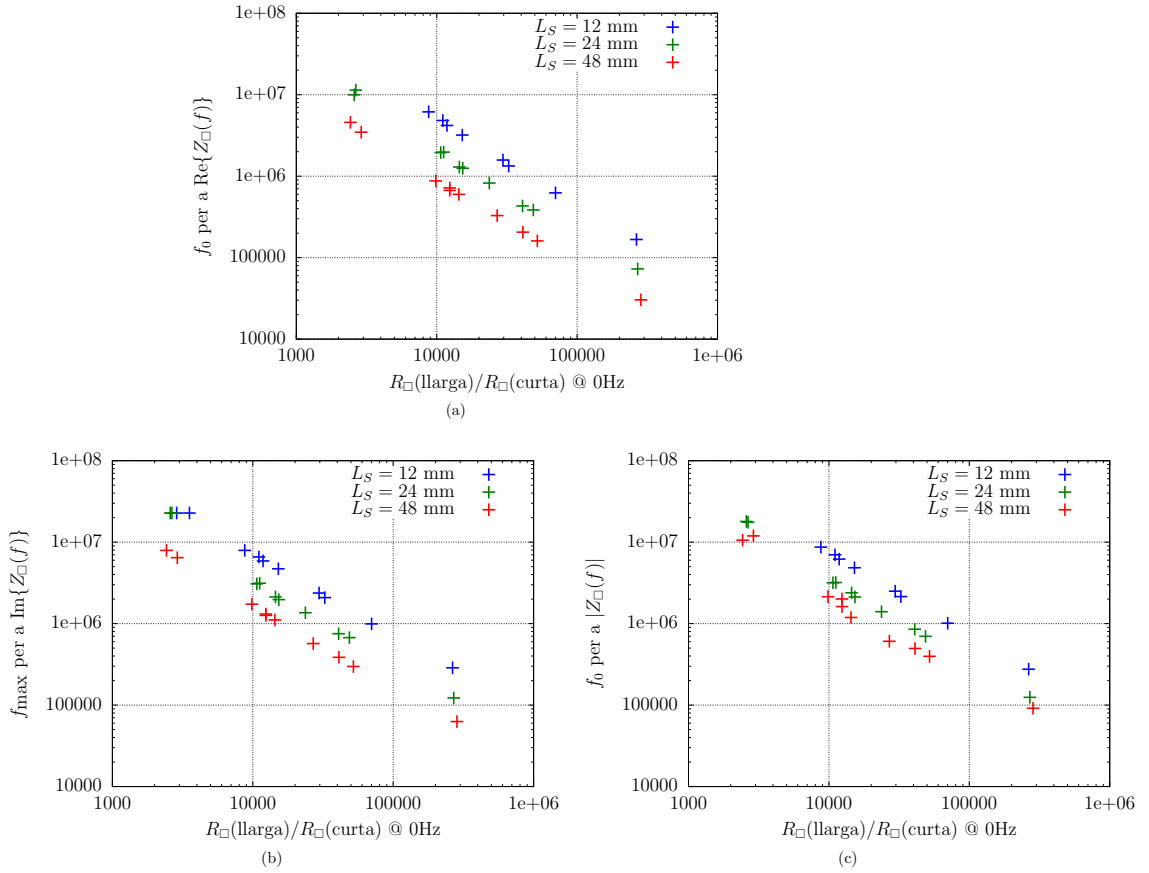


Figura 4.5: (a) Freqüència de tall f_0 per a la part real de la impedància de quadre, (b) freqüència de tall f_0 pel mòdul de la impedància de quadre i (c) freqüència del màxim de la part imaginària de la impedància de de quadre en funció de la resistència de quadre R_{\square} en continua. En les tres gràfiques es pot veure la dependència, descrita a la literatura, de les característiques freqüencials amb R_{\square} , que està relacionada, de forma inversa, amb la densitat de nanotubs de carboni. Però també veiem que la longitud de les mostres juga un paper determinant en les freqüències observades, per a cada longitud les dades formen una recta diferenciada de la resta.

usarem la resistència de quadre i l'absorció òptica com a magnituds proporcionals. Si es representen f_0 i f_{\max} en funció de R_{\square} , distingint les mostres de diferent longitud, (figura 4.5) es pot veure que certament existeix una dependència clara entre les diferents freqüències estudiades, f_0 i f_{\max} , i R_{\square} , i en conseqüència amb la densitat de nanotubs de carboni per unitat de superfície. Però al mateix temps també observem que les dades representades cauen en diferents rectes per a les diferents longituds de les mostres. Indicant que aquestes freqüències també depenen de la longitud de la mostra.

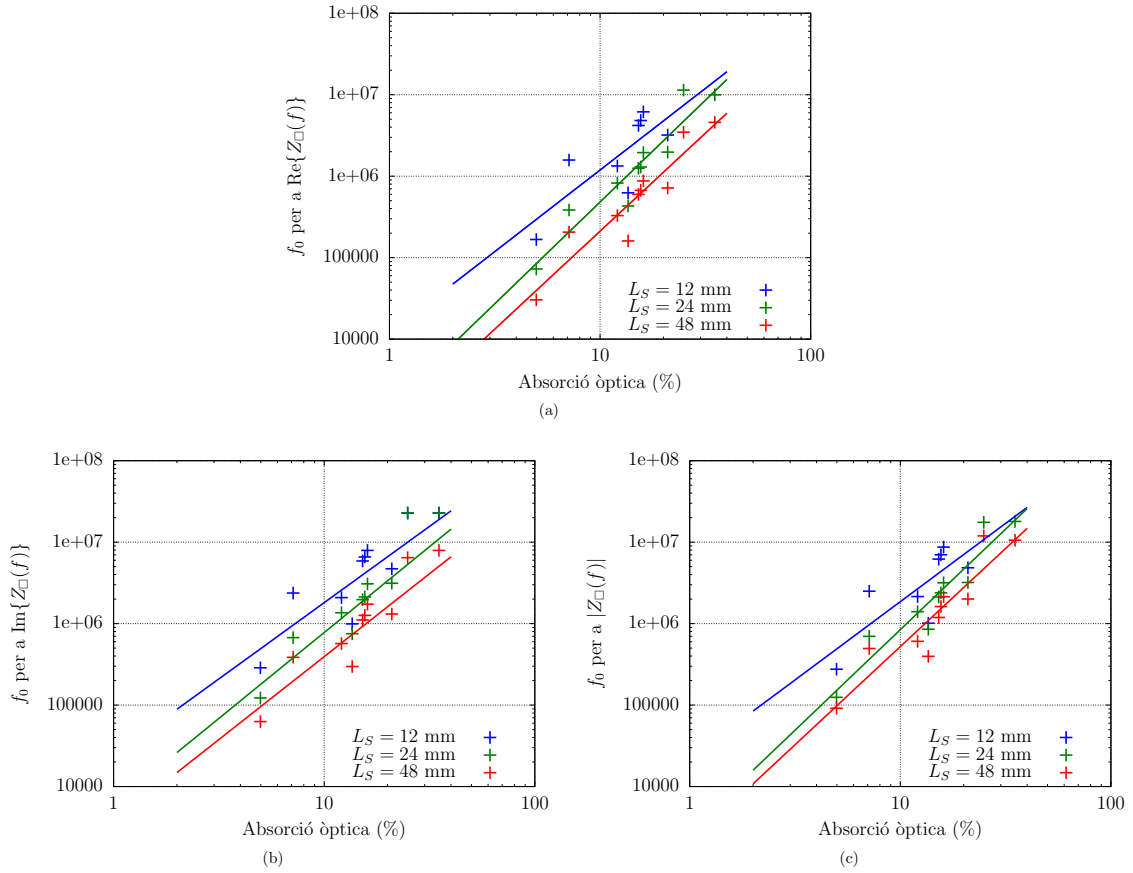


Figura 4.6: (a) Freqüència de tall f_0 per a la part real de la impedància de quadre, (b) freqüència de tall f_0 pel mòdul de la impedància de quadre i (c) freqüència del màxim de la part imaginària de la impedància de de quadre en funció de l'absorció òptica a $\lambda = 550$ nm. En les tres gràfiques es pot veure la dependència, descrita a la literatura, de les característiques freqüencials amb l'absorció òptica, que està relacionada, de forma directa, amb la densitat de nanotubs de carboni. Tot i que les dades formen un núvol de punts, més que unes rectes, les línies de tendència ajustades per als resultats de cada longitud de mostra suggereixen la mateixa dependència amb la geometria de les mostres que la trobada a la figura 4.5.

Un aspecte interessant de l'interdependència entre R_{\square} i les freqüències de tall i del màxim és que ha estat trobada en altres materials, a priori, completament diferents dels que nosaltres hem produït. Aquest materials són els sòlids desordenats, com per exemple, els vidres conductors [50]. Així que caldria preguntar-nos sí els mecanismes de conducció estudiats en els sòlids desordenats poden ésser extrapolats a les xarxes desordenades de nanotubs de carboni. I potser encara més interessant: sí tot el que descobrim de les xarxes aleatòries de nanotubs pot ser extrapolat en

l'altre direcció.

Per confirmar que f_0 i f_{\max} depenen de la densitat de nanotubs i de la mida de les mostres recorrem a l'absorció òptica. L'avantatge de l'absorció òptica davant de la R_{\square} és que no és una magnitud elèctrica. És a dir, que és independent dels mecanismes de transport. En la figura 4.6 podem veure que, apesar que les dades formen un núvol més que una recta, per a mostres de diferent longitud les freqüències segueixen diferents línies de tendència.

Per això es pot afirmar que el transport en alterna, en les xarxes aleatòries de nanotubs de carboni, està governat per la densitat d'aquests, tal com ha estat observat per altres investigadors [45, 46, 4], però també per la longitud de les mostres, fet desconegut fins al moment. Així que cal preguntar-se com influeix la variació de la longitud de les mostres sobre la freqüència de tall.

Taula 4.1: Mitjana de les relacions entre les freqüències estudiades per a mostres de la mateixa densitat però diferent longitud: $f_{\text{Curta}}/f_{\text{Llarga}}$. S'hi pot apreciar que al doblar la longitud les freqüències es veuen reduïdes per un factor 2. Igualment al augmentar la longitud de les xarxes per 4 les freqüències es veuen reduïdes per un factor 4 aproximadament.

$L_{\text{Llarga}}/L_{\text{Curta}}$	2	4
Relació f_0 per a $\text{Re}\{Z\}$	2.5140	5.8567
Relació f_{\max} per a $\text{Im}\{Z\}$	2.1758	4.2788
Relació f_0 per a Z	1.9644	3.7716

Per a veure com canvien les característiques freqüencials al variar la mida prenem les mostres de diferent mida però igual densitat de nanotubs de carboni i dividim entre ells els valors de les freqüències d'interès, f_0 i f_{\max} . Així podem veure que al doblar la longitud les freqüències es veuen reduïdes a la meitat. I al quadruplicar la longitud de les mostres les freqüències es veuen reduïdes per un factor de quatre, aproximadament. Això és pot veure a la taula 4.1, on hem pres la mitjana de les relacions entre les freqüències de les mostres curtes entre les de les llargues.

Aquesta relació es pot veure també en la figura 4.7 on hi ha representades les relacions de totes les característiques freqüencials respecte de l'absorció òptica. D'aquesta manera es pot comprovar que aquesta relació no depèn de la densitat de nanotubs de carboni sinó que només depèn de la longitud de les mostres. Això ens porta a pensar que si bé el valor de, per exemple, f_0 està condicionada per la densitat de nanotubs de carboni però no depèn exclusivament d'ella. I per tant, el que apunten Coleman [45] i Grüner [4], que la freqüència de tall f_0 , i per extensió les altres característiques freqüencials, depèn de la distància entre nodes (connexions

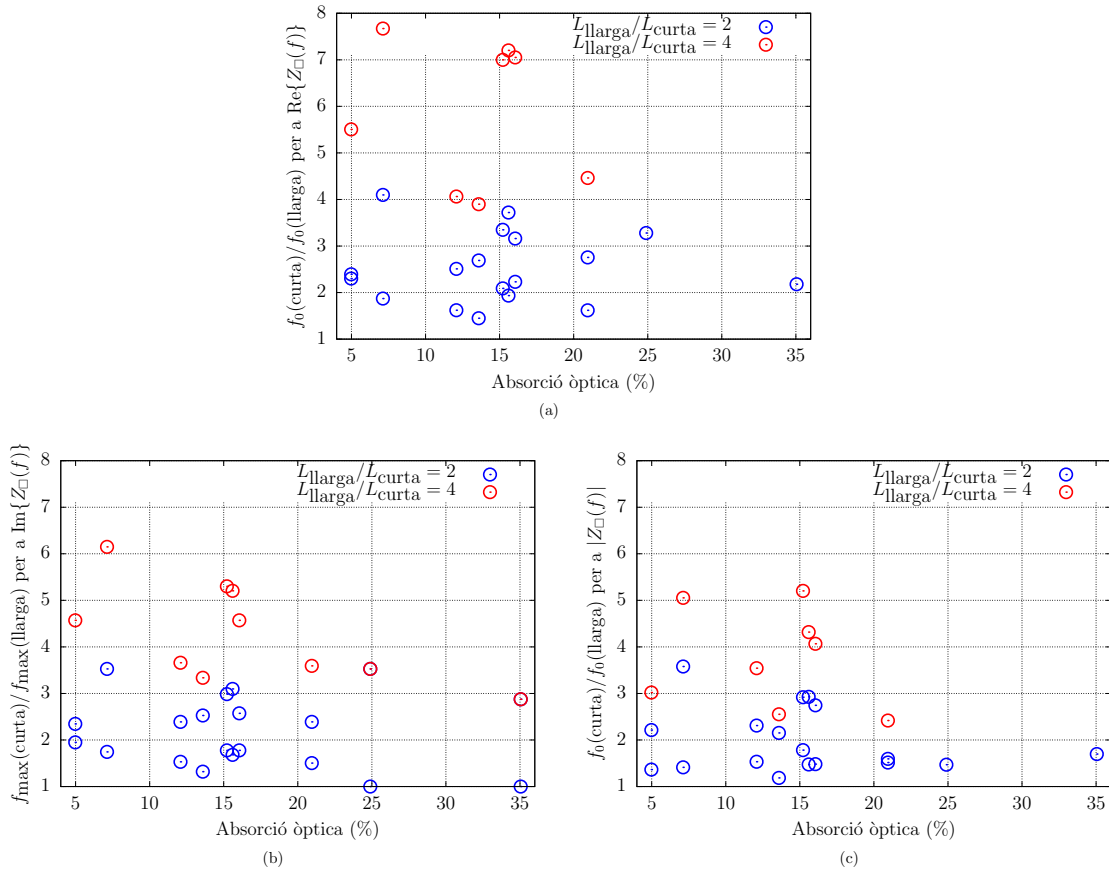


Figura 4.7: Relació entre les característiques freqüencials (f_0 i f_{\max}) per a mostres amb la mateixa densitat de nanotubs en funció de l'absorció òptica d'aquestes i la relació de longituds de les mostres. (a) Relacions estudiades per a la freqüència de tall de la part real de $Z(f)$. (b) Relacions estudiades per a la freqüència del màxim de la part imaginària de $Z(f)$. (c) Relacions estudiades per a la freqüència de tall pel mòdul de $Z(f)$.

entre nanotubs) adjacents dintre de la xarxa és revela fals. Fals ja que al mantenir la densitat de tubs però canviant la mida de les mostres aquesta freqüència canvia. Si bé també hem demostrat que la densitat juga un paper important en el valor de la freqüència de tall. Aquesta importància no és determinada per la distància entre nodes sinó que aquesta és una conseqüència de la primera. Així doncs què és el que determina el valor de la freqüència de tall o del màxim per a la part imaginària?

Tenint en compte que la resposta de la part real de $Z(f)$ és constant a baixa freqüència i del mateix valor que a DC podem dir que els electrons “veuen” la xarxa d'una manera igual a baixes freqüències. A baixes freqüències els semiperíodes són prou llargs perquè els electrons creuin tota la xarxa. Així sembla lògic relacionar la

freqüència de tall amb la longitud del camí conductor que segueixen els electrons dintre de la xarxa. Aquesta hipòtesi és veu reforçada pels resultats mostrats a la taula 4.1.

En la següent secció ens dedicarem de forma extensa a analitzar i provar els arguments de Coleman i Grüner amb simulacions i de forma teòrica, així com el proposat per nosaltres en funció de la densitat de tubs i la seva longitud.

Capítol 5

Xarxes aleatòries i complexitat

En el capítol anterior hem mostrat que la conductivitat en alterna per a les xarxes aleatòries de nanotubs de carboni es comporta de manera similar a la dels sòlids desordenats, i en conseqüència la impedància de les xarxes de nanotubs pot ser ajustada amb una corba similar a la dels sòlids desordenats. I que les característiques d'aquesta corba estan governades tant per la densitat de nanotubs de carboni per unitat d'àrea, com per la longitud de les capes primes de nanotubs de carboni. Cal preguntar-se doncs, el per què d'aquesta dependència i d'on sorgeix aquesta.

En aquest capítol ens valdrem d'unes senzilles simulacions per descriure estadísticament les propietats geomètriques i topològiques de les xarxes aleatòries de nanotubs de carboni. Després, a partir d'aquesta descripció estadística, proposarem un model que ens permeti explicar les característiques de la impedància trobada de forma experimental.

5.1 *Nanomikado*

Per a trobar la descripció estadística de les propietats geomètriques de les xarxes de nanotubs, com a primera aproximació, simplifiquem els tortuosos nanotubs de carboni per uns elements rectes i de gruix infinitesimal. Aquest tubs seran *depositats* de manera aleatòria en al simulació. Un cop generats el tubs el que obtenim és un escampall de segments de recta (figura 5.1). Aquest escampall pot evocar un mikado a mitja partida, és, de fet, d'aquest joc de taula francès d'on prenem el nom del nostre model per estudiar la xarxa aleatòria: *nanomikado*.

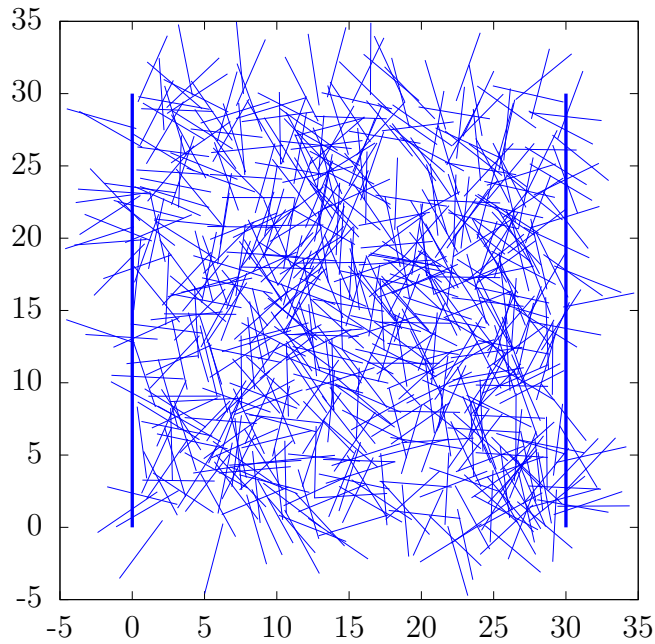


Figura 5.1: Xarxa de tubs isotròpica generada amb una densitat de tubs per unitat de superfície $\rho = 0.75$, una mida de xarxa $L_S = 30$ i una longitud de tub $L_T = 5$. El que considerarem els contactes hi són indicats per mitjà dels dos segments verticals a banda i banda de la figura

5.1.1 Paràmetres d'entrada per a la simulació

Les característiques, geomètriques i topològiques, que volem estudiar dependran d'una serie de paràmetres d'entrada de la simulació alguns dels quals seran variats de forma sistemàtica:

Dimensió de la xarxa L_S És, simplement, la longitud del costat del quadrat on els tubs són dipositats de forma aleatòria.

Posició dels tubs Aquesta, definida per un extrem del tub, es generada mitjançant una variable aleatòria uniforme bidimensional dintre del quadrat $[0, L_S] \times [L_S, 0]$.

Longitud dels tubs L_T Serà un valor fixe, per tant, aquest paràmetre d'entrada no serà generat de forma aleatòria per a cada tub.

Densitat de tubs ρ Nombre de tubs per unitat d'àrea. És la magnitud, juntament amb L_S que ens fixarà el nombre de tubs, N_T , que formen la xarxa. Com

que ha d'ésser un nombre enter simplement prendrem l'enter més pròxim:
 $N_T = \lceil \rho L_S^2 \rceil$

Orientació dels tubs Θ Paràmetre que ens determinarà el grau d'isotropia de la xarxa. En la simulació duta a terme en aquest treball considerem que els tubs no tenen cap orientació preferida, així doncs, la xarxa la podem considerar completament isotròpica. L'orientació de cada tub està determinada per el valor que pren una variable aleatòria uniforme en l'interval $[0, 2\pi)$.

Un cop tots els tubs estan generats amb els paràmetres d'entrada desitjats el que obtenim és el que es pot veure a la figura 5.1.

5.1.2 Resultats de la simulació

Els resultats de la simulació, apart de quelcom similar a un mikado a mitja partida, seran dades que ens descriuran les característiques geomètriques: distància entre nodes adjacents de la xarxa. I característiques topològiques: nombre de nodes per tub i la percolació, o no, de la xarxa. Per percolació entenem si la xarxa aleatòria de tubs connecta dos punts qualsevols de la xarxa, en el nostre cas dos costats oposats que equivaldrien als contactes elèctrics. Per a extreure aquestes dades de l'escampall de palets que hem generat amb certa combinació de paràmetres d'entrada en primer lloc haurem de trobar les interseccions, és a dir la posició dels nodes, entre els diferents tubs. El procediment per a obtenir aquesta informació esta descrit a l'annex A i la seva implementació en JAVA a l'annex B.

Un cop hem determinat les interseccions entre tubs el més senzill i immediat és fixar-nos en la distància entre nodes adjacents i el nombre de nodes per cada tub, la percolació ja requerirà més reflexió i capacitat computacional. Aquestes dues magnituds poden ser modelades per alguna variable aleatòria, continua una i discreta l'altre. Evidentment les conclusions que extraïem de les simulacions seran quelcom empíric. Cal dir que les realitzacions de les xarxes són finites, i amb finites volem dir que la seva extensió està limitada per la capacitat de càlcul de la màquina on es duen a terme aquestes. Degut a que les xarxes tindran vores, amb tota seguretat apareixeran efectes no esperats en els resultats. Una possible solució seria, enlloc de realitzar les simulacions sobre \mathbb{R}^2 , realitzar-les sobre un torus. Així l'efecte de vores quedaria eliminat. Però degut a la complicació que introduiria en el desenvolupament del codi i la manca, llavors, de dos costats oposats de la xarxa on poder definir els contactes elèctrics per determinar la percolació hem decidit no dur a terme aquesta opció.

Distància entre nodes

Coneixent la posició relativa de cada node dintre dels dos tubs que es creuen, tal com es descriu a l'annex A, és molt senzill extreure la distància entre nodes adjacents, d_n . Aquestes dades consistiran en una llista, més o menys gran, de nombres reals. Per a poder identificar la distribució de probabilitat que segueixen les dades hem de recórrer a l'histograma. En aquest cas, figura 5.2, sembla prou raonable modelar la distància inter-nodal amb una variable exponencial, amb funció de densitat de probabilitat $f(x; \lambda) = \lambda \exp(-\lambda x)$. Tot i això en la figura 5.2 podem observar que per a la quarta xarxa mostrada, $L_T = 10$ i $\rho = 1$, l'histograma es desenganxa de la funció exponencial. Concretament podem veure que trobem un nombre de distàncies inter-nodals majors que les descrites per una variable aleatòria exponencial. Aquesta divergència es deguda al l'efecte de vores: aprop de la vora del quadrat on generem la xarxa podem trobar algun tros de tub però no hi haurà la mateixa densitat que la trobada dintre de $[0, L_S] \times [L_S, 0]$. Les densitats de tubs menors possibiliten que la probabilitat de l'existència de distàncies inter-nodals més grans sigui major. Per altre banda les dades no podran seguir mai una distribució exponencial a tot el rang

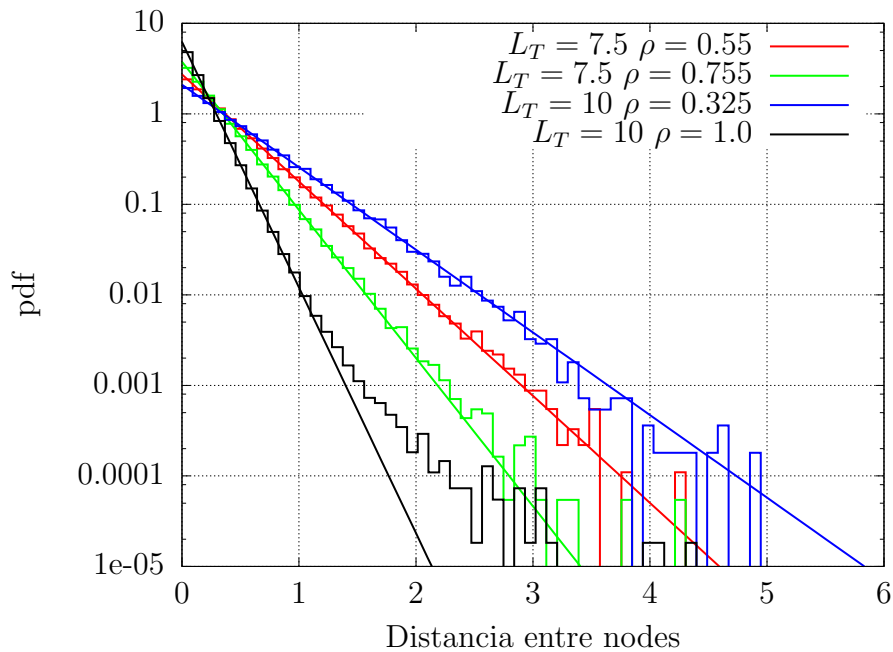


Figura 5.2: Estimació de la densitat de probabilitat mitjançant l'histograma, línia esglaonada, i la seva aproximació, línia recta, mitjançant la funció de densitat de probabilitat exponencial, per a diferents xarxes aleatòries. La mida de les xarxes L_S és igual a 100, mentre que la resta de paràmetres d'entrada estan indicats a la figura.

on aquesta està suportada (\mathbb{R}^+) ja que no podrà existir, en les nostres xarxes, alguna distància inter-nodal major que la longitud dels tubs L_T que formen la xarxa. De manera que és més exacte dir que la distància inter-nodal, d_n segueix una distribució exponencial dintre d'un cert rang, encara que fora d'aquest rang els errors suposin una contribució marginal degut a la baixa probabilitat d'ocurrència de distàncies inter-nodals grans.

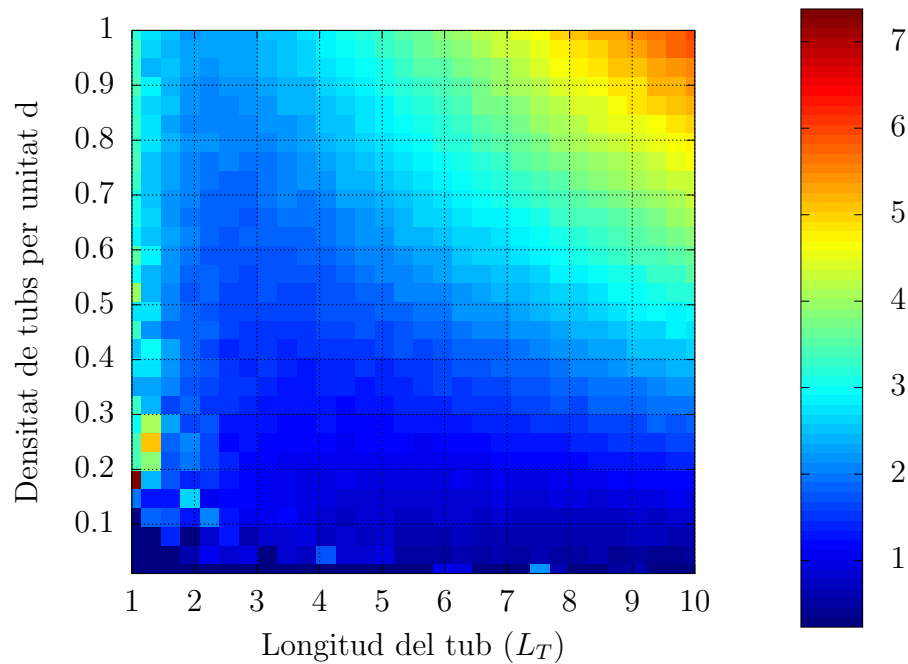


Figura 5.3: Valor del paràmetre λ estimat mitjançant la mitjana, $\lambda = 1/E(d_n)$, de la distància entre nodes per a diferents configuracions d'entrada variades sistemàticament.

Degut que la distribució exponencial és uniparamètrica, està definida per un únic paràmetre λ , podem preguntar-nos com varia λ , figura 5.3, per diferents valors de ρ , densitat de tubs, i L_T , longitud dels tubs. Donat que λ ens proporciona una noció de la freqüència d'aparició de nodes en els tubs aquest sembla un bon paràmetre per a descriure les xarxes. Però tot i això no ens dona cap informació sobre la percolació de la xarxa, per això en la següent secció estudiarem el nombre de nodes per tub, N_n , que, tal com veurem en la secció 5.1.2, si ens donarà una noció de la percolació de la xarxa.

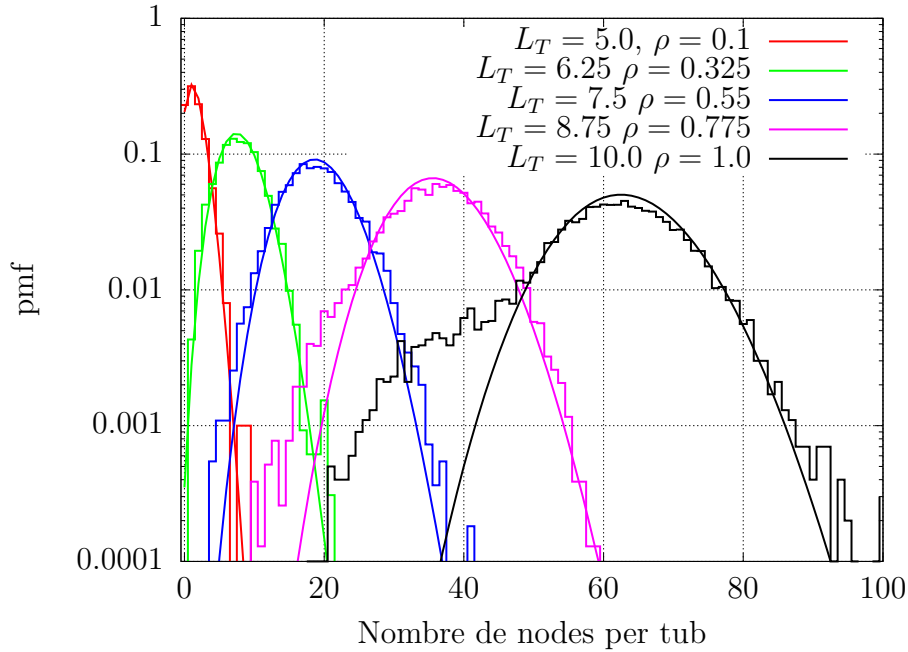


Figura 5.4: Estimació de la densitat discreta de probabilitat del nombre de nodes per tubs per a diferents realitzacions del *nanomikado* (línia escalonada) i la distribució de Poisson que s'ajusta a les dades (línia sòlida). Totes les diferents xarxes tenen una mida $L_S = 100$. És força evident que per algunes realitzacions, $L_T = 10$ i $\rho = 1$, la distribució de Poisson no descriu estrictament les dades fruit de les limitacions de la simulació i de l'efecte de vores.

Nodes per tub

Per a trobar la descripció estadística del nombre de nodes per tub, N_n , procedim de la mateixa manera que amb la distància entre nodes. En la figura 5.4 veiem que el nombre de nodes per tub es pot descriure de forma aproximada, millor per a densitats de tubs ρ baixes, mitjançant una distribució de Poisson. Això sembla prou lògic ja que si la distància entre nodes està descrita per una variable exponencial, de paràmetre λ , el nombre de nodes en un tub, de longitud L_T , seguirà una distribució de Poisson amb mitjana λL_T :

$$P\{N_n = k\} = \frac{(\lambda L_T)^k e^{-\lambda L_T}}{k!} \quad (5.1)$$

En aquest cas podem apreciar que, per a certes realitzacions de la xarxa, la distribució de Poisson no sembla una bona descripció de les dades. Ací podem tornar a esgrimir l'efecte de vores com el causant de les desviacions de les dades respecte al que esperàvem. De manera més concreta, la caiguda de la densitat de tubs a les

vores de la xarxa simulada, fa que el nombre de nodes, en els tubs que es troben a la vora, sigui menor. Fruit d'això la probabilitat de trobar tubs amb pocs nodes és major que la que caldria esperar. De fet l'excés de tubs amb un nombre de nodes menor de l'esperat pot ésser modelat com la contribució d'una altre xarxa aleatòria, amb uns paràmetres d'entrada diferents, sumada a la original: figura 5.5.

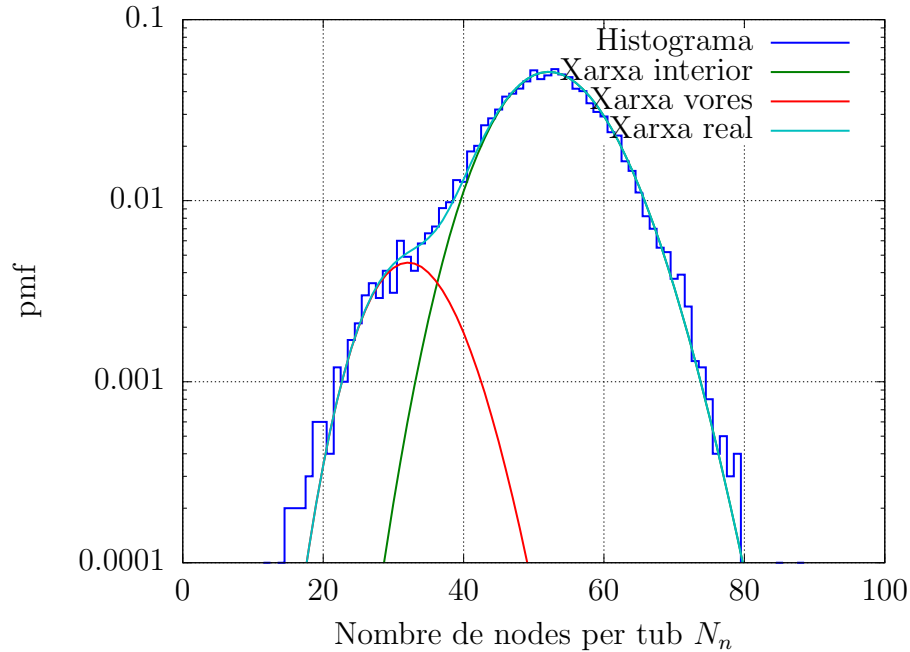


Figura 5.5: Estadística del nombre de nodes per tub N_n per a una xarxa generada en un quadrat de costat $L_S = 100$ amb una longitud dels tubs $L_T = 9.0526$ i una densitat de tubs per unitat d'àrea $\rho = 1$. L'efecte de vores es fa palès ja que podem identificar una segona distribució de probabilitat per a N_n , igualment seguint una estadística de Poisson, fruit de la caiguda de densitat de tubs en els extrems de la xarxa.

El nombre de nodes per tub ens pot donar alguna informació sobre si la xarxa es troba per sobre o per sota del límit de percolació ja que ens explica si els tubs estan interconnectats entre si i en quin grau. Si la mitjana de nodes per tubs és molt superior a dos podem dir sense por a equivocar-nos que la xarxa estarà per sobre del límit de percolació. Així que des de qualsevol tub podem arribar, fent el camí que sigui, a qualsevol altre tub de la xarxa. En la següent secció usarem aquest argument estadístic, juntament amb d'altres arguments, per abordar la qüestió de la percolació en les xarxes aleatòries de tubs.

Percolació

La percolació és una característica molt important quan treballem amb xarxes aleatòries de qualsevol tipus. En la percolació el material sota estudi, en el nostre cas les xarxes aleatòries de nanotubs de carboni o la seva versió virtual de palets, passa de ser un aïllant a un conductor. Així doncs, hem de definir un paràmetre a partir del qual podem trobar el llindar de percolació. El llindar o límit de percolació és el valor d'algun paràmetre, normalment la densitat d'elements conductors, a partir del qual la xarxa, o material compost, passa de ser un aïllant a un conductor de forma abrupta.

Així doncs, el problema rau en determinar si una xarxa, generada amb uns paràmetres d'entrada donats, es troba o no per sobre del límit de percolació. Aquí, el problema pot ser tractat des de dues òptiques completament diferents però amb resultats coincidents. La primera aproximació recorre a la força bruta computacional, mentre que la segona usa la descripció estadística del nombre de nodes per tub.

En primer lloc, donat que coneixem a quins tubs està connectat cada tub simplement hem de desplegar l'arbre de connexions des d'un contacte fins a arribar a l'altre contacte de la xarxa o adonar-nos que és impossible arribar-hi. Amb això el que estem fent, en realitat, és buscar el camí que uneix els dos contactes passant pel menor nombre de tubs possible. Més endavant, secció 5.2, veurem que aquest serà el camí de menys resistència. Però abans de res hem de definir l'estructura de dades que conté la informació sobre la interconnexió dels tubs: \mathcal{L} . Aquesta estructura de dades és una llista de llistes, així que la podem definir com $\mathcal{L} = \{\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \dots, \mathcal{L}_i, \dots, \mathcal{L}_n\}$, on \mathcal{L}_i és la i -èsima subllista que conté el "número de sèrie" de tots els tubs que creuen amb el tub i . Aquestes dades són tot el que necessitem per a buscar el camí òptim, el de menor resistència, mitjançant l'algorisme 1.

Així doncs podem discernir de forma segura si una xarxa compleix la condició de percolació o no. Ara bé, l'interessant és analitzar la percolació de diferents xarxes variant de forma sistemàtica els seus paràmetres d'entrada, L_T i ρ . Per a xarxes isòtropes podem observar que existeix una frontera de percolació ben definida tal com es pot observar en la figura 5.6. Cal preguntar-se si podríem determinar alguna corba, $\rho_c = f(L_T)$, en l'espai $(L_T, \rho) \in \mathbb{R}_+^2$ que generés aquesta frontera. La resposta és sí, i l'equació 5.2 ha de tenir una dependència quadràtica inversa sobre L_T , ja que, per definició, ρ és el nombre de tubs per unitat de superfície:

$$\rho_c = f(L_T) = \alpha + \frac{\beta}{L_T^2} \quad (5.2)$$

Aquesta funció, un cop determinats correctament els paràmetres, $\alpha = 0$ i $\beta = 5.5$, ajusta perfectament la frontera de percolació tal com és veu a la figura 5.6. El valor

Algorithm 1 Algorisme usat per a trobar el camí òptim, minimitzant el nombre de tubs visitats. L'algorisme recorre tots els possibles camins, sense caure en cicles, i sí el camí existeix retorna el nombre de tubs visitats. En cas contrari retorna -1.

```

Connectat ← fals
Nombre de tubs visitats ← 0
Tubs actuals ← Contacte inicial
Tubs connectats ← ∅
Tubs visitats ← ∅
repeat
  Tubs connectats ←  $(\cap_i \mathcal{L}_i) \setminus$  Tubs visitats,  $\forall i \in$  Tubs actuals
  Tubs visitats ← Tubs visitats  $\cup$  Tubs actuals
  Nombre de tubs visitats ← Nombre de tubs visitats +1
  if Tubs actuals  $\cap$  Contacte final  $\neq \emptyset$  then
    percolated ← true
  end if
  Tubs actuals ← Tubs connectats
  Tubs connectats ← ∅
until Connectat || Tubs actuals = ∅
if  $\neg$  Connectat then
  Nombre de tubs visitats ← -1
end if

```

de α , en el nostre cas, és zero per el rang dels paràmetres d'entrada presos per a fer la simulació, però sembla lògic pensar que ha de complir $\alpha > 1/L_S^2$, ja que si féssim $L_T = \infty$ tindríem que posar al menys un tub a la xarxa perquè unís els dos contactes.

La segona aproximació possible és usar la descripció estadística del nombre de nodes per tub. La idea central és que si tots el tubs tenen com a mínim 2 nodes, aquest fet implica que des de qualsevol tub podem arribar a qualsevol altre i en conclusió la xarxa es trobarà per sobre del límit de percolació. Per tant, podem considerar que si la mitjana de nodes per tub d'una xarxa, $\langle N_n(\rho, L_T) \rangle$, és igual o superior a un cert nombre, η , la xarxa es trobarà per sobre o en el límit de percolació. Per tant la funció que genera la frontera de percolació serà:

$$\langle N_n(\rho, L_T) \rangle = \eta \tag{5.3}$$

En el nostre cas η serà igual a 3.5.

Una altre opció, seguint amb l'aproximació estadística, que també implica el nombre de nodes per tub és, en lloc d'usar el nombre mitjà de nodes per tub, usar

la probabilitat que els tubs tinguin 2 o més nodes. Això és:

$$P\{N_n(\rho, L_T) \geq 2\} = \frac{\text{Nombre de tubs amb 2 o més nodes}}{\text{Nombre de tubs}} \quad (5.4)$$

Veiem, a la figura 5.6, que $P\{N(\rho, L_T) \geq 2\} = 0.85$ genera la frontera de percolació de manera correcta. Òbviament, aquesta equació (5.4) i les dues anteriors (5.2 i 5.3), coincideixen amb la frontera observada mitjançant les simulacions a la figura 5.6.

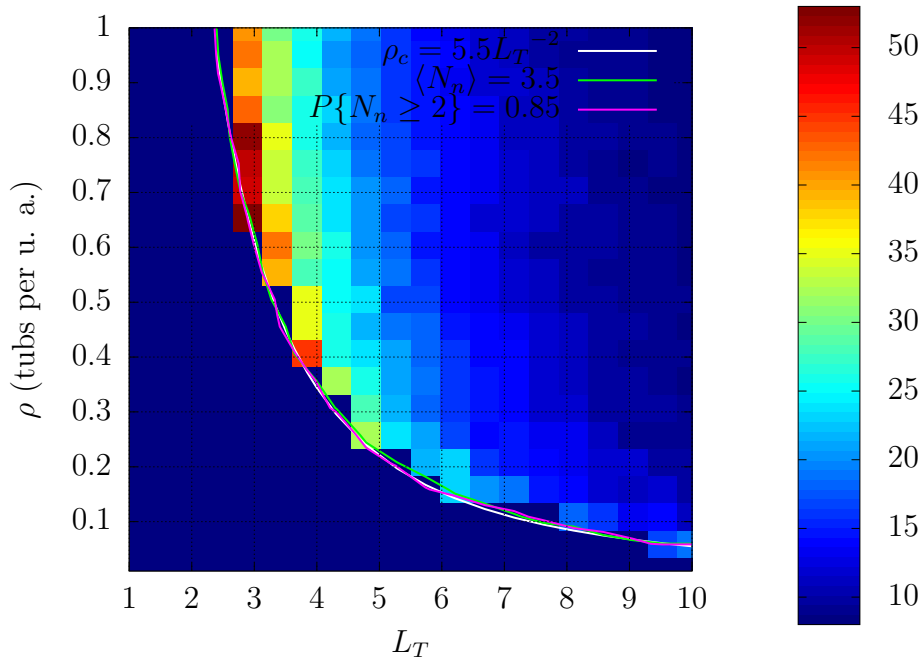


Figura 5.6: Estudi sistemàtic del nombre d'elements conductors que formen el camí que n'implica menor nombre. A sobre hi ha superposada la frontera de percolació calculada mitjançant els mètodes descrits mitjançant les equacions 5.2, 5.3 i 5.4.

Un cop hem descrit les característiques geomètriques i topològiques de les xarxes aleatòries, podem usar aquestes descripcions per a formular certes hipòtesis que ens permetran deduir el comportament dels electrons dintre de les xarxes aleatòries de nanotubs de carboni sotmeses a un camp elèctric altern.

5.2 Transport en alterna dintre d'un *nanomikado*

Primer de tot hem de fer alguna hipòtesi que ens ajudi a trobar una descripció satisfactòria del transport a través de xarxes de conductors desordenats. Degut a la

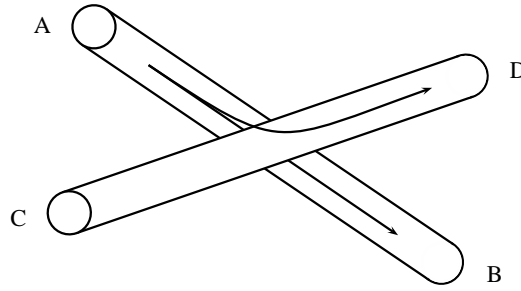


Figura 5.7: Possibles camins que pot seguir un electró quan travessa un node de la xarxa. Depenent del camí seguit, la resistència que trobarà aquest electró, serà diferent: $R_{A \rightarrow B} \ll R_{A \rightarrow D}$

complexitat de les xarxes que són interessants per al nostre estudi, xarxes amb un nombre molt alt de nodes, resulta computacionalment intractable intentar resoldre el problema amb la maquinaria de la teoria de circuits. En el nostre cas resulta interessant disposar d'alguna magnitud que pugui ésser considerada proporcional a la impedància de la xarxa. Una bona candidata pot ésser el nombre de nodes creuats per un electró que viatja per la xarxa. Aquesta hipòtesis esta basada en el fet que els nanotubs de carboni són bons conductors, en aquest cas els considerarem tots metàl·lics, i que la principal contribució a la resistència de la xarxa vindrà donada pels nodes. Arribats a aquest punt cal fer algunes consideracions sobre els tipus de nodes que existeixen en la nostra xarxa.

Si no es prenen en consideració els contactes elèctrics externs, a la xarxa només existeixen dos tipus de nodes. El principal problema és que la tipologia dels nodes no està fixada a priori, sinó que depèn del comportament dels electrons. Així doncs un mateix node pot resultar en una de les dues tipologies depenent del comportament de l'electró que el travessa. El node que sigui travessat per un electró sense canviar de tub rebrà el nom de node intra-tub. I de forma alternativa, si l'electró canvia de tub al travessar el node, aquest rebrà el nom de node inter-tub. Si existeixen dues tipologies de nodes cal, doncs, qüestionar-se respecte la seva resistivitat. Així podem assumir que els nodes intra-tub són molt menys resistius que els inter-tub [51]. Això és, prenent la nomenclatura de la figura 5.7: $R_{A \rightarrow B} \ll R_{A \rightarrow D}$ ja que $|\Delta E_{A \rightarrow B}| \ll |\Delta E_{A \rightarrow D}|$ [51]. Sembla lògic ja que l'única font de resistència per als nodes intra-tub és la petita deformació es genera entorn del node. Mentres que a la resistència dels node inter-tub hi contribueixen la mateixa deformació i el fet que s'hagi de canviar de tub.

Així doncs caldrà determinar no només el número de nodes travessats, sinó la quantitat de cada tipus. Però, com a primera aproximació, ens ocuparem simplement del nombre de nodes, sense tenir en compte la tipologia d'aquests.

5.2.1 Nombre de nodes travessat per un electró

Donar resposta a quants nodes, independentment del seu tipus, travessa un electró accelerat per un camp elèctric altern viatjant per el nostre *nanomikado* resulta ser una qüestió relativament fàcil. Aquesta distància serà la que viatja l'electró en un semiperíode de la senyal. Prenem el semiperíode perquè al llarg d'un període l'electró va i ve retornant a la posició inicial. Així que contariem els mateixos nodes dues vegades.

Sabem que la velocitat dels electrons dintre dels tubs $v(t)$ (m/s) serà proporcional al camp elèctric paral·lel al tub $E_{\parallel}(t)$ (V/m) on es troba l'electró i a la mobilitat dels electrons dintre del tub μ (m^2/sV):

$$v(t) = \mu E_{\parallel}(t) \text{ (m/s)} \quad (5.5)$$

Degut a la orientació aleatòria dels tubs hem de tractar aquest problema en termes de mitjanes. Si prenem l'orientació del camp en la direcció $\theta = \pi/2$ i considerem l'orientació dels tubs, Θ , distribuïda de forma uniforme en l'interval $[0, \pi)$, això és equivalent a considerar Θ distribuïda uniformement en l'interval $[0, 2\pi)$ ja que els tubs són indistingibles si es recorren en un sentit o en el contrari. La velocitat mitjana dels electrons serà:

$$\begin{aligned} \langle v(t) \rangle &= \mu E(t) \int_0^{\pi} \frac{1}{\pi} \sin \theta \, d\theta \\ &= \frac{2\mu E(t)}{\pi} \text{ (m/s)} \end{aligned} \quad (5.6)$$

El següent pas és trobar la distància mitjana recorreguda $\langle \delta \rangle$ durant un semiperíode:

$$\begin{aligned} \langle \delta \rangle &= \frac{2\mu E_0}{\pi} \int_0^{T/2} \sin(2\pi f t) \, dt \\ &= \frac{2\mu E_0}{\pi^2 f} \text{ (m)} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Es pot comprovar que la longitud del camí recorregut per un electró al llarg de la xarxa és inversament proporcional a la freqüència.

Un cop hem determinat la distància mitjana recorreguda $\langle \delta \rangle$ per l'electró podem preguntar-nos pel nombre de nodes que creua. Aquí recorrem a la mateixa reflexió que hem emprat per deduir la distribució estadística del nombre de nodes per tub. Suposem la distància entre nodes distribuïda de forma exponencial, tal com hem trobat a la secció 5.1.2, llavors es pot afirmar que el nombre de nodes segueix, aquí també, un procés de Poisson. Així el nombre de nodes creuats per un electró que recorre una distància $\langle \delta \rangle$ seguirà una distribució de Poisson amb mitjana

$\lambda\langle\delta\rangle$, on lambda és el paràmetre que determina la distribució de probabilitat de la distància entre nodes (secció 5.1.2):

$$P\{N_n(\langle\delta\rangle) = k\} = \frac{(\lambda\langle\delta\rangle)^k e^{-\lambda\langle\delta\rangle}}{k!} \quad (5.8)$$

Així doncs el nombre mitjà de nodes travessats en funció de la freqüència i del paràmetre de xarxa λ serà:

$$\langle N_n(f, \lambda) \rangle = \frac{2\mu\lambda E_0}{\pi^2 f} \quad (5.9)$$

I aquí novament el nombre mitjà de nodes, igual que la distancia mitjana recorreguda per un electró, depèn de forma inversa de la freqüència. Cal remarcar que el nombre mitjà de nodes creuats, expressat segons l'equació 5.9, és per a una xarxa infinita; per això l'evolució de $\langle N_n \rangle$, representada a la figura 5.8, amb la freqüència segueix una dependència proporcional $1/f$.

Apart del nombre de nodes travessats podem preguntar-nos per la probabilitat de no creuar cap node. Això pot semblar un simple *divertimento* matemàtic. Però en realitat és necessari per, en primer lloc, demostrar el que ja apuntàvem a la capítol 4.2.1: que la freqüència de tall observada f_0 no es deguda a que els electrons deixin de creuar nodes per viatjar tant sols dintre dels tubs, sinó a la longitud finita dels camins conductors pels quals viatgen els electrons per dintre la xarxa.

$$\begin{aligned} P\{N_n = 0\} &= 1 - P\{N_n \geq 1\} \\ &= 1 - P\{N_n \geq 1 | \delta > L_{ij}\} \cdot P\{\delta > L_{ij}\} - P\{N_n \geq 1 | \delta \leq L_{ij}\} \cdot P\{\delta \leq L_{ij}\} \\ &= 1 - \int_0^\delta \lambda e^{-\lambda\tau} d\tau - \int_\delta^\infty \frac{\lambda\delta e^{-\lambda\tau}}{\tau} d\tau \\ &= e^{-\lambda\delta} - \lambda\delta E_1(\lambda\delta) \end{aligned} \quad (5.10)$$

On N_n és el nombre de nodes creuats per un electró que recorre una distància δ dintre de la xarxa de tubs. L_{ij} és la variable aleatòria exponencial que descriu la distància entre els nodes adjacents qualsevol i i j . I $E_1(\cdot)$ és la integral exponencial¹.

Si representem la probabilitat de no creuar cap node juntament amb el nombre mitjà de nodes creuats en funció de la freqüència, figura 5.8, veiem que quan $\langle N_n \rangle$ és menor que u, $P\{N_n = 0\} \gg 0$. Això ens permet explicar la segona saturació que observem a les mesures de la resistència en alterna. La saturació, aproximadament a un valor comú per a totes les mostres (figura 4.2a), a alta freqüència ocorre quan

¹ $E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$

la probabilitat, per a un electró, de no creuar cap node creix de forma abrupta o, de manera equivalent, quan $\langle N_n \rangle \ll 1$. Així doncs, després d'aquesta saturació podem considerar que la resistència que observem és fruit només de les propietats intrínseques dels nanotubs de carboni promitjades.

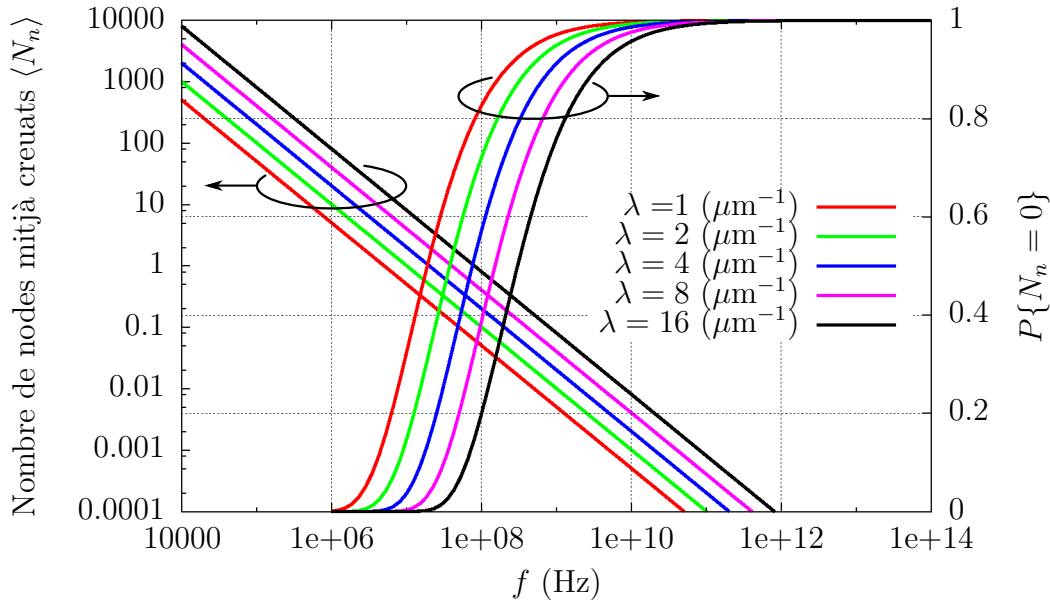


Figura 5.8: Nombre mitjà de nodes creuats per un electró, $\langle N_n \rangle$, i la probabilitat de creuar zero nodes, $P\{N_n = 0\}$, per a xarxes amb diferents valors del paràmetre λ , $\mu = 1 \text{ m}^2/\text{sV}$ i $E_0 = 25 \text{ V/m}$. Es pot observar que per a les freqüències on $\langle N_n \rangle < 1$ la probabilitat $P\{N_n = 0\} \gg 0$ tal com caldria esperar.

Ara bé, què ocorre quan la xarxa deixa de ser infinita? A la probabilitat de creuar zeros nodes res ja que l'“interessant” per a $P\{N_n = 0\}$ ocorre quan els electrons recorren només els tubs entre dos nodes adjacents, implicant escales de distància molt petites. No podem dir el mateix de $\langle N_n \rangle$. Sí la xarxa la deixem de considerar infinita els camins conductors per on viatgen els electrons deixen de ser infinits també i, al seu torn, el nombre de nodes dintre d'aquests deixa de poder adquirir qualsevol valor arbitràriament gran a mesura que es disminueix la freqüència. Així per a freqüències baixes els electrons, dintre d'un mateix camí travessaran tots els seus nodes independentment de la freqüència del camp elèctric. Si considerem només un electró el pas de creuar el mateix nombre de nodes independentment de la freqüència a decreixer amb la freqüència serà abrupte, però si considerem el nombre mitjà de nodes que un electró travessa hem de tenir en compte, també, que la longitud dels diferents camins conductors no serà la mateixa.

Així tindrem una transició suau entre les dues zones de $\langle N_n \rangle$. Una transició suau que serà semblant a la observada en les mesures d'impedància, figures 4.2a i 4.2c.

Combinant les conclusions a les que hem arribat per a $P\{N_n = 0\}$ i $\langle N_n \rangle$ veiem clarament que les conclusions a les que arriben Grüner *et al.* [4] es revelen incorrectes ja que la freqüència de tall f_0 no està relacionada, directament, amb la distància entre nodes adjacents dintre de la xarxa. Sinó amb la longitud l , en conseqüència, amb el nombre de nodes travessats.

5.2.2 Complexitat, resistència i freqüència de tall

Un cop hem deduït el nombre mitjà de nodes creuats i la probabilitat de no creuar cap node, figura 5.8, cal preguntar-se per la impedància que perceben els electrons que viatgen per la xarxa aleatòria. Tal com hem dit abans la nostra hipòtesi és que la resistència, la part real de la impedància, serà quelcom proporcional al nombre de nodes creuats. Així doncs podem assignar una resistència a cada node per obtenir quelcom proporcional a la resistència de la xarxa. També cal assignar una resistència per als nanotubs de carboni. Sabem que, en teoria, la resistència d'un nanotub de carboni ideal i sense defectes és d'uns 6.4 k Ω [52] independentment de la longitud d'aquests. Aquesta resistència és fruit de l'energia que s'ha d'invertir per a poder injectar un electró dintre del nanotub, ja que un cop dintre la conducció dels electrons és balística [53], o al menys, quasi-balística entre nodes.

Així doncs tenim ja tots els elements per a poder construir una corba que s'aproximi a la resistència de la xarxa: el nombre de nodes creuats i la resistència d'aquests. El principal problema és que hi ha dos tipus de nodes, tal com hem dit abans. Ara bé, el problema no és adonar-se que existeixen dos tipus de nodes, sinó saber quina proporció de cada un d'ells existeix en un possible camí conductor dintre d'una xarxa donada. Tinguen en compte que $R_{A \rightarrow B} \ll R_{A \rightarrow D}$, segons la nomenclatura representada a la figura 5.7, els electrons sempre intentaran triar el camí que impliqui canviar menys vegades de tub: és a dir creuar el mínim nombre de nodes inter-tubs, això és el camí de mínima resistència. Això implica que el recorregut d'aquests pot no ser el més curt entre tots els camins que uneixen els dos contactes. Però esbrinar la proporció de cada tipus de node dintre del camí òptim, el de mínima resistència, dintre del *nanomikado* generat a les nostres simulacions és summament complicat. Així que preferim fer certes suposicions i deixar l'estudi mitjançant simulacions per a propers treballs, ja que mitjançant aquestes suposicions podrem arribar a conclusions igualment interessants.

Arribats a aquest punt és quan cal introduir un nou concepte: la complexitat, \mathcal{C} , del camí de mínima resistència, això és, el camí d'un elèctrode a l'altre que implica canviar menys vegades de tub. La complexitat \mathcal{C} la definim mitjançant la longitud

del camí òptim l_c i la distància mínima entre els elèctrodes L_S de la forma següent:

$$\mathcal{C} = \frac{l_c}{L_S} \quad (5.11)$$

Tot i no haver analitzat \mathcal{C} a través de les nostres simulacions podem fer certes suposicions sobre ella resumides a la figura 5.9. Així doncs la complexitat \mathcal{C} mesura la tortuositat del camí. Quan \mathcal{C} és pròxima a u , l'única manera d'aconseguir-ho és que el camí sigui similar a una recta entre els dos contactes. Mentre que si \mathcal{C} és molt superior a u , és a dir, que la longitud del camí òptim és molt més gran que la distància entre els elèctrodes, l'única manera possible que existeixi un camí conductor amb aquesta $\mathcal{C} > 1$ és que aquest sigui tortuós.

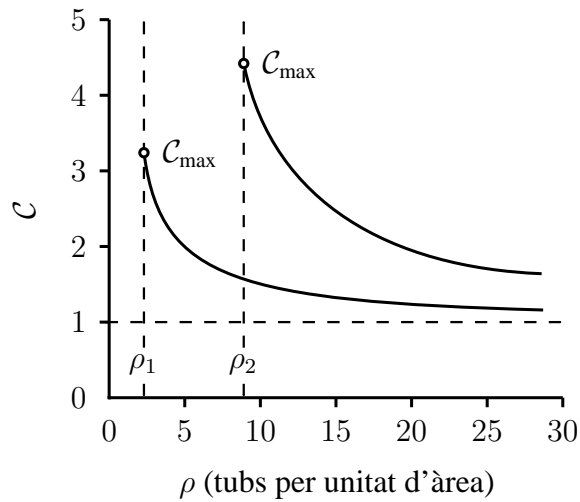


Figura 5.9: Hipòtesi pel comportament de la complexitat de les xarxes, ($\mathcal{C} = l_c/L_S$), en funció de la densitat de nanotubs per unitat d'àrea i de la longitud dels tubs. La funció superior correspon a la xarxa formada per tubs de menor longitud que la de sota.

Tot i no haver analitzat \mathcal{C} a través de les nostres simulacions podem fer certes suposicions sobre ella resumides a la figura 5.9: l'interessant és que aquesta complexitat \mathcal{C} depèn de la densitat de tubs ρ i la longitud d'aquests L_T , però no de la mida de la xarxa L_S , ja que és una característica intrínseca de la xarxa aleatòria de tubs. cal indicar, també, que no té sentit definir \mathcal{C} per sota del llindar de percolació ρ_c ja que, per sota d'aquest llindar, no pot existir cap camí conductor entre els dos contactes. Tal com hem dit abans, la complexitat sempre prendrà valors més grans que u per a qualsevol ρ o L_T . Ara bé, al incrementar una o altre magnitud, \mathcal{C} disminuirà asimptòticament cap a u , tal com mostrem a la figura 5.9.

Mitjançant la complexitat del camí òptim es possible explicar la relació entre la resistència de quadre de les xarxes R_{\square} i la freqüència de tall que s'observa en les

mesures d'impedància. Òbviament la resistència està relacionada amb la densitat de tubs ρ i la longitud dels tubs L_T (igual que \mathcal{C}), ja que si ρ i/o L_T augmenta existiran més camins. Però també la resistència, d'aquest camí, serà menor que la dels camins que es formin en una xarxa amb una ρ i/o L_T menor ja que a més elements conductors major probabilitat que els camins òptims impliquin un menor nombre de tubs, tal com demostren els resultats de les simulacions representats a al figura 5.10, apart de suggerir com a certes l'hipòtesis formulada mitjançant la figura 5.9.

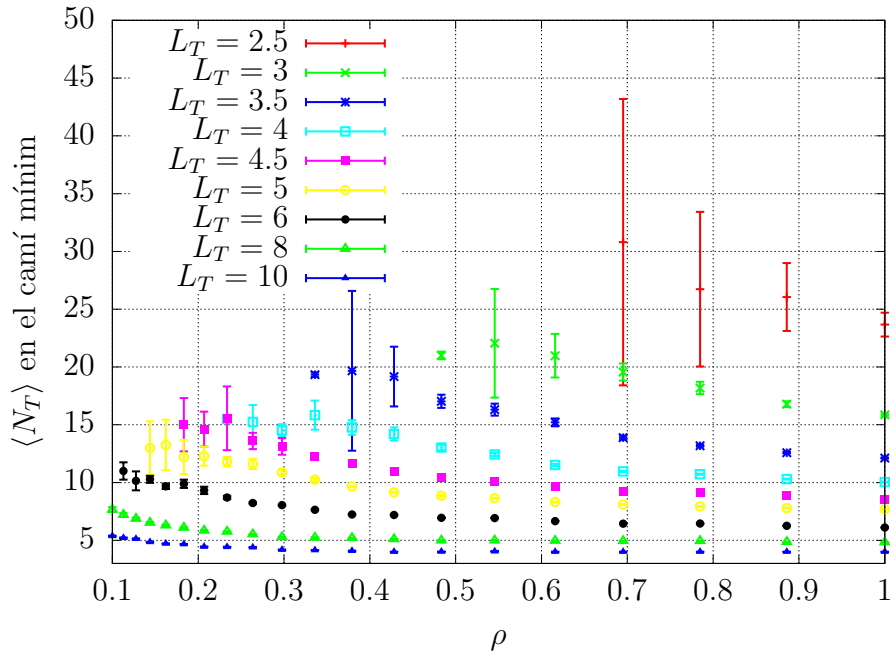


Figura 5.10: Nombre mitjà de tubs que formen el camí que uneix ambdós contactes implicant el mínim nombre d'elements conductors $\langle N_T \rangle$, per a diferents paràmetres d'entrada de la xarxa, estimat mitjançant les nostres simulacions. Les barres indiquen la dispersió dels valors trobats.

La complexitat de les xarxes i la seva freqüència de tall estan relacionades, de forma inversa, mitjançant les equacions 5.7 i 5.11. L'equació 5.7 ens indica que la distància recorreguda és inversament proporcional a la freqüència del camp elèctric. El motiu de l'aparició de la freqüència de tall és que el electrons comencen a no creuar els dos contactes. És a dir que la distància que aquest recorren dintre la xarxa comença a ser menor que la longitud del camí conductor. I degut a que la complexitat de la xarxa és directament proporcional a la longitud del camí conductor, segons l'equació 5.11, podem dir que:

$$\mathcal{C} \propto \frac{2\mu E}{\pi^2 L_S f_0} \quad (5.12)$$

on f_0 és la freqüència de tall. Així veiem que la complexitat depèn de forma inversa a la freqüència de tall f_0 i la longitud de les mostres L_S .

Si prenem $1/L_S f_0 \propto \mathcal{C}$, de les mesures d'impedància, i ho representem en funció de l'absorció òptica en el verd ($\lambda = 550$ nm) i de la resistència de quadre en continua. A la figura 5.11 es pot observar que les xarxes amb menor complexitat són menys transparents que les més complexes. Quelcom similar passa si relacionem $1/L_S f_0 \propto \mathcal{C}$ amb la R_{\square} en continua: Les xarxes menys resistives són les menys complexes. Tenint en compte que a major densitat de tubs hi haurà més absorció òptica i la R_{\square} serà menor veiem confirmada la relació de \mathcal{C} amb ρ . I el més important, em eliminat al dependència amb la longitud de la mostra que veiem a 5.11. Això, per altre banda, també confirma les observacions que hem realitzat respecte a la dependència de f_0 respecte a L_S resumides a la taula 4.1, on posàvem de manifest la relació inversa entre aquestes magnituds.

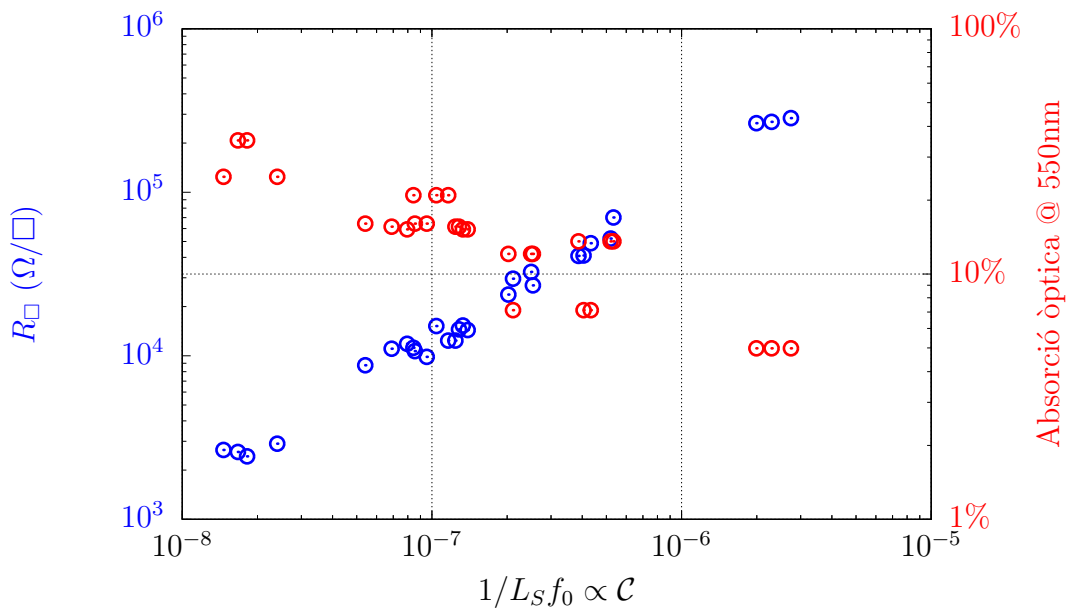


Figura 5.11: Relació entre la complexitat, estimada mitjançant $\mathcal{C} \propto 1/L_S f_0$, i la resistència de quadre (R_{\square}) i l'absorció òptica a 550 nm. Cal notar que en recórrer a la complexitat desapareix qualsevol dependència amb la longitud de les mostres

Mitjançant les simulacions exposades en aquest capítol hem, entre d'altres coses, d'escrit estadísticament les característiques topològiques i geomètriques de les xarxes, així com el límit de percolació i certes característiques dels camins de mínima resistència. Això combinat amb les mesures d'impedància descrites al capítol 4 reforçem la hipòtesis que la freqüència de tall f_0 apareix, no a causa del valor mitjà

de la distància entre nodes, sinó a causa de la longitud dels camins conductors dintre de la xarxa de nanotubs de carboni. Aquesta longitud dels camins conductors, i per extensió la freqüència de tall, l'hem deslligat de la dependència de la longitud de la mostra recurrent al concepte de la complexitat del camí de mínima resistència.

Capítol 6

Conclusions

En aquest treball dedicat a les capes primes transparent i flexibles de nanotubs de carboni, hem realitzat les següents tasques:

- Hem descrit què són els nanotubs de carboni, quines propietats tenen els nanotubs de carboni d'una sola paret, quins mètodes existeixen per a produir-los i quines són algunes de les aplicacions on poden jugar un paper important.
- Hem produït les nostres pròpies capes primes, conductores, transparents i flexibles de nanotubs de carboni.
- Hem mesurat la impedància elèctrica de les nostres capes primes i analitzat com varia aquesta en funció de la densitat de nanotubs de carboni i de la longitud de les mostres.
- Mitjançant l'anàlisi de la impedància mesurada hem corroborat la dependència d'aquesta amb la densitat de nanotubs, tal com es descriu a la bibliografia. Però, a més a més, hem observat i descrit com varien les característiques de la impedància amb la longitud de les mostres, tema inèdit fins ara.
- Hem creat un programa que simula xarxes aleatòries, que amb certes són anàlogues a les capes primes de nanotubs de carboni. Mitjançant aquestes em descrit paràmetres geomètrics i topològics de les xarxes.
- Hem proposat, a la llum dels resultats de les mesures i les simulacions, una nova explicació per a les característiques de la impedància i la seva dependència amb la densitat de nanotubs, encara només una hipòtesi, i longitud de la mostra, aquesta provada.

Resumint, els resultats obtinguts en aquest treball ens fan arribar a la conclusió que, en primer lloc, el comportament elèctric, la conductivitat, en continua no ens aporta la informació suficient del que passa en freqüència. Així, les capes primes de nanotubs de carboni més transparents, tot i ser molt resistives en continua, a partir de la freqüència de tall f_0 van disminuint la seva resistivitat a un ritme constant. Això obre la possibilitat d'optimitzar la densitat de nanotubs perquè, a la freqüència d'operació triada, es compleixin els requeriments de conductivitat maximitzant la transparència òptica. Evidentment caldrà tenir en compte la geometria del dispositiu, ja que hem observat que aquesta determina, en part, el valor de la freqüència de tall.

Tot i la feina feta encara queda lloc per a seguir treballant en aquest tòpic. Confirmar l'hipòtesi proposada per explicar la dependència de f_0 amb la densitat de nanotubs de carboni. Per altre banda caldria donar una explicació a la saturació cap a un valor mínim de resistència observada a la part real de la impedància. Discernir si aquesta es deguda al confinament dels electrons entre dos nodes adjacents de la xarxa o si es deguda al sistema de mesura. També, des d'un punt de vista de recerca fonamental, seria interessant estudiar regions de freqüència més alta així com realitzar les mesures a baixa temperatura. Mentre que des de la part de les aplicacions seria caldria aprofitar tot el descobert que aquest treball per optimitzar l'ús dels nanotubs de carboni en un nombre elevat d'aplicacions on és demana conductivitat, transparència i flexibilitat. Algunes aplicacions directes podrien ésser, per exemple, en sistemes de protecció d'interferències electromagnètiques, elèctrodes en pantalles de cristall líquid (que podrien ser flexibles), antenes flexibles, sensors de gasos o pH resistius, etc.

Apèndix A

Aparell matemàtic

Per a determinar les connexions i la seva posició relativa dintre de cada tub en la nostra simulació necessitem resoldre un seguit d'equacions de la manera més eficient possible donat l'elevat nombre de tubs que formaran la xarxa sintètica que generarem. La manera en que solucionem el problema és la següent.

En la nostra simulació podem considerar els nanotubs de carboni com a segments de recta d'una longitud fixada L_T , col·locats de forma aleatòria i amb una direcció aleatòria θ . Cada segment i -éssim de recta pot ésser expressat com una equació de primer grau

$$y = c_i + m_i x \quad (\text{A.1})$$

Però és molt més pràctic si parametrizem la recta

$$\vec{r}_i(t) = (x_{0_i} + \cos(\theta_i)L_T t) \hat{x} + (y_{0_i} + \sin(\theta_i)L_T t) \hat{y} \quad (\text{A.2})$$

on $t \in [0, 1]$.

És important fer notar que usant la versió paramètrica de l'equació dels segments passem la posició dels nodes d'un marc de referència global per a tots els segments a un marc de concret per a cada un. Això ens permetrà ordenar els nodes que hi hagin a cada tub i així trobar la distància entre nodes d'una manera més senzilla.

Llavors el que tenim que fer és tant sols buscar les interseccions entre els segments. Per a fer això només hem de resoldre la següent equació

$$F(t_i, t_j) = |\vec{r}_i(t_i) - \vec{r}_j(t_j)|^2 = 0 \quad (\text{A.3})$$

Si desembolupem $F(t_i, t_j)$ obtenim:

$$F(t_i, t_j) = \Delta x_0^2 + \Delta y_0^2 + 2A_i t_i - 2A_j t_j - 2B_{ij} t_i t_j + C_i^2 t_i^2 + C_j^2 t_j^2 \quad (\text{A.4})$$

On

$$\begin{aligned}\Delta x_0 &= x_{0_i} - x_{0_j} \\ \Delta y_0 &= y_{0_i} - y_{0_j} \\ A_i &= \Delta x_0 \cos(\theta_i) L_{T_i} + \Delta y_0 \sin(\theta_i) L_{T_i} \\ B_{ij} &= \cos(\theta_i) L_{T_i} \cos(\theta_j) L_{T_j} + \sin(\theta_i) L_{T_i} \sin(\theta_j) L_{T_j} \\ C_i &= L_{T_i}^2\end{aligned}$$

Quan $F(t_i, t_j)$ sigui igual a zero, degut a que $F(t_i, t_j)$ és sempre positiva, (t_i, t_j) serà la posició d'un mínim. De fet, de l'únic mínim, i per tant absolut. Així que per resoldre $F(t_i, t_j) = 0$ de forma analítica hem de prendre el gradient i igualar-lo a zero

$$\frac{\partial F(t_i, t_j)}{\partial t_i} = 2A_i - 2B_{ij}t_j + 2C_i^2t_i = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial F(t_i, t_j)}{\partial t_j} = 2A_j - 2B_{ij}t_i + 2C_j^2t_j = 0 \quad (\text{A.6})$$

I d'aquesta manera si que es possible resoldre A.3

$$t_i = \frac{A_j B_{ij} + A_i C_j^2}{B_{ij}^2 - C_i^2 C_j^2} \quad (\text{A.7})$$

$$t_j = \frac{A_i B_{ij} + A_j C_i^2}{B_{ij}^2 - C_i^2 C_j^2} \quad (\text{A.8})$$

Però no totes les solucions seran vàlides. Per construcció, de l'equació paramètrica A.2 del segment de recta, t està restringit entre 0 i 1. Així que només considerarem que dos segments s'intersequen si t_i i t_j pertanyen alhora a l'interval $[0, 1]$.

Ara que ja disposem d'una eina per a trobar les interseccions entre tubs simplement hem de comprovar, tots els tubs amb tots, si compleixen la condició d'intersecció. I la informació és emmagatzemada en dues estructures de dades. Una guarda la informació de connexió entre tubs i l'altre l'informació referent als nodes: Posició dintre dels tubs i tubs als que pertany. Així que podrem, a partir d'aquestes estructures de dades, recuperar qualsevol informació respecte a distàncies entre nodes, connexions entre nodes o tubs, nombre de nodes per tubs, analitzar la percolació de la xarxa, buscar el camí entre els contactes amb el mínim de tubs, etc.

Apèndix B

Implementació del *Nanomikado*

```
1 /*
2  * To change this template, choose Tools | Templates
3  * and open the template in the editor.
4  */
5
6 //package nanomikado;
7
8 import java.util.*;
9
10 /**
11  *
12  * @author jordi
13  */
14 public class networkTube {
15     private int number;
16     private double[] tubeIni= new double[2];
17     private double[] tubeFin= new double[2];
18     private double tubeLong;
19     private ArrayList<Double> positionList;
20     private ArrayList<Integer> tubeList;
21     private ArrayList<Integer> nodeList;
22
23     public networkTube(int number, double tubeLong, double side) {
24         double angle = 2*Math.PI*Math.random();
25         double xRand = Math.random()*side;
26         double yRand = Math.random()*side;
27
28         this.number=number;
29         this.tubeLong= tubeLong;
30         this.positionList= new ArrayList<Double>();
31         this.tubeList= new ArrayList<Integer>();
32         this.nodeList = new ArrayList<Integer>();
33         this.tubeIni[0] = xRand-Math.cos(angle)*tubeLong/2;
```

```

34     this.tubeIni[1] = yRand-Math.sin(angle)*tubeLong/2;
35     this.tubeFin[0] = xRand+Math.cos(angle)*tubeLong/2;
36     this.tubeFin[1] = yRand+Math.sin(angle)*tubeLong/2;
37 }
38 public networkTube(int number, boolean s, double side) {
39     this.number=number;
40     this.tubeLong= side;
41     this.positionList= new ArrayList<Double>();
42     this.tubeList= new ArrayList<Integer>();
43     this.nodeList = new ArrayList<Integer>();
44     if (s == false){
45         this.tubeIni[0]=0;
46         this.tubeIni[1]=0;
47         this.tubeFin[0]=side;
48         this.tubeFin[1]=0;
49     }else if(s == true){
50         this.tubeIni[0]=0;
51         this.tubeIni[1]=side;
52         this.tubeFin[0]=side;
53         this.tubeFin[1]=side;
54     }
55 }
56 }
57 public int getNumOfNodes() {
58     return this.tubeList.size();
59 }
60 public int getNumber() {
61     return number;
62 }
63 public double[] getTubeFin() {
64     return tubeFin;
65 }
66 public double[] getTubeIni() {
67     return tubeIni;
68 }
69 public double[] getTubeCenter(){
70     double[] t={(tubeIni[0]+tubeFin[0])/2, (tubeIni[1]+tubeFin
71         [1])/2};
72     return t;
73 }
74 public double getTubeLong() {
75     return tubeLong;
76 }
77 public ArrayList getPositionList(){
78     return this.positionList;
79 }
80 public ArrayList getTubeList(){
81     return this.tubeList;
82 }

```

```

82     public ArrayList getNodeList(){
83         return this.nodeList;
84     }
85     public void addNode(int tube, int node, double pos){
86         //afegim, de forma ordenada, la posici del node
87         if(this.positionList.isEmpty()){
88             this.positionList.add(pos);
89             //afegim el tub a la llista
90             this.tubeList.add(tube);
91             this.nodeList.add(node);
92         }else{
93             double temp;
94             for (int i=0; i<this.positionList.size(); i++){
95                 temp= this.positionList.get(i);
96                 if (temp>pos){
97                     this.positionList.add(i, pos);
98                     this.tubeList.add(i, tube);
99                     this.nodeList.add(i, node);
100                }
101            }
102        }
103        this.positionList.add(pos);
104        this.tubeList.add(tube);
105        this.nodeList.add(node);
106    }
107 }
108 }

```

```

1  /*
2  * To change this template, choose Tools | Templates
3  * and open the template in the editor.
4  */
5
6  //package nanomikado;
7
8  import java.util.*;
9
10 /**
11  *
12  * @author jordi
13  */
14 public class networkTube {
15     private int number;
16     private double[] tubeIni= new double[2];
17     private double[] tubeFin= new double[2];
18     private double tubeLong;
19     private ArrayList<Double> positionList;
20     private ArrayList<Integer> tubeList;
21     private ArrayList<Integer> nodeList;

```

```

22
23 public networkTube(int number, double tubeLong, double side) {
24     double angle = 2*Math.PI*Math.random();
25     double xRand = Math.random()*side;
26     double yRand = Math.random()*side;
27
28     this.number=number;
29     this.tubeLong= tubeLong;
30     this.positionList= new ArrayList<Double>();
31     this.tubeList= new ArrayList<Integer>();
32     this.nodeList = new ArrayList<Integer>();
33     this.tubeIni[0] = xRand-Math.cos(angle)*tubeLong/2;
34     this.tubeIni[1] = yRand-Math.sin(angle)*tubeLong/2;
35     this.tubeFin[0] = xRand+Math.cos(angle)*tubeLong/2;
36     this.tubeFin[1] = yRand+Math.sin(angle)*tubeLong/2;
37 }
38 public networkTube(int number, boolean s, double side) {
39     this.number=number;
40     this.tubeLong= side;
41     this.positionList= new ArrayList<Double>();
42     this.tubeList= new ArrayList<Integer>();
43     this.nodeList = new ArrayList<Integer>();
44     if (s == false){
45         this.tubeIni[0]=0;
46         this.tubeIni[1]=0;
47         this.tubeFin[0]=side;
48         this.tubeFin[1]=0;
49     }else if(s == true){
50         this.tubeIni[0]=0;
51         this.tubeIni[1]=side;
52         this.tubeFin[0]=side;
53         this.tubeFin[1]=side;
54     }
55
56 }
57 public int getNumOfNodes() {
58     return this.tubeList.size();
59 }
60 public int getNumber() {
61     return number;
62 }
63 public double[] getTubeFin() {
64     return tubeFin;
65 }
66 public double[] getTubeIni() {
67     return tubeIni;
68 }
69 public double[] getTubeCenter(){
70     double[] t={(tubeIni[0]+tubeFin[0])/2, (tubeIni[1]+tubeFin

```

```

        [1])/2};
71     return t;
72     }
73     public double getTubeLong() {
74         return tubeLong;
75     }
76     public ArrayList getPositionList(){
77         return this.positionList;
78     }
79     public ArrayList getTubeList(){
80         return this.tubeList;
81     }
82     public ArrayList getNodeList(){
83         return this.nodeList;
84     }
85     public void addNode(int tube, int node, double pos){
86         //afegim, de forma ordenada, la posici del node
87         if(this.positionList.isEmpty()){
88             this.positionList.add(pos);
89             //afegim el tub a la llista
90             this.tubeList.add(tube);
91             this.nodeList.add(node);
92         }else{
93             double temp;
94             for (int i=0; i<this.positionList.size(); i++){
95                 temp= this.positionList.get(i);
96                 if (temp>pos){
97                     this.positionList.add(i, pos);
98                     this.tubeList.add(i, tube);
99                     this.nodeList.add(i, node);
100                 }
101                 return;
102             }
103             this.positionList.add(pos);
104             this.tubeList.add(tube);
105             this.nodeList.add(node);
106         }
107     }
108 }

```

```

1 /*
2  * To change this template, choose Tools | Templates
3  * and open the template in the editor.
4  */
5 //package nanomikado;
6
7 import java.io.*;
8 import java.lang.Math.*;
9

```

```

10 /**
11  *
12  * @author jordi
13  */
14 public class Main {
15
16     /**
17      * @param args
18      *         the command line arguments
19      */
20     public static void main(String[] args) throws IOException {
21         // aTODO code application logic here
22         int numberLongPoints = 20;
23         int numberRhoPoints = 21;
24         //int[][] percol = new int[numberLongPoints][numberRhoPoints
25             ];
26         long t;
27         double side = 100;
28         double var = 0;
29         double lIni = 1;
30         double lFin = 10;
31         double rhoIni = .01;
32         double rhoFin = 1;
33         double[] l = new double[numberLongPoints];
34         double[] rho = new double[numberRhoPoints];
35         int[][] percol =new int[numberLongPoints][numberRhoPoints];
36         int count=0;
37
38         if (l.length > 1) {
39             for (int i = 0; i < l.length; i++) {
40                 l[i] = lIni + i * (lFin - lIni) / ((double)
41                     numberLongPoints - 1);
42             }
43         } else {
44             l[0] = lFin;
45         }
46
47         if (rho.length > 1) {
48             for (int i = 0; i < rho.length; i++) {
49                 rho[i] = rhoIni + i * (rhoFin - rhoIni) / ((double)
50                     numberRhoPoints - 1); //linear
51                 //rho[i] = java.lang.Math.pow(10.0, java.lang.Math.log10(rhoIni)
52                     + i * (java.lang.Math.log10(rhoFin) - java.lang.Math.log10(
53                     rhoIni)) / ((double) numberRhoPoints - 1)); //log
54             }
55         } else {
56             rho[0] = rhoFin;
57         }
58     }
59 }

```



```

54
55     writeFile(l, rho);
56 t = System.currentTimeMillis();
57     for (int i = 0; i < l.length; i++) {
58         for (int j = 0; j < rho.length; j++) {
59             count++;
60             network netw = new network(rho[j], l[i], var, side);
61             //writeFile(netw, i, j);
62             double[] dist = netw.getNodeDistance();
63             writeFile(dist, i, j);
64             int[] con = netw.getNumberOfConnections();
65             writeFile(con, i, j);
66             //System.out.printf("with %d nodes ", netw.
67                 getNumberOfNodes());
68             //percol[i][j]=netw.isPercolated();
69             System.out.printf("\rNetwork %d of %d time: %d seg", count, l.
70                 length * rho.length, (System.currentTimeMillis()-t)/1000);
71 //
72 //             netw.buildNodeAdjacency();
73 //             //writeFile(i, j, netw);
74 //             FileWriter fDist, fJumps, fInterNodes;
75 //             String id = "-";
76 //             id = id.concat(((Integer) i).toString());
77 //             id = id.concat("-");
78 //             id = id.concat(((Integer) j).toString());
79 //
80 //             fDist = new FileWriter(new File("../data/path
81             length".concat(id).concat(".txt")));
82 //             fJumps = new FileWriter(new File("../data/num edges
83             ".concat(id).concat(".txt")));
84 //             fInterNodes = new FileWriter(new File("../data/num
85             inter nodes".concat(id).concat(".txt")));
86 //
87 //             System.out.println("\tThe netowrk is Percolated?")
88 //
89 //             ;
90 //             if (netw.isPercolated() > 0) {
91 //                 System.out.println("\tYes!\n\t");
92 //                 Object temp[] = new Object[2];
93 //                 for (int k = 0; k < 1000; k++) {
94 //                     do {
95 //                         temp = netw.randomPathLength();
96 //                     } while ((Double) temp[0] < 0);
97 //                     System.out.printf(".");
98 //                     fDist.write(((Double) temp[0]).toString().
99 //                         concat("\n"));
100 //                     fJumps.write(((Integer) temp[1]).toString
101 //                         ().concat("\n"));
102 //                     fInterNodes.write(((Integer) temp[2]).

```

```

        toString().concat("\n"));
195 //                System.gc();
196 //                }
197 //                fDist.flush();
198 //                fJumps.flush();
199 //                fDist.close();
200 //                fJumps.close();
201 //                fInterNodes.flush();
202 //                fInterNodes.close();
203 //            }
204        }
205    }
206    writeFile(percol);
207 }
208
209 public static void writeFile(double[] array, int l, int rho)
    throws IOException {
210     FileWriter f;
211     String id = "-";
212     id = id.concat(((Integer) l).toString());
213     id = id.concat("-");
214     id = id.concat(((Integer) rho).toString());
215     String fPath = new String("");
216     fPath = fPath.concat("./data/distNode").concat(id).concat("_p.txt");
217     f = new FileWriter(new File(fPath));
218     for (int k = 0; k < array.length; k++) {
219         f.write((((Double) array[k]).toString()).concat("\n"));
220     }
221     f.flush();
222     f.close();
223 }
224
225 public static void writeFile(network netw, int l, int rho)
    throws IOException {
226     java.io.FileWriter fPos = new java.io.FileWriter(new java.io
        .File("./data/pos tubes-".concat(((Integer) l).toString
        ()).concat("-").concat(((Integer) rho).toString()).
        concat("_p.txt")));
227     for (int k = 0; k < netw.getNumberOfTubes(); k++) {
228         fPos.write((new Double((netw.getNetworkTubes()[k].
            getTubeIni()[0])).toString().concat(" "));
229         fPos.write((new Double((netw.getNetworkTubes()[k].
            getTubeIni()[1])).toString().concat(" "));
230         fPos.write((new Double((netw.getNetworkTubes()[k].
            getTubeFin()[0])).toString().concat(" "));
231         fPos.write((new Double((netw.getNetworkTubes()[k].
            getTubeFin()[1])).toString().concat("\n"));
232     }

```

```

133         fPos.flush();
134         fPos.close();
135     }
136
137     public static void writeFile(int[] array, int l, int rho) throws
138         IOException {
139         FileWriter f;
140         String id = "-";
141         id = id.concat(((Integer) l).toString());
142         id = id.concat("-");
143         id = id.concat(((Integer) rho).toString());
144         String fPath = new String("");
145         fPath = fPath.concat("../data/conNum").concat(id).concat("_p.
146             txt");
147         f = new FileWriter(new File(fPath));
148         for (int k = 0; k < array.length; k++) {
149             f.write((((Integer) array[k]).toString()).concat("\n"));
150         }
151         f.flush();
152         f.close();
153     }
154
155     public static void writeFile(double[] l, double[] rho) throws
156         IOException {
157         FileWriter f;
158         String fPath = new String("");
159         f = new FileWriter(new File(fPath.concat("../data/long_p.txt
160             ")));
161         for (int k = 0; k < l.length; k++) {
162             f.write((((Double) l[k]).toString()).concat("\n"));
163         }
164         f.flush();
165         f.close();
166
167         f = new FileWriter(new File(fPath.concat("../data/rho_p.txt")
168             ));
169         for (int k = 0; k < rho.length; k++) {
170             f.write((((Double) rho[k]).toString()).concat("\n"));
171         }
172         f.flush();
173         f.close();
174     }
175
176     public static void writeFile(int[][] p) throws IOException {
177         FileWriter f;
178         String fPath = new String("");
179         f = new FileWriter(new File(fPath.concat("../data/percol.txt
180             ")));
181         for (int i = 0; i < p.length; i++) {

```

```
176         for (int j = 0; j < p[l].length; j++) {
177             f.write((((Integer) p[l][j]).toString()).concat(" "))
178                 );
179         }
180         f.write("\n");
181     }
182     f.flush();
183     f.close();
184 }
```

Apèndix C

Articles publicats

Impedance and quantitative TGA characterization of transparent carbon nanotube thin films

Nuria Ferrer-Anglada^{1,*}, Jordi Pérez Puigdemont^{1,*}, and Siegmur Roth²

¹ Departament de Física Aplicada, CRNE, Universitat Politècnica de Catalunya, Campus Nord B4, J. Girona 3-5, 08034 Barcelona, Spain

² Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, Stuttgart, Germany

Received 30 April 2008, revised 13 June 2008, accepted 30 June 2008

Published online 8 September 2008

PACS 62.23.-c, 63.22.Gh, 73.63.Fg, 81.04.De, 83.85.Ns, 84.37.+q

* Corresponding author: e-mail nuria@fa.upc.edu; sociedadsecreta@gmail.com

Many applications currently under development have given rise to a great interest in transparent conductive thin films of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). In order to construct reproducible devices with similar properties, in particular with similar impedance $Z(\omega)$, it is important to associate the electrical properties with the amount of SWCNTs in a network. We obtained thin networks of SWCNTs on transparent flexible substrates (PPC, polypropylene carbonate) with different densities of carbon nanotubes.

Using a mathematical approach, the amount of SWCNTs was determined by TGA. From optical absorption spectroscopy, we were also able to estimate the relative amount of SWCNTs. The two methods are in quite good agreement. We analysed the various samples using an Agilent Impedance analyser up to 110 MHz. When the density was increased, the electrical resistance decreased and the cutoff frequency was displaced to higher values.

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Transparent and flexible electronic devices are said to be very useful in many different fields, including sensors [1] flexible and transparent transistors [2], and transparent electrodes [3,4]. It has been reported that both conductance and the $I(V)$ characteristics depend strongly on the amount of SWCNTs deposited on the substrate and on the chemical treatment [5,6]. Several applications are anticipated for SWCNT thin films or networks on a substrate at different frequencies [7,8]. There are currently no cheap and simple manufacturing techniques, such as spraying and ink jet printing, for large scale integration methods.

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have high conductivity and quasi-ballistic behaviour at room temperature [9]. Thus, when SWCNTs are deposited on an insulating, transparent substrate, conductive and transparent films (T=80%-90%) in the visible-NIR range are achieved [3,4,10]. These thin films may be used as transparent electrodes in organic electronic devices because they have greater mechanical flexibility than indium tin oxide. They are par-

ticularly well suited as electrodes in organic solar cells as they increase their performance [5]. In many cases, flexibility is the most important parameter, i.e. in solar cells, for achieving good integration in the architectural structure of a building or in the structure of an airplane's wings.

2 Experimental

2.1 Sample preparation The SWCNTs were obtained using the arc discharge method (Nanoledge). Thin films were prepared by spraying a suspension of nanotubes in an aqueous solution at 1% SDS after sonicating it for one hour at 40 W, as described in [10]. During deposition, the substrate (PPC transparency film) was heated to 150 °C to avoid the formation of drops. Several thin film thicknesses were obtained by varying the quantity of the SWCNT suspension deposited on the substrate. After the deposition of the SWCNTs, the film was submerged in distilled water for 30 seconds and then dried in air.

Several samples were prepared following this technique. Sample density varied from extremely transparent to dark.

Three of the samples were used to test the method. Sample 1 was the darkest, Sample 2 had medium density and Sample 3 was the most transparent.

2.2 TGA analysis Quantitative knowledge of the mass of SWCNTs deposited on a thin film is essential to achieving high reproducibility in SWCNT devices. Thermogravimetric analysis (TGA) in air and an easy optimization algorithm were used to determine this quantity. The TGA of each thin film prepared shows that samples lose weight as the temperature is increased. For each sample, the TGA curve, $TGA_i(T)$, should be a weighted combination of the TGA curves of the substrate, $TGA_{Subs}(T)$, and the SWCNTs, $TGA_{SWCNT}(T)$. It is well known that PPC is completely pyrolysed between 250 °C and 300 °C in a single step [11]. The curves $TGA_{Subs}(T)$ and $TGA_{SWCNT}(T)$, both normalized to their maximum value, may be considered the base of a certain geometric space in which the samples curves would be reconstructed.

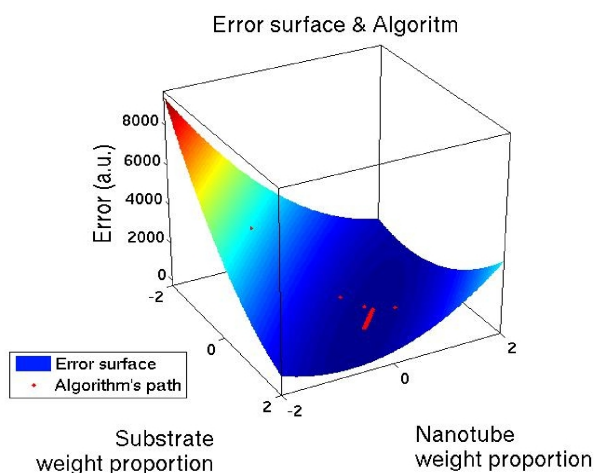


Figure 1 Surface of error and algorithm path over it. It can clearly be seen that the surface of error has only one minimum. Therefore, the algorithm reaches the minimum without any problem.

First of all, an error equation was derived:

$$e^2(x, y) = |TGA_i(T) - xTGA_{Subs}(T) - yTGA_{SWCNT}(T)|^2 \quad (1)$$

This defines the surface of error (Fig. 1). Finding its absolute minimum yields the weight proportion of the substrate and the SWCNTs, x_{min} and y_{min} , respectively. The minimum was determined using an adaptive gradient method. This method was selected due to its coding simplicity, reliability and low computational cost. The use of one algorithm or another should not vary the final results because the surface of error has only one minimum value. This can easily be seen through the simple observation of the surface of error.

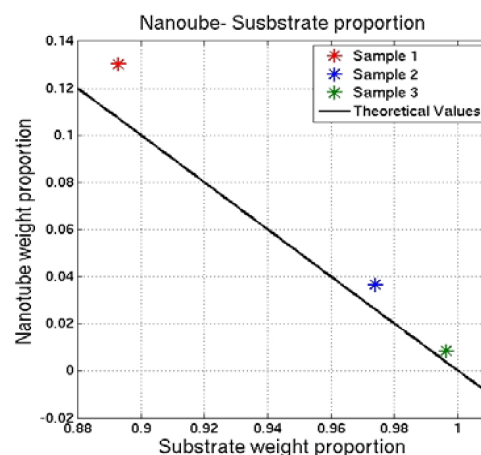


Figure 2 Calculated weight proportion values and theoretical values ($y = 1 - x$). They show good agreement; for the darkest sample, the calculated SWCNT weight proportion is the maximum possible value. The same is true of the other two samples. The little deviation from the theoretical values depicted in this figure will be discussed below.

The algorithm is controlled by a simple equation:

$$(x_{n+1}, y_{n+1}) = (x_n, y_n) - \mu_n \nabla e^2(x_n, y_n) \quad (2)$$

which, when iterated, describes a path over the surface of error (Fig. 1) from its starting point to the position of the absolute minimum.

A thousand-step Eq. (2) then reaches a position that is extremely close to the minimum position. To ensure that the algorithm reaches the absolute minimum, a random step over the (x, y) plane was performed after applying the gradient method.

Once the weight proportions of the substrate and the SWCNTs had been calculated for the various samples using our method, they were seen to show a correlation. The correlation and the values of the points are correct because the points (x_{min}, y_{min}) are located on the line $y = 1 - x$ (Fig. 2). However, a slight deviation from the theoretical line is observed. This error will be discussed below.

2.3 Optical absorption analysis In order to check our method, we used another method to obtain the quantitative amount of CNTs from the optical absorption spectra in the NIR range (Fig. 3), as described in [12]. The peaks that appear from 5,000 cm^{-1} to 14,000 cm^{-1} are assigned to transitions across the Van Hove singularities in the electronic density of states of nanotubes, due to their one-dimensionality [13]. Of these transitions, the second S_{22} is not sensitive to doping or to any other chemical environment of the sample. After subtracting the background, due to the presence of carbonaceous products (fullerenes, amorphous carbon, graphitic particles), the intensity of this peak was proportional to the amount of nanotubes. In fact,

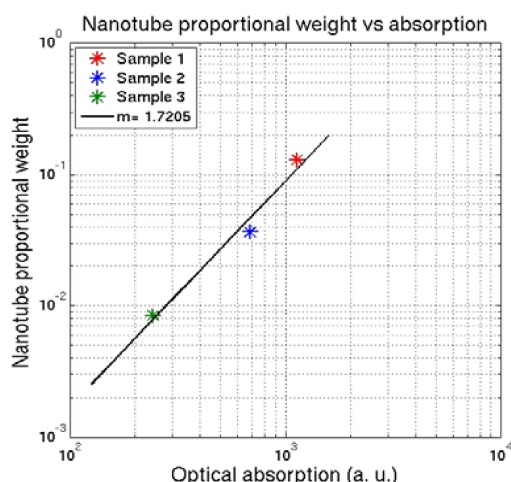


Figure 3 Correlation between the SWCNT weight proportion determined from our method and optical absorption

the S_{22} intensity was only able to yield the nanotube concentration that was relative to a known or standard concentration of CNTs [12].

In our samples, all the CNTs were obtained using the same method and came from the same batch. It can be assumed that the degree of impurities and carbonaceous products was the same. Therefore, as we were only interested in the relative amount of CNTs, a reference was not necessary. We used this method in order to validate the amount of CNTs that was determined from the TGA using our method. The agreement was good [14], which means that our method is reliable.

2.4 Impedance analysis After finding the weight proportion of the substrate and SWCNTs for each sample, the results had to be correlated with other measurements to verify them. Impedance measurement was chosen.

The impedance measurement was performed using an Agilent 4294A precision impedance analyser in a range from 40 Hz to 110 MHz. The setup is shown in Fig. 4. It should be noted that we used the two-wire method. As SWCNT thin films exhibit high impedance, the contact resistance should be several orders of magnitude lower, and can therefore be rejected.

The analysis of the absolute impedance value in the frequency range observed gave us two important parameters: the low frequency impedance, which is the same as the DC resistance (R_{DC}), and the cutoff frequency (ω_0). These two values vary with the density of the SWCNTs in the thin film as follows. As the SWCNT density increases, the DC resistance decreases [10], while the cutoff increases proportionally to the density of the SWCNTs [7]. This cutoff frequency is related to the mean distance between junctions in the nanotube random network [7]. The impedance of the thin film starts to decrease at a constant rate above this frequency. This phenomenon is due to the fact that during a

half period of the electric field, $T/2 < \pi/\omega_0$, the electrons do not have enough time to cross all the junctions on their way through the nanotube random network from one contact pad to another. As the frequency increases, the electrons cross fewer junctions, which act as potential barriers. As a result of this, the electrons dissipate less energy in the random network and the impedance decreases (Fig. 5).

Since the cutoff frequency and the DC resistance are related to the SWCNT density in the thin film, they should also be related with the SWCNT weight proportion that was calculated. This is shown in Figures 6 and 7 for the DC resistance and the cutoff frequency, respectively.

3 Results and discussion We show a method for obtaining the relative amount (in weight) of SWCNTs de-

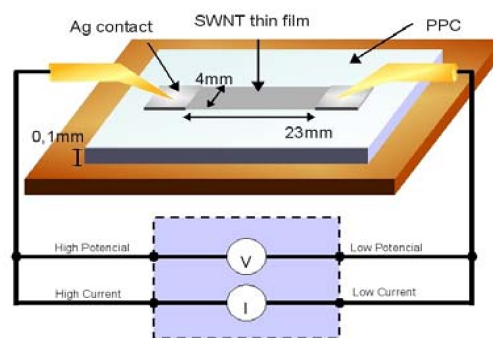


Figure 4 Impedance measurement setup. The two-wire method was chosen due to the high impedance shown by the samples.

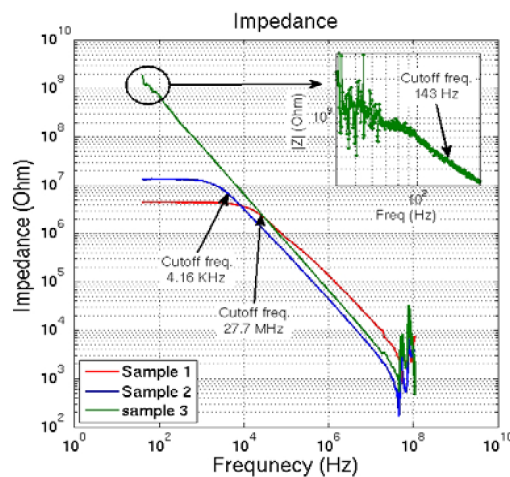


Figure 5 Absolute value of the impedance of various samples. The cutoff frequencies for the three samples used to test the algorithm are shown (samples 1, 2, and 3). The impedance of other samples (4 and 5) are also shown to confirm the fact that the cutoff frequency increases with the density of SWNT in the sample.

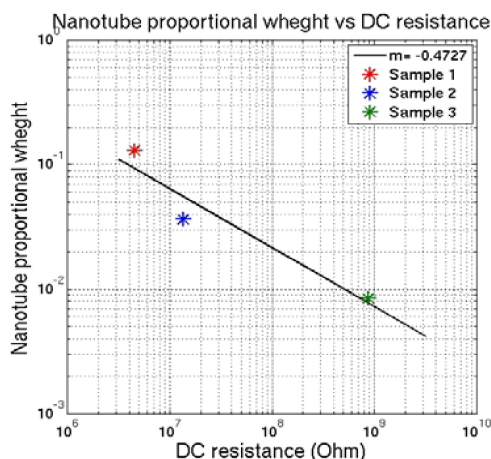


Figure 6 Correlation between the SWCNT weight proportion determined from our method and the DC resistance. As mentioned above, the DC resistance for a dense thin film is lower than for a light one.

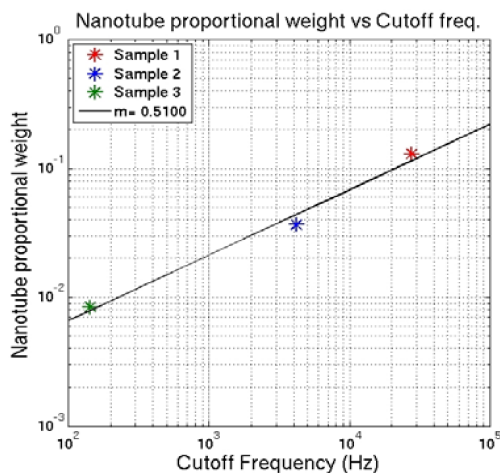


Figure 7 Correlation between the SWCNT weight proportion determined from our method and the cutoff frequency. For a sample with more tubes in the network, the distance between tube junctions is lower than in a sample with fewer tubes. Thus, the cutoff frequency for a dense sample is higher than the cutoff for a lighter sample.

posited on a transparent substrate from a TGA. The first step in this method was to define and minimise an error function, which yielded Eq. (1). This equation displayed an average error of 12%. The disagreement depicted in Fig. 2 may be explained by several factors. The reference curve $TGA_{SWCNT}(T)$ may contain a different amount of water or other impurities compared to the amount that is deposited on the substrate. Furthermore, we did not take the presence of the SDS on the thin films into account. It is well known

that nanotube powder contains a significant quantity of carbonaceous material, such as fullerenes, graphitic particles and amorphous carbon. Fortunately, the relative amount of the materials that differs from carbon nanotubes is the same for each procedure. In our case, we compared several thin films from the same batch.

The method is consistent with quantitative analyses of optical absorption spectra, which are determined from the S_{22} intensity peak. The electrical impedance measurements at frequencies of up to 110 MHz are in good agreement with the relative amount of carbon nanotubes determined for the various samples: as expected, the higher the concentration of the CNTs, the lower the resistance. When the impedance was significantly decreased, the cutoff frequency was displaced towards higher frequencies as the relative amount of carbon nanotubes increased.

Acknowledgements We gratefully acknowledge useful suggestions made by U. Dettlaff-Weglikowska.

References

- [1] N. Ferrer-Anglada, M. Kaempgen, and S. Roth, *phys. stat. sol. (b)* **13**, 3519 (2006).
- [2] E. Artukovic, M. Kaempgen, D. Hecht, S. Roth, and G. Grüner, *Nano Lett.* **5**, 757 (2005).
- [3] N. Ferrer-Anglada, M. Kaempgen, S. Roth et al., *Diamond Relat. Mater.* **13**, 156 (2004).
- [4] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. Logan et al., *Science* **305**, 1273 (2004).
- [5] B. Parekh, G. Fanchini, G. Eda, and M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 121193 (2007).
- [6] V. Skákalová, A. Kaiser, Y. Woo, and S. Roth, *Phys. Rev. B* **74**, 085403 (2006).
- [7] H. Xu, S. Zhang, S. M. Anlage, L. Hu, and G. Grüner, *Phys. Rev. B* **77**, 075418 (2008).
- [8] P. Burke, *Solid State Electron.* **48**, 1981 (2004).
- [9] O. Hjortstam, P. Isberg, S. Söderholm, and H. Dai, *Appl. Phys. A* **8**, 1175 (2004).
- [10] M. Kaempgen, G. S. Duesberg, and S. Roth, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 425 (2005).
- [11] H. Yan, W. R. Cannon, and D. J. Shanefield, *Ceramics Int.* **24**, 433 (1998).
- [12] M. E. Itkis, D. E. Perea, S. Niyogi, S. M. Rickard, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, and R. C. Haddon, *Nano Lett.* **3**, 309 (2003).
- [13] O. Jost, A. A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H. D. Bauer, L. Dunsch, M. S. Golden, and J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2217 (1999).
- [14] J. Pérez-Puigdemont and N. Ferrer-Anglada, in: *SEMAT Proceedings, San Sebastian, Spain, 2008*.

Bibliografia

- [1] G. Seol, Y. Yoon, J. K. Fodor, J. Guo, A. Matsudaira, D. Kienle, G. Liang, G. Klimeck, M. Lundstrom, and A. I. Saeed, “Cntbands,” Dec 2006.
- [2] Y. Zhou, L. Hu, and G. Grüner, “A method of printing carbon nanotube thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 12, p. 123109, 2006.
- [3] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, November 1991.
- [4] H. Xu, S. Zhang, S. M. Anlage, L. Hu, and G. Grüner, “Frequency- and electric-field-dependent conductivity of single-walled carbon nanotube networks of varying density,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 075418, Feb 2008.
- [5] P. C. Thomsen, D. S. Reich, and D. P. J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH Co., 2004.
- [6] A. G. Souza Filho, S. G. Chou, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. An, J. Liu, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, A. Jorio, A. Grüneis, and R. Saito, “Stokes and anti-stokes raman spectra of small-diameter isolated carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 115428, Mar 2004.
- [7] P. C. Eklund, J. M. Holden, and R. A. Jishi, “Vibrational modes of carbon nanotubes; spectroscopy and theory,” *Carbon*, vol. 33, no. 7, pp. 959 – 972, 1995. Nanotubes.
- [8] F. Kreupl, “Carbon nanotubes in interconnect applications,” *Microelectronic Engineering*, no. 64, pp. 2491–2493, 2002.
- [9] N. Srivastava and K. Banerjee, “Performance analysis of carbon nanotube interconnects for vlsi applications,” in *ICCAD '05: Proceedings of the 2005 IEEE/ACM International conference on Computer-aided design*, (Washington, DC, USA), pp. 383–390, IEEE Computer Society, 2005.

- [10] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H. T. Ng, R. Stevens, J. Han, and M. Meyyappan, "Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 15, pp. 2491–2493, 2003.
- [11] P. J. Burke, "Ac performance of nanoelectronics: towards a ballistic thz nanotube transistor," *Solid-State Electronics*, vol. 48, no. 10-11, pp. 1981 – 1986, 2004. International Semiconductor Device Research Symposium 2003.
- [12] S. Hasan, S. Salahuddin, M. Vaidyanathan, and M. Alam, "High-frequency performance projections for ballistic carbon-nanotube transistors," *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, vol. 5, pp. 14 – 22, jan. 2006.
- [13] D. Singh, K. Jenkins, J. Appenzeller, D. Neumayer, A. Grill, and H.-S. Wong, "Frequency response of top-gated carbon nanotube field-effect transistors," *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, vol. 3, pp. 383 – 387, sept. 2004.
- [14] M. A. Mohamed, N. Inami, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori, and A. Fujiwara, "Fabrication of spintronics device by direct synthesis of single-walled carbon nanotubes from ferromagnetic electrodes," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, no. 2, p. 025019, 2008.
- [15] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, and P. Sheng, "Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 292, no. 5526, pp. 2462–2465, 2001.
- [16] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 11, pp. 1480–1482, 1997.
- [17] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, and F. Beguin, "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 15, pp. 2421–2423, 2000.
- [18] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, and G. Gruner, "Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 23, p. 233506, 2006.
- [19] A. D. Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, and M. Chhowalla, "Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 20, p. 203511, 2005.
- [20] T. A. Elwi, H. M. Al-Rizzo, D. G. Rucker, E. Dervishi, Z. Li, and A. S. Biris, "Multi-walled carbon nanotube-based rf antennas," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 4, p. 045301, 2010.

- [21] H. M. Kim, K. Kim, C. Y. Lee, J. Joo, S. J. Cho, H. S. Yoon, D. A. Pejaković, J. W. Yoo, and A. J. Epstein, “Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 4, pp. 589–591, 2004.
- [22] Y. Nakayama and S. Akita, “Field-emission device with carbon nanotubes for a flat panel display,” *Synthetic Metals*, vol. 117, no. 1-3, pp. 207 – 210, 2001.
- [23] G. Gruner, “Carbon nanotube transistors for biosensing applications,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 384, pp. 322–335, Jan 2006.
- [24] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, and J. T. Yardley, “Alcohol vapor sensors based on single-walled carbon nanotube field effect transistors,” *Nano Letters*, vol. 3, pp. 877–881, May 2003.
- [25] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, and S. Santucci, “Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 6, pp. 961–963, 2003.
- [26] K. Parikh, K. Cattanach, R. Rao, D.-S. Suh, A. Wu, and S. K. Manohar, “Flexible vapour sensors using single walled carbon nanotubes,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, no. 1, pp. 55 – 63, 2006.
- [27] P. Dharap, Z. Li, S. Nagarajaiah, and E. V. Barrera, “Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing,” *Nanotechnology*, vol. 15, no. 3, p. 379, 2004.
- [28] U. Vohrer, I. Kolaric, M. H. Haque, S. Roth, and U. Detlaff-Weglikowska, “Carbon nanotube sheets for the use as artificial muscles,” *Carbon*, vol. 42, no. 5-6, pp. 1159 – 1164, 2004. European Materials Research Society 2003, Symposium B: Advanced Multifunctional Nanocarbon Materials and Nanosystems.
- [29] R. H. Baughman, “MATERIALS SCIENCE: Playing Nature’s Game with Artificial Muscles,” *Science*, vol. 308, no. 5718, pp. 63–65, 2005.
- [30] A. E. Aliev, J. Oh, M. E. Kozlov, A. A. Kuznetsov, S. Fang, A. F. Fonseca, R. Ovalle, M. D. Lima, M. H. Haque, Y. N. Gartstein, M. Zhang, A. A. Zakhidov, and R. H. Baughman, “Giant-Stroke, Superelastic Carbon Nanotube Aerogel Muscles,” *Science*, vol. 323, no. 5921, pp. 1575–1578, 2009.
- [31] A. G. Nasibulin, S. D. Shandakov, L. I. Nasibulina, A. Cwirzen, P. R. Mudimela, K. Habermehl-Cwirzen, D. A. Grishin, Y. V. Gavrilov, J. E. M. Malm, U. Tapper, Y. Tian, V. Penttala, M. J. Karppinen, and E. I. Kauppinen, “A novel cement-based hybrid material,” *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 2, p. 023013, 2009.

- [32] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites," *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1624 – 1652, 2006.
- [33] A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, and R. H. Baughman, "Super-tough carbon-nanotube fibres," *Nature*, vol. 423, pp. 703–703, Jun 2003.
- [34] V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustunel, D. Roundy, T. A. Arias, and P. L. McEuen, "A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator," *Nature*, vol. 431, pp. 284–287, Sep 2004.
- [35] A. Popescu, L. M. Woods, and I. V. Bondarev, "A carbon nanotube oscillator as a surfaceprofiling device," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 43, p. 435702, 2008.
- [36] C.-Y. Lu, H.-H. Tseng, M.-Y. Wey, K.-H. Chuang, and J.-H. Kuo, "Evaluating the potential of cnt-supported co catalyst used for gas pollution removal in the incineration flue gas," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, no. 5, pp. 1884 – 1892, 2009.
- [37] F. Su, C. Lu, W. Cnen, H. Bai, and J. F. Hwang, "Capture of co2 from flue gas via multiwalled carbon nanotubes," *Science of The Total Environment*, vol. 407, no. 8, pp. 3017 – 3023, 2009.
- [38] M. I. Kandah and J.-L. Meunier, "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 1-2, pp. 283 – 288, 2007.
- [39] H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, F. Wei, and G. Jiang, "Solid-phase extraction of sulfonyleurea herbicides from water samples with single-walled carbon nanotubes disk," *Microchimica Acta*, vol. 164, pp. 431–438, Mar 2009.
- [40] T. Guan and M. Yao, "Use of carbon nanotube filter in removing bioaerosols," *Journal of Aerosol Science*, vol. 41, no. 6, pp. 611 – 620, 2010.
- [41] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, "Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature," *Science*, vol. 286, no. 5442, pp. 1127–1129, 1999.
- [42] B. T. Güerri, *Transparent Conductive Coatings based on Carbon Nanotubes*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2008.
- [43] J.-B. Waldner, *Nanocomputers and Swarm Intelligence*. London: John Wiley & Sons, 2008.

- [44] Y. Zhou, L. Hu, and G. Grüner, “A method of printing carbon nanotube thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 12, p. 123109, 2006.
- [45] B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W. J. Blau, “Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 7, pp. 4024–4030, 2002.
- [46] B. Kim, J. Lee, and I. Yu, “Electrical properties of single-wall carbon nanotube and epoxy composites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 10, pp. 6724–6728, 2003.
- [47] R. Ramasubramaniam, J. Chen, and H. Liu, “Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 14, pp. 2928–2930, 2003.
- [48] E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, “Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, p. 084302, 2006.
- [49] J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, and R. C. Barklie, “Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. R7492–R7495, Sep 1998.
- [50] J. C. Dyre and T. B. Schröder, “Universality of ac conduction in disordered solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, pp. 873–892, Jul 2000.
- [51] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon nanotubes : synthesis, structure, properties, and applications*, vol. 80 of *Topics in Applied Physics*. Berlin: Springer, 2001.
- [52] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Defects, quasibound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 2917–2920, Mar 2000.
- [53] J. Kong, E. Yenilmez, T. W. Tombler, W. Kim, H. Dai, R. B. Laughlin, L. Liu, C. S. Jayanthi, and S. Y. Wu, “Quantum interference and ballistic transmission in nanotube electron waveguides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 106801, Aug 2001.