

CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Obtención y caracterización teórica y experimental de nanotubos de
carbono dopados con diferentes elementos.**

Tesis que presenta

Alejandra García García

para obtener el Grado de

Doctor(a) en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Directores de la Tesis:

Dr. Juan Francisco Pérez Robles
Dr. Aldo Humberto Romero Castro

Santiago de Querétaro, Qro.



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL

COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS

Febrero 2010.

CLASIF	TA404.2	G37	2010
ADQUI	SSI-146		
FEC	13-Enero-	2011	
F	2010	Tesis-	2010

ID:167562-1001

DEDICADA A:

*Mis hijas Montse y Fer,
que me enseñan algo nuevo cada día
y por quienes tengo que ser cada vez mejor...*

*A mi esposo,
por su apoyo incondicional, por estar cerca
de mis metas profesionales, por aguantar mis
ataques de estrés, y por mantenerse siempre al pie del cañón;
gracias corazón.*

*A mis padres y hermano,
porque siempre cuento con ellos,
en especial a ti mamá, por tu apoyo incondicional.*

*A mis amigos,
por haber hecho llevadero
todo el trabajo y por el apoyo brindado
(Lupita, Jaz, Rosy, Ale Sánchez, Ñoñis Martha,
Alecita, Rosy, Caro, Elvia, Luzma, Rive, Dany,
Isa, Andrés, Luis, Zeuz, Alex, Zorba, Isra, David
y todos los basquetbolistas que se unieron al equipo).*

AGRADECIMIENTOS:

A mis directores de tesis, el Dr. Juan Francisco Pérez Robles y el Dr. Aldo Humberto Romero Castro, por su apoyo y tiempo dedicado a mi formación; así como la gestión para facilitarme las herramientas necesarias en la realización de este trabajo.

A los doctores Jesús González Hernández, Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, Roberto Escudero Derat, Luis Alfonso García Cerda y Yuri Vorobiev Vasilievitch, por aceptar ser parte de mi jurado y por las aportaciones realizadas a este trabajo.

A los auxiliares de investigación, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo, M. en C. Luz Ma. Reyna Avilés Arellano, I. Q. Ma. del Carmen Delgado Cruz, Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, Ing. Agustín Galindo Sifuentes, Q. en A. Martín A. Hernández Landaverde, Ing. Alfredo Muñoz Salas, M. C. Reina Araceli Mauricio Sánchez del Cinvestav Unidad Querétaro. Al M. C. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez, M. C. Wilber Antúnez Flores, M. C. Raúl Armando Ochoa Gamboa, M. C. Karla Campos Venegas, del CIMAV Chihuahua por su ayuda en la caracterización de los materiales obtenidos en éste trabajo de tesis.

Al laboratorio Nacional de Nanotecnología del CIMAV Chihuahua.

Al laboratorio de física y astrofísica de la Universidad de Texas en San Antonio (UTSA). Al Dr. Miguel José Yacamán por la invitación a la UTSA y

por las facilidades brindadas en la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo de tesis. Al ICNAM por el apoyo otorgado para mi estancia en la UTSA.

Al Dr. Miguel Apátiga del CFATA UNAM y al Dr. Carlos Velasco del ITQ, por el apoyo en las pruebas preliminares de este trabajo y las facilidades brindadas para disponer de los equipos necesarios.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo doctoral (número de becario 182865).

Al Centro Nacional de supercómputo del IPICyT por el tiempo de cómputo brindado para la realización de la parte teórica.

A todo el personal del CINVESTAV que de una u otra forma contribuyeron a la finalización de este trabajo. Especialmente a Mony, Maru y Elvia quienes siempre estuvieron dispuestas a apoyarme en cualquier situación.

A todos los alumnos del ITQ que participaron en este trabajo, Wenceslao, Gerardo, Alí, Andrés, Marina, Daniel, Arnold, gracias por su disposición.

ÍNDICE

ABSTRACT	1
RESUMEN	2
I. INTRODUCCIÓN	3
II. MARCO TEÓRICO	4
II.1 Nanotubos de Carbono	5
<i>II.1a Estructura de los nanotubos de carbono</i>	6
<i>II.1b Determinación del vector quiral</i>	7
<i>II.1c Vector de traslación</i>	8
<i>II.1d Determinación de la celda unitaria</i>	8
<i>II.1e Determinación del radio del nanotubo</i>	9
II.2 Producción de nanotubos de carbono	9
<i>II.2a Preparación del catalizador</i>	11
<i>II.2a.1 Proceso sol-gel</i>	11
<i>II.2a.2 Preparación del óxido de níquel por el método sol-gel</i>	12
<i>II.2b Depósito químico de vapores metalorgánicos (MOCVD)</i>	13
<i>II.2c Depositación física</i>	13
II.3 Propiedades de los nanotubos de carbono	14
<i>II.3a Propiedades electrónicas</i>	14
<i>II.3b Propiedades mecánicas</i>	15
II.4 Dopaje de nanotubos de Carbono	16
II.5 Aplicaciones de los NTC	18
II.6 Técnicas de caracterización	29
<i>II.6a Difracción de rayos X</i>	29
<i>II.6b Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría por Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en inglés)</i>	32
<i>II.6c Espectroscopia Raman</i>	34
<i>II.6d Microscopia electrónica de transmisión (TEM)</i>	39

<i>II.6e Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	42
II.7 Teoría funcional de la densidad (DFT)	43
<i>II.7a Teorema de Kohn-Sham</i>	43
<i>II.7b Método de Kohn-Sham</i>	46
<i>II.7c Principio variacional de las ecuaciones de Kohn-Sham</i>	47
<i>II.7d Ciclo de autoconsistencia</i>	50
<i>II.7e Funcional de intercambio correlación</i>	51
<i>II.7e.1 Intercambio</i>	51
<i>II.7e.2 Correlación</i>	52
<i>II.7d Energía de correlación: Aproximación variacional</i>	52
<i>II.7f Energía de correlación: Aproximación probabilística</i>	52
<i>II.7g Cálculos periódicos</i>	53
<i>II.7h Teorema de Bloch</i>	53
<i>II.7i Código CPMD</i>	54
<i>II.7j Funciones de Wannier</i>	55
<i>II.7k Código VASP</i>	55
<i>II.7l Densidad de estados electrónicos</i>	56
III. OBJETIVO GENERAL	57
III.1 Objetivos Particulares	57
IV. METODOLOGÍA	58
IV.1 Etapa Teórica	58
<i>IV.1a Dopaje de grafeno</i>	58
<i>IV.1b Dopaje de nanotubos de carbono</i>	60
IV.2 Etapa experimental	61
<i>IV.2a Preparación del catalizador</i>	62
<i>IV.2b Modificación del sustrato</i>	62
<i>IV.2b.1 Método Sand Blast</i>	62
<i>IV.2b.2 Método de rayado</i>	62
<i>IV.2b3 Desbaste</i>	62
<i>IV.2b4 Ataque con ácido fluorhídrico</i>	62

<i>IV.2c Generación de óxidos del metal catalizador</i>	63
<i>IV.2d Proceso de crecimiento PLICVD (Pulsed Liquid Injection Chemical Vapour Deposition)</i>	65
<i>IV.2e Proceso de crecimiento por depósito químico de gas</i>	67
<i>IV.2f Dopaje de nanotubos de carbono</i>	69
<i>IV.2g Purificación</i>	70
V. RESULTADOS	72
V.1 Resultados etapa teórica	72
<i>V.1a Dopaje de grafeno</i>	72
<i>V.1b Dopaje de nanotubos de carbono</i>	89
<i>V.1b.1 Dopaje de nanotubos de carbono tipo silla (5,5)</i>	89
<i>V.1b.1-1 Propiedades estructurales</i>	89
<i>V.1b.1-2 Propiedades electrónicas de NTC tipo silla (5,5)</i>	95
<i>V.1b.2 Dopaje de nanotubos de carbono tipo zigzag (8,0)</i>	100
<i>V.1b.2-1 Propiedades estructurales</i>	100
<i>V.1b.2-2 Propiedades electrónicas de NTC tipo zigzag (8,0)</i>	106
V.2 Resultados etapa experimental	113
<i>V.2a Proceso de crecimiento de NTC por el método PLICVD</i>	113
V.2a.1 Espectroscopia Raman	116
<i>V.2b Proceso de crecimiento por depósito químico de gas</i>	125
<i>V.2b.1 Determinación del porcentaje del catalizador</i>	127
<i>V.2b.2 Determinación del tipo de catalizador</i>	129
<i>V.2b.3 Producción de nanotubos de carbono utilizando níquel como catalizador</i>	130
<i>V.2b.4 Producción de nanotubos de carbono utilizando cobalto como catalizador</i>	138
<i>V.2b.5 Producción de nanotubos de carbono utilizando hierro como catalizador</i>	146

<i>V.2b.6 Producción de nanotubos de carbono utilizando molibdeno como catalizador</i>	151
<i>V.2b.7 Producción de nanotubos de carbono utilizando Níquel - Molibdeno como catalizador</i>	156
<i>V.2c Dopaje de nanotubos de carbono con P, K y Al</i>	164
<i>V.2c.1 Nanotubos de carbono crecidos con níquel y dopados con fósforo</i>	164
<i>V.2c.2 Dopaje de nanotubos de carbono crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con Al</i>	173
<i>V.2c.3 Dopaje de nanotubos de carbono crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con K</i>	180
VI. CONCLUSIONES	188
VI.1 Teóricas	188
<i>VI.1a Dopaje de una lámina de grafeno</i>	188
<i>VI.1b Dopaje de nanotubos de carbono.</i>	189
VI.2 Experimentales	190
<i>VI.2a Proceso de crecimiento de NTC por el método PLICVD</i>	190
<i>VI.2b Proceso de crecimiento por depósito químico de gas y dopaje de NTC.</i>	191
APÉNDICE 1A	193
POWDER DIFRACTION FILES (PDF)	
<i>Óxidos de níquel</i>	193
<i>Níquel metálico</i>	194
<i>Óxidos de cobalto</i>	195
<i>Óxidos de molibdeno</i>	196
<i>Óxidos de níquel molibdeno</i>	198
ÁPENDICE 2A	
PUBLICACIONES GENERADAS	202
REFERENCIAS	190

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Formación de nanotubos de carbono, a) lámina de grafeno, b) y c) enrollamiento de la lámina de grafeno y d) nanotubo de carbono.	6
Figura 2.2 a) Estructura típica de un nanotubo de pared múltiple y b) de un nanotubo de pared simple.	6
Figura 2.3 Diagrama esquemático de la generación de NTC. La helicidad de los NTC zig-zag tiene un valor de 0° y pueden tener la configuración $(n, 0)$ o $(0, m)$, mientras que los NTC tipo silla tienen una configuración (n,n) y una helicidad de 30° .	7
Figura 2.4. Definición de los vectores base para los NTC.	8
Figura 2.5 Diagrama esquemático del proceso CVD. En este diagrama se muestra el proceso mediante el cual son depositadas películas de diferentes precursores.	13
Figura 2.6 Prototipo de una pantalla de emisión de partículas formada por nitrocelulosa y NTC de pared simple.	21
Figura 2.7 Sensor de gases de NTC fabricado por Suehiro y colaboradores: (a) antes de la absorción de NO_2 ; (b) después de la absorción del gas.	24
Figura 2.8 Nanotubo crecido por la técnica CVD directamente en la punta de un cantilever.	25
Figura 2.9 Modelo de absorción de hidrógeno en nanotubos de carbono.	27
Figura 2.10 Difracción de rayos X producida por un cristal.	31
Figura 2.11 Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	33

Figura 2.12 Espectro Raman de NTC de pared sencilla con carácter metálico y semiconductor, mostrando las bandas características de estos materiales.	37
Figura 2.13 Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión (TEM a la derecha), comparado con el principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM a la izquierda).	41
Figura 2.14 Representación esquemática del teorema de Hohenberg y Kohn. Las flechas pequeñas denotan la solución usual de la ecuación de Schrödinger donde el potencial externo $v_{ext}(\mathcal{r})$ determina todos los estados del sistema $\Psi_i(\mathcal{r})$ incluyendo el estado fundamental $\Psi_0(\mathcal{r})$ y la densidad electrónica en el estado base $n_0(\mathcal{r})$. La flecha grande representa el teorema de Hohenberg y Kohn la cual completa el círculo.	45
Figura 4.1 Posiciones sustitucionales para los átomos dopantes sobre una lámina de grafeno.	59
Figura 4.2 Esquema que muestra los pasos seguidos para la preparación del catalizador por el método sol-gel.	64
Figura 4.3 Reactor PLICVD (Pulsed Liquid Injection Chemical Vapour Deposition).	66
Figura 4.4 Equipo de crecimiento de nanotubos de carbono.	68
Figura 4.5 Nebulizador marca NEBUCOR Ultrasónico E-303, usado para vaporizar el precursor con el elemento dopante.	70
Figura 4.6 Sistema de purificación de nanotubos de carbono.	71
Figura 5.1 Lámina de grafeno etiquetada con las posiciones que sustituirán los átomos dopantes. (a) Posición A, dopaje con un solo átomo, (b) combinación de átomos AB, AC, AD para el dopaje con 2 átomos, (c) combinación de átomos ABC , ABD , ABE y BGF para el dopaje con 3 átomos. En el caso de sitios piridínicos la combinación de átomos es la BGF pero se	73

genera una vacancia en el centro quitando el átomo A de la red.

Figura 5.2 Combinación de átomos con una energía de formación más baja respecto a las demás combinaciones mostradas en la figura 5.1. (a) Combinación de átomos energéticamente más estable, (b) dopaje con azufre, (c) dopaje con fósforo. 75

Figura 5.3 Distancias C-C alrededor de las impurezas y distancias entre el elemento dopante y el carbono. 76

Figura 5.4 Funciones de Wannier para el dopaje de una lámina de grafeno con 2 átomos de S; (a) a lo largo del enlace C-S (vista desde arriba), (b) funciones de Wannier sobre los elementos dopantes vistas desde arriba y de manera lateral. La principal observación es la formación del enlace covalente entre el C y el S. 78

Figura 5.5 Funciones de Wannier para el dopaje de una lámina de grafeno con 2 átomos de P; (a) a lo largo del enlace C-P (vista desde arriba), (b) funciones de Wannier sobre los elementos dopantes vistas desde arriba y de manera lateral. La principal observación es la formación del enlace covalente entre el C y el P. 78

Figura 5.6 Estructura de mínima energía de una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de S o P; (a) vista de frente, (b) dopaje con S (vista lateral), (c) dopaje con P (vista lateral). En ambos casos la principal observación es la deformación local. En el caso de dopaje con S los átomos son desplazados 1.61 Å respecto al plano de la lámina; y en el caso de dopaje con P los átomos salen de la red 2.07 Å. En ambos casos los átomos se desplazan hacia el mismo lado respecto al plano del grafeno. 80

Figura 5.7 Funciones de Wannier para una lámina de grafeno dopada con 3 81

átomos de S, (a) a lo largo del enlace covalente C-S (vista de frente), (b) electrones desapareados sobre uno de los átomos de S, (c), (d) electrones desapareados sobre el átomo de C etiquetado con la letra B de acuerdo a la figura 5.1, (vista de frente y vista lateral respectivamente).

Figura 5.8 Funciones de Wannier para una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de P, (a) a lo largo del enlace covalente C-P (vista de frente), (b) electrones desapareados sobre uno de los átomos de P, (c), (d) electrones desapareados sobre el átomo de C etiquetado con la letra B de acuerdo a la figura 5.1, (vista de frente y vista lateral respectivamente). 81

Figura 5.9 Orbital molecular mas bajo desocupado (a) para 2 átomos de S, (b) para 2 átomos de P, (c) para 3 átomos de S y (d) para 3 átomos de P. 83

Figura 5.10 Función de localización electrónica para (a) dopaje con 3 átomos de S (vista lateral) y para el (b) dopaje con 3 átomos de P (vista lateral). 84

Figura 5.11 Estructura de mínima energía y funciones de Wannier para una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de S sin el átomo de C en el centro (átomo de C etiquetado con la letra A en la figura 5.1). (a) Estructura piridínica (vista de frente), (b) electrones desapareados o “lone pairs” sobre un átomo de S. 85

Figura 5.12 Estructura de mínima energía y funciones de Wannier para una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de P sin el átomo de C en el centro (átomo de C etiquetado con la letra A en la figura 5.1). (a) Vista frontal, (b) vista lateral, (c) y (d) electrones desapareados o “lone pairs” sobre un átomo de P (vista de frente). 85

Figura 5.13 Densidad de estados electrónicos para una lámina de grafeno sin dopaje (línea punteada), comparada con el sistema dopado para 2 y 3 átomos 86

de P y para el sitio piridínico.

Figura 5.14 Densidad de estados electrónicos para una lámina de grafeno sin dopaje (línea punteada), comparada con el sistema dopado para 2 y 3 átomos de S y para el sitio piridínico. 87

Figura 5.15 Funciones de Wannier para un sistema piridínico con una expansión de 3.78 Å, para el dopaje con S (vista frontal). La observación principal es la deslocalización electrónica a lo largo de la lámina de grafeno. 88

Figura 5.16 Funciones de Wannier para un sistema piridínico con una expansión de 2.51 Å, para el dopaje con P (vista frontal). La observación principal es la localización electrónica alrededor de los átomos dopantes de P. 88

Figura 5.17 Estructura de mínima energía para un nanotubo tipo silla (5,5), vista frontal y vista lateral. 89

Figura 5.18 Estructura de mínima energía para un NTC tipo silla (5,5) dopado con un átomo de P. Vista frontal y vista lateral. 90

Figura 5.19 Ángulos de enlace C-P-C y distancias de enlace C-P para un NTC tipo silla (5,5). 91

Figura 5.20 Estructura de mínima energía para un NTC tipo silla (5,5) dopado con un átomo de Al. Vista frontal y vista lateral. 92

Figura 5.21 Ángulos de enlace C-Al-C y distancias de enlace C-Al para un NTC tipo silla (5,5). 92

Figura 5.22 Estructura de mínima energía para un NTC tipo silla (5,5) dopado con un átomo de K. Vista frontal y vista lateral. 93

Figura 5.23 Ángulos de enlace C-K-C y distancias de enlace C-K para un NTC tipo silla (5,5). 93

Figura 5.24 Función de localización electrónica para NTC tipo silla (5,5) (a) sin dopaje, (b) dopado con un átomo de P, (c) dopado con un átomo de Al y (c) dopado con un átomo de K. 96

Figura 5.25 Densidad de estados electrónicos para (a) NTC tipo silla (5,5) sin dopaje, (b) dopados con un átomo de P, (c) dopados con un átomo de Al y (d) dopados con un átomo de K.	98
Figura 5.26 Estructura de bandas de un NTC tipo silla (5,5) (a) sin dopaje, (b) dopado con P, (c) dopado con Al y (d) dopado con K.	99
Figura 5.27 Estructura de mínima energía para un nanotubo tipo zigzag (8,0), vista frontal y vista lateral.	101
Figura 5.28 Estructura de mínima energía para un NT tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de P (vista frontal y vista lateral).	102
Figura 5.29 Ángulos de enlace C-P-C y distancias de enlace C-P, para un NTC tipo zigzag (8,0).	102
Figura 5.30 Estructura de mínima energía para un NT tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de Al (vista frontal y vista lateral).	103
Figura 5.31 Ángulos de enlace C-Al-C y distancias de enlace C-Al, para un NTC tipo zigzag (8,0).	104
Figura 5.32 Estructura de mínima energía para un NT tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de K (vista frontal y vista lateral).	104
Figura 5.33 Ángulos de enlace C-K-C y distancias de enlace C-K, para un NTC tipo zigzag (8,0).	105
Figura 5.34 Función de localización electrónica para un NT tipo zigzag (8,0) sin dopaje, (a) vista perpendicular al eje del nanotubo y (b) vista lateral.	107
Figura 5.36 Función de localización electrónica para NTC tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de P (a) vista perpendicular al eje del nanotubo y (b) vista lateral.	107
Figura 5.37 Función de localización electrónica para NTC tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de Al (a) vista perpendicular al eje del nanotubo y (b) vista lateral.	108
Figura 5.38 Función de localización electrónica para NTC tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de K (a) vista perpendicular al eje del nanotubo y (b) vista lateral.	109

- Figura 5.39 Densidad de estados electrónicos para (a) NTC tipo zigzag (8,0) sin dopaje, (b) dopado con un átomo de P, (c) dopado con un átomo de Al y (d) dopado con un átomo de K. 111
- Figura 5.40 Estructura de bandas de un NTC tipo zigzag (8,0) (a) sin dopaje, (b) dopado con P, (c) dopado con Al y (d) dopado con K. 112
- Figura 5.41 Micrografía de la rugosidad generada por diferentes métodos modificadores de superficie. Las micrografías del lado superior izquierdo fueron tomadas a 1000 X para examinar la rugosidad de la muestra. (a) Método de bombardeo con arena (sand-blast), (b) rayado con punta de diamante, (c) rayado con lija de agua número 180 y (d) tratamiento con ácido fluorhídrico. 113
- Figura 5.42 Perfiles de rugosidad obtenidos mediante un perfilómetro DekTak II. Rugosidad del sustrato modificado por el método de: (a) bombardeo con arena (sand-blast), (b) rayado con punta de diamante, (c) rayado con lija de agua y (d) ataque con ácido fluorhídrico. 115
- Figura 5.43 Comparación de los espectros Raman de las muestras obtenidas por el método PLICVD utilizando acetona como precursor, reducción con H_2 , $T_{reacción} = 900^\circ C$, catalizador: nitrato de níquel, (a) concentración: 1M, $t_{reacción} = 110min$, (b) concentración: 0.5M, $t_{reacción} = 110min$, (c) concentración: 0.3M, $t_{reacción} = 90min$, (d) concentración: 0.2M, $t_{reacción} = 90min$. 117
- Figura 5.44 Espectros Raman de NTC crecidos por la técnica PLICVD usando acetona como precursor y níquel como catalizador, así como, diferentes modificaciones de la superficie del sustrato. $T_r = 900^\circ C$, $t_r = 90 min$. (a) Rugosidad del sustrato generada por bombardeo con arena (sand-blast) = 13.12 μm , (b) Rugosidad del sustrato generada por el método de rayado con una punta de diamante = 5.04 μm . 118
- Figura 5.45 Espectros Raman de NTC crecidos por la técnica PLICVD usando acetona como precursor y níquel como catalizador, así como, diferentes modificaciones en la superficie del sustrato. $T_r = 900^\circ C$, $t_r = 90$ 119

min. (a) Rugosidad aproximada obtenida por desbaste con lija de agua = 1.15 μm , (b) rugosidad aproximada del sustrato generada por ataque con ácido fluorhídrico = 18 nm.

Figura 5.46 Espectro Raman de NTC crecidos por la técnica PLICVD usando acetona como precursor y níquel como catalizador, sin modificación superficial del sustrato. $T_r = 900^\circ \text{C}$, $t_r = 90 \text{ min}$. 120

Figura 5.47 Micrografías de NTC crecidos en un reactor PLICVD, en un tiempo de 93 minutos a una temperatura de 900°C , con acetona como precursor, sobre sustratos tratados por el método de bombardeo con arena. 122

Figura 5.48 Micrografías de NTC crecidos en un reactor PLICVD, en un tiempo de 93 minutos a una temperatura de 900°C , con acetona como precursor, sobre sustratos tratados por el método de rayado. 123

Figura 5.49 Imágenes de TEM tomadas de los nanotubos obtenidos a partir del proceso PLICVD, utilizando acetona como precursor, níquel como catalizador y un sustrato de cuarzo tratado con ácido fluorhídrico. 124

Figura 5.50 Mecanismo de crecimiento para los NTC obtenidos por el proceso PLICVD, utilizando acetona como precursor, níquel como catalizador y sustratos de cuarzo modificados por diferentes métodos. a) Mecanismo propuesto, b) imagen de TEM donde se muestra el crecimiento a partir de una partícula catalizadora. 125

Figura 5.51 Cantidad de NTC crecidos a partir de diferentes porcentajes de óxidos del metal catalizador respecto al porcentaje de sílice gel. (a) 10% de óxidos de níquel (baja producción de NTC), (b) 30% de óxidos de níquel (baja producción de NTC), (c) 50% de óxidos de níquel, (d) alta producción de NTC crecidos con 50% de óxidos de níquel. 128

Figura 5.52 Micrografías que muestran el crecimiento de NTC (a) sin aplicación de vacío y (b) aplicando vacío. 129

Figura 5.53 Micrografía SEM que muestra el tamaño de las partículas de 131

óxido de níquel soportadas sobre la sílice.	
Figura 5.54 Espectro de difracción de RX para un catalizador con composición 50%NiO-50%SiO ₂ , tratado a 600° C.	131
Figura 5.55 Espectro de difracción de RX para la reducción de óxidos de níquel soportados sobre una matriz de sílice.	133
Figura 5.56 Espectro Raman para NTC crecidos a partir de 50% de óxidos de níquel, soportado sobre sílice gel.	134
Figura 5.57 Micrografías de SEM de NTC crecidos a partir de Ni como catalizador.	135
Figura 5.58 (a) Micrografía de SEM que muestra el área seleccionada para microanálisis sobre una partícula de níquel ubicada en la punta del NTC. (b) Perfil de la variación de concentración de los elementos presentes en el área de microanálisis seleccionada.	136
Figura 5.59 (a) Imagen de TEM, mostrando un análisis del diámetro y (b) esquema de perfiles mostrando el número de capas de un NTC crecido a partir de níquel.	137
Figura 5.60 Imagen SEM de NTC crecidos con Ni como catalizador después de ser purificados.	138
Figura 5.61 Espectro de difracción de RX para el catalizador con composición 50%Co ₃ O ₄ -50%SiO ₂ , tratado a 600° C.	140
Figura 5.62 Espectro Raman para NTC crecidos a partir de cobalto (50%Co ₃ O ₄ -50%SiO ₂).	142
Figura 5.63 Imágenes de SEM correspondientes a NTC crecidos con Co soportado sobre sílice. (a) Nanotubos crecidos sobre un cúmulo de sílice.	142
Figura 5.64 Imágenes de TEM en las cuales se muestra el número de capas de nanotubos crecidos a partir de Co como catalizador, (a) nanotubo con 4 capas, (b) 10 capas.	143
Figura 5.65 Imagen de TEM en la cual son mostrados los diámetros internos y externos de 2 nanotubos crecidos aplicando Co como catalizador.	144
Figura 5.66 Imagen SEM de NTC crecidos con Co como catalizador después	145

de ser purificados.

Figura 5.67 Patrón de difracción de RX para el catalizador con composición 50%Fe₂O₃-50%SiO₂ tratados a 600° C. 147

Figura 5.68 Imagen de SEM para las nanopartículas de Fe₂O₃ soportadas sobre sílice sol-gel. 147

Figura 5.69 Espectro Raman para NTC crecidos a partir de hierro (50%Fe₂O₃-50%SiO₂). 149

Figura 5.70 Imágenes de SEM correspondientes a NTC crecidos con partículas de Fe soportadas sobre sílice. 150

Figura 5.71 Análisis estructural de NTC crecidos a partir de hierro como catalizador. (a) Imagen de TEM en la cual se muestra el diámetro externo e interno del NTC, (b) esquema de perfiles mostrando el número de capas presentes. 151

Figura 5.72 Imagen de SEM para las nanopartículas de MoO₃ soportadas sobre sílice sol-gel (50% MoO₃ 50% SiO₂). Círculo rojo: aglomerados de óxidos de molibdeno con sílice. Recuadro blanco y flecha: partículas con tamaños entre 15 y 20 nm. 152

Figura 5.73 Espectro Raman para los NTC crecidos a partir de molibdeno como catalizador. 154

Figura 5.74 Imágenes de SEM correspondientes a NTC crecidos a partir de molibdeno soportado sobre sílice (50% MoO₃ - 50% SiO₂). 155

Figura 5.75 Imagen de SEM mostrando un NTC al centro donde se observa que el diámetro externo promedio oscila alrededor de los 64.8 nm. 156

Figura 5.76 Patrón de difracción de rayos X para los óxidos del catalizador binario Ni-Mo. 157

Figura 5.77 Espectros Raman que muestran (a) las bandas características de vibración de los NTC crecidos a partir de Ni-Mo como catalizador y (b) las bandas características del catalizador Ni-Mo. 158

Figura 5.78 Imágenes de SEM para los NTC crecidos a partir de Ni-Mo como catalizador. (a) Alta producción de NT enredados, (b) dentro del 159

recuadro se muestra la terminación en forma de cono de uno de los NTC, (c) diferentes puntos en los cuales se realizó microanálisis por dispersión de energía, (d) acercamiento de una partícula cónica de Ni-Mo.	
Figura 5.79 Imágenes de TEM de NTC crecidos a partir de Ni-Mo. (a) Partícula de Ni-Mo encapsulada en el NT, (b) estructuras cónicas y paredes con un ángulo aproximado de inclinación entre 60 y 70°.	161
Figura 5.80 Mecanismo de formación de estructuras cónicas de carbono a partir de partículas de Pd, donde se aprecia: i) formación del cluster, ii) difusión del carbono a lo largo de la superficie expuesta y sobre los límites de grano, iii) fragmentación del cluster en partículas con forma de diamante, difusión sobre el área expuesta y precipitación del carbono en el lado contrario, iv) y v) continua la difusión del carbono creando conos nuevos los cuales se desplazan sobre los conos ya formados. Un mecanismo similar puede explicar la formación de estas estructuras con el catalizador Ni-Mo.	162
Figura 5.81 Espectros Raman para (a) NTC sin dopaje y (b) NTC dopados con fósforo.	165
Figura 5.82 Espectro Raman para (a) NTC sin dopaje y, (b) deconvolución lorentziana de las bandas D y G, obtenidas por el programa PeakFit versión 4.	166
Figura 5.83 Espectro Raman para NTC dopados con fósforo (a), y deconvolución lorentziana de las bandas D y G, obtenidas por el programa PeakFit versión 4 (b).	168
Figura 5.84 Espectro Raman teórico para una lámina de grafeno dopada con fósforo. La zona del recuadro representa la zona de frecuencias que tiene correlación con los resultados experimentales de NTC dopados con fósforo.	168
Figura 5.85 (a), (b) Imágenes de SEM de NTC crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con fósforo. (c) Modelo de crecimiento de un NTC cuando se introducen defectos como pentágonos (rojos) y heptágonos (azul marino) en la red de carbono.	169
Figura 5.86 Imagen de TEM para un NT crecido a partir de níquel y dopado	170

con fósforo.	
Figura 5.87 Mapeo de composición de NTC (a) obtenidos a partir de níquel como catalizador y dopados con fósforo, (b) emisión de energía del carbono (verde), (c) fósforo (rojo) y (d) níquel (azul).	171
Figura 5.88 (a) Imagen de SEM que muestra diferentes zonas de análisis sobre un NTC crecido a partir de níquel como catalizador y dopado con fósforo. (b) Perfil de la variación de concentración de los elementos presentes en el área de microanálisis seleccionada.	172
Figura 5.89 Espectros Raman para (a) NTC sin dopaje y (b) NTC dopados con aluminio.	174
Figura 5.90 Espectro Raman para NTC dopados con aluminio (a), y deconvolución lorentziana de las bandas D y G, obtenidas por el programa PeakFit versión 4 (b).	175
Figura 5.91 (a), (b) y (c) Imágenes SEM de NTC crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con aluminio; (d) imagen de TEM de un NTC tipo helicoidal.	176
Figura 5.92 Imagen de TEM que muestra el estudio estructural para un NTC crecido a partir de níquel y dopado con aluminio.	177
Figura 5.93 Mapeo de composición de NTC obtenidos a partir de níquel como catalizador y dopados con aluminio (a). (b) Emisión de energía del carbono (verde), (c) níquel (azul) y (d) aluminio (rojo)	178
Figura 5.94 Imagen de SEM que muestra diferentes zonas de análisis sobre un NTC crecido a partir de níquel como catalizador y dopado con aluminio.	179
Figura 5.95 Espectros Raman para (a) NTC sin dopaje y (b) NTC dopados con potasio.	180
Figura 5.96 Espectro Raman para NTC sin dopaje (a), y deconvolución lorentziana de las bandas D y G, obtenidas por el programa PeakFit versión 4 para NT dopados con potasio.	181
Figura 5.97 Desplazamientos atómicos calculados para los modos Raman A_{1g} , E_{1g} y E_{2g} . La simetría y frecuencias de estos modos no dependen de la	182

quiralidad de los NTC.

Figura 5.98 (a), (b) y (c) Imágenes de SEM de NTC crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con potasio; (d) imagen de TEM de un NT tipo helicoidal y en la parte superior se observa una estructura toroidal. 183

Figura 5.99 Análisis estructural de un nanotubo dopado con potasio. 184

Figura 5.100 Microanálisis por dispersión de energía de NT dopados con potasio, (a) zona de microanálisis, (b) emisión de energía k_{α} del carbono, (c) emisión de energía k_{α} del níquel y (d) emisión de energía k_{α} del potasio. 185

Figura 5.101 Termograma de NTC (a) sin dopaje, (b) dopados con fósforo, (c) dopados con aluminio y (c) dopados con potasio. 187

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Tabla comparativa de las propiedades de los NTC de pared simple con otros materiales.	16
Tabla 2.2 Modos de vibración activos en Raman e IR para distintos tipos de nanotubos.	37
Tabla 4.1 Relación en peso de reactivos para la preparación de 30 ml de la solución precursora por el proceso sol-gel.	63
Tabla 4.2 Parámetros de operación durante el proceso de reducción de los óxidos del catalizador.	66
Tabla 4.3 Parámetros de operación durante el proceso de crecimiento de nanotubos de carbono.	67
Tabla 4.4 Parámetros óptimos para el crecimiento de NTC en un equipo de depósito químico de gas.	69
Tabla 5.1 Energía de formación para una lámina de grafeno dopada con diferente número de átomos.	74
Tabla 5.2 Energía de formación de acuerdo a la combinación de átomos para el dopaje con 2 y 3 átomos.	75
Tabla 5.3 Comparación entre las distancias experimentales y teóricas del C-C y C-X (X = elemento dopante).	77
Tabla 5.4 Valor de expansión de las funciones de Wannier sobre los enlaces covalentes C-X (X = elemento dopante) y electrones desapareados para 2 átomos dopantes.	79
Tabla 5.5 Valor de expansión de las funciones de Wannier sobre los enlaces covalentes C-X (X = elemento dopante) y electrones desapareados para 3 átomos dopantes. C_B = átomo de carbono con etiqueta B de acuerdo a la figura 5.1.	82

Tabla 5.6 Valor de expansión para los electrones desapareados “lone pairs” sobre los átomos dopantes y sobre los enlaces covalentes X-C para un sistema piridínico (X = P ó S).	86
Tabla 5.7 Propiedades estructurales y energía de formación para NTC tipo silla (5,5) dopados con P, Al y K.	94
Tabla 5.8 Radios atómicos, electronegatividades y del C y de los elementos dopantes.	95
Tabla 5.9 Propiedades estructurales y energía de formación para NTC tipo zigzag (8,5) dopados con P, Al y K.	106
Tabla 5.10 Concentraciones y tiempos de reacción utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono a partir del método PLICVD cuando se utiliza acetona como precursor.	116
Tabla 5.11 Variables usadas en el proceso de crecimiento de NTC por depósito químico de gas.	126
Tabla 5.12 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención de óxidos de níquel a partir de nitrato de níquel hexahidratado partiendo de la reacción $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NiO} + 2\text{HNO}_{3(g)} + 5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.	130
Tabla 5.13 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención níquel metálico a partir de óxidos de níquel en base a la reacción de reducción $\text{NiO} + \text{H}_{2(g)} = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.	132
Tabla 5.14 Porcentaje en peso y por ciento atómico de los elementos presentes en el área de microanálisis de la imagen 5.58a.	136
Tabla 5.15 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención de óxidos de cobalto a partir de nitrato de cobalto hexahidratado partiendo de la reacción $6\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 12\text{HNO}_{3(g)}$.	139

Tabla 5.16 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención níquel metálico a partir de óxidos de níquel en base a la reacción de reducción $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_{2(\text{g})} = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.	141
Tabla 5.17 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención de óxidos de cobalto a partir de nitrato de cobalto hexahidratado partiendo de la reacción $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_{3(\text{g})}$.	146
Tabla 5.18 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención hierro metálico a partir de óxidos de hierro en base a la reacción de reducción: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_{2(\text{g})} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.	148
Tabla 5.19 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención molibdeno a partir del óxido de molibdeno de acuerdo a la reacción de reducción $\text{MoO}_3 + \text{H}_{2(\text{g})} = \text{Mo} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.	153
Tabla 5.20 Porcentajes en peso de los componentes presentes en cada una de las zonas de análisis, de acuerdo a la figura 5.78c.	160
Tabla 5.21 Porcentaje en peso de los componentes presentes en la zona de análisis mostrada en la figura 5.78d.	160
Tabla 5.22 Resumen de características de NTC crecidos con diferentes catalizadores.	163
Tabla 5.23 Porcentajes en peso de los componentes presentes en el área de análisis de la figura 5.88a.	173
Tabla 5.24 Porcentajes en peso de los componentes presentes en el área de análisis de la figura 5.94.	179

ABSTRACT

Since carbon nanotubes were discovered, many methods for their production have been developed and this has allowed better results regarding the quality due to the decreasing of impurities and also a better control of the type and orientation of them. Carbon nanotubes have been produced using basically three methods: arc discharge, ablation laser and catalytic chemical vapor deposition. The development in the carbon nanotubes production has been made an easy characterization in a macroscopic level.

Carbon nanotubes (CNT) are an allotropic form of carbon and present properties of great interest for the scientific and technological community such as: high Young modulus, low density, excellent electronic and transport properties. Nevertheless, they are inert from the chemical standpoint and therefore the functionalization of them is necessary. Functionalization can be carried out by substitutional doping using different elements.

In this work, a theoretical and experimental doping was accomplished with P, Al and K, and some structural and electronic changes were observed.

CNT were produced by chemical vapor deposition and doped during their formation. Samples of CNT were characterized by SEM, TEM, Raman and TGA. Theoretical characterization was carried out by DFT applying Car Parrinello Molecular Dynamics (CPMD) and Vienna ab initio Simulation Package (VASP) codes. Once CNT were doped and depending on the dopant element, electronic density states (DOS) show changes in the character of them, from metallic to semiconductor. These results make carbon nanotubes as promissory materials for gas sensors or for the reinforcement of polymeric matrices.

RESUMEN

Desde el descubrimiento de los nanotubos hasta la actualidad, se han desarrollado métodos para su producción que han permitido mejores resultados en cuanto a la calidad del producto, tanto por disminución de las impurezas como por el mayor control del tipo y orientación de los nanotubos producidos. Tres han sido los métodos de producción de nanotubos más utilizados: evaporación de grafito en reactor de arco eléctrico, evaporación por láser y depósito catalítico de vapores orgánicos. Los avances en la producción de nanotubos facilitan la caracterización de sus propiedades a nivel macroscópico. Los nanotubos de carbono (NTC) son una forma alotrópica del carbono y presentan propiedades de gran interés para la comunidad científica tales como: alto módulo de Young, baja densidad, excelentes propiedades electrónicas y de transporte, entre otras. Sin embargo, son inertes químicamente, por lo cual, es necesaria su funcionalización. Químicamente éstos pueden ser funcionalizados a través del dopaje de tipo sustitucional, mediante el cual, son modificadas en gran medida propiedades tales como las electrónicas y estructurales.

En el presente trabajo fue realizado un estudio teórico y experimental sobre dopaje sustitucional con elementos tales como P, Al y K; encontrando cambios tanto estructurales como electrónicos. Los NTC fueron producidos vía depósito químico de gas y dopados in situ. Así mismo, fueron caracterizados por diferentes técnicas como SEM, TEM, micro-Raman y TGA. Por la parte teórica los cálculos fueron obtenidos aplicando cálculos ab initio basados en Teoría Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), aplicando el código Car Parinello Molecular Dynamics (CPMD) y Vienna ab initio Simulation Package (VASP). De acuerdo a los resultados obtenidos, la densidad de estados electrónicos (DOS), una vez dopados los NTC, muestran un cambio de carácter metálico a semiconductor dependiendo del tipo de dopante. Este y otros resultados hacen de estos materiales una promesa para su aplicación en sensores de gas o reforzamiento de materiales poliméricos entre otros.

I. INTRODUCCION

Hoy en día, la tecnología con la cual convivimos (telefonía celular, CD players, cámaras de video, nanoipods, etc.) es el resultado del continuo proceso de miniaturización de los componentes electrónicos. Los dispositivos hoy en día son más pequeños pero más eficientes que los usados en años anteriores. Entre los materiales más usados en la actualidad se encuentran los nanodispositivos a base de nanotubos de carbono (NTC). Éstos nuevos materiales descubiertos por Endo [1], y dados a conocer por Iijima [2] consisten en estructuras unidimensionales formadas por hojas de grafeno. Una de las características principales y por las cuales los NT presentan gran interés científico, es debido a sus propiedades electrónicas. A diferencia del grafito, los NTC tienen la característica de variar sus propiedades electrónicas en función de la orientación de los hexágonos que componen su estructura. Un punto importante respecto a estas propiedades, es que pueden ser cambiadas introduciendo defectos a la red, o elementos diferentes al carbono. El grafeno es capaz de conducir electricidad, ya que, los electrones tienen libertad de movimiento (deslocalización electrónica). En cuanto a la configuración electrónica del carbono, éste tiene cuatro electrones en su última capa ($2s^2 2p^2$). En el caso del grafito, ocurre una hibridación sp^2 , en el cual, cada átomo está conectado uniformemente a tres carbonos (120°) en el plano xy, y un enlace π débil está presente en el eje z. El enlace sp^2 C-C tiene una longitud de 1.42 Å. La forma de la red es típicamente hexagonal y el espaciamiento entre las capas de carbono es 3.35 Å. El orbital p_z es el responsable de que existan interacciones del tipo Van der Waals. Este fenómeno está detrás de la razón por la cual el grafito puede conducir electricidad. El diamante por el contrario, se comporta como un aislante debido a que todos los electrones están localizados en los enlaces dentro de la estructura sp^3 .

Debido a la similitud de los NTC con el grafeno, es de gran interés el estudio de sus propiedades electrónicas una vez que son introducidos elementos diferentes al carbono. Ya que de acuerdo a estudios teóricos, éstos presentan interesantes cambios y con esto, se amplía el campo de aplicación de estos sistemas.

II. MARCO TEÓRICO

La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas que se dedica a la manipulación y control de la materia pero a nivel nanométrico. El prefijo nano viene del griego “enano” que significa una billonésima parte, por lo tanto, un nanómetro es la billonésima parte de un metro. Para poder visualizar esta escala debemos conocer las medidas de la materia con la cual interactuamos en la vida cotidiana. Por ejemplo, la habilidad de nuestro ojo para poder ver es de 1, 000,000 de nm, mientras que el diámetro de un cabello humano mide 75,000 nm de ancho, la bacteria E. coli mide 2000 nm, un virus mide 50 nm, un nanotubo puede tener desde 1.3 nm de diámetro hasta 100 nm y finalmente el átomo de hidrógeno que tiene un radio aproximado de 0.1 nm. El término nanotecnología es difícil de determinar y definir, sin embargo, tiene características muy marcadas como las siguientes:

- a) La nanotecnología implica la investigación y desarrollo en el rango de 1 a 100 nm.
- b) Crea nuevas estructuras con propiedades diferentes a los materiales en bulto como consecuencia del tamaño tan pequeño, y les da aplicaciones en nuevos campos de la ciencia.
- c) Se basa en la capacidad de manipular y controlar cuerpos a escala atómica.

Durante los últimos años se han realizado investigaciones sobre nanotecnología, siendo hoy en día uno de los temas más populares en varios campos de la química, la física y la ciencia de los materiales. Como consecuencia de su tamaño, los nanomateriales presentan nuevas propiedades electrónicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, electroquímicas y catalíticas no esperadas. Los nanomateriales obtenidos presentan propiedades muy diferentes a las del mismo material en bulto, posibilitando de esta forma su potencial de aplicación en varios campos tecnológicos. La nanotecnología ha tenido diversos logros, por ejemplo, el avance en el campo de los transistores; siendo el antecesor un tubo de vacío fabricado en 1897, el cual funcionaba con un filamento que tenía tres terminales en lugar de dos, una de sus desventajas es que se calentaba demasiado. Unos 50 años después, se fabricó el transistor en estado sólido; su mecanismo de funcionamiento era alternando un

interruptor de encendido-apagado (on-off) y combinando las características de los materiales metálicos y semiconductores, siendo más durables que los tubos de vacío.

Finalmente en 1998 se fabricaron transistores con nanotubos de carbono (NTC), siendo estos últimos, más eficientes sobre los dos anteriores ya que, utilizan menos energía y generan menos calor. Además de los NTC, otro ejemplo de nanomateriales son nanopartículas semiconductoras, nanopartículas metálicas, fulerenos entre otros. La manipulación de estos materiales a escala nanométrica, ha llevado a la fabricación de microscopios con mayor resolución; así como, la fabricación de nanomáquinas para poder estudiar sus propiedades. Una de las motivaciones de este trabajo, es la producción y dopaje de NTC in situ con diferentes elementos, con la finalidad de modificar sus propiedades, así como, la caracterización de los mismos por técnicas experimentales y teóricas como Raman, TEM (Transmission Electron Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), TGA (Thermogravimetric Analysis) y DFT (Density Functional Theory) por sus siglas en inglés.

II.1 NANOTUBOS DE CARBONO

En los años 70's M. Endo [1] descubrió los NTC, sin embargo, pasaron desapercibidos y no fue sino hasta 1991, que el físico japonés Isumio Iijima [2] los observó usando un microscopio electrónico. Desde entonces, estos materiales han sido el enfoque de numerosas investigaciones debido a que, sus propiedades electrónicas, físicas, químicas y mecánicas son únicas. Los NTC son considerados como un alótropo sintético del carbono; siendo sus características muy diferentes a las de otras formas del carbono como grafito, diamante, carbón amorfo, fulerenos y grafeno. Los NTC pueden considerarse procedentes de una hoja de grafeno enrollada, para formar un tubo cilíndrico de tamaño nanométrico como se muestra en la figura 2.1. De acuerdo al número de hojas, existen diferentes tipos de NTC: de pared simple, de pared doble y de pared múltiple (SWCNTs, DWCNTs y MWCNTs; por sus siglas en inglés (ver figura 2.2). Estos dos últimos tipos de nanotubos son generados por el enrollamiento de dos o más hojas de grafeno de manera concéntrica;

dichas hojas están separadas aproximadamente 3.4 Å una de otra, esta distancia corresponde a la separación entre hojas de grafito hexagonal. Además, dependiendo de la forma en que se enrolla la lámina de grafeno los NTC se clasifican en “armchair” por su nombre en inglés o tipo silla, zig-zag y helicoidales [3].

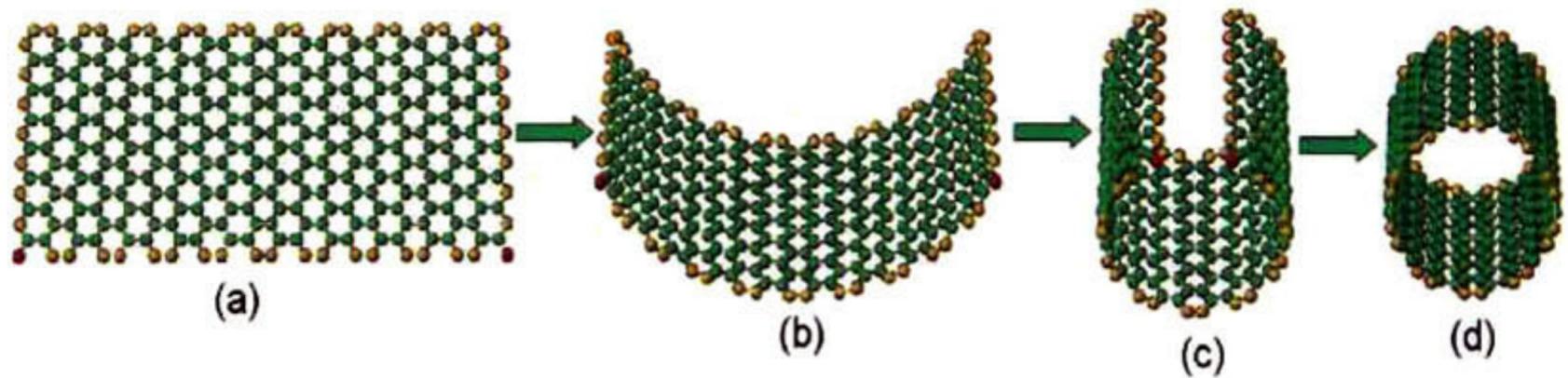


Figura 2.1 Formación de nanotubos de carbono, a) lámina de grafeno, b) y c) enrollamiento de la lámina de grafeno y d) nanotubo de carbono.

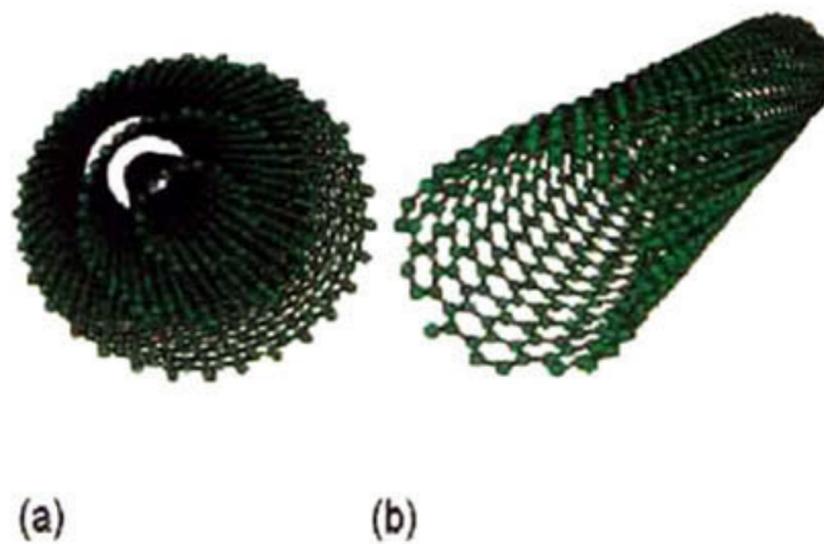


Figura 2.2 a) Estructura típica de un nanotubo de pared múltiple y b) de un nanotubo de pared simple.

II.1a Estructura de los nanotubos de carbono.

De acuerdo a los índices de Hamada [4], los NTC se clasifican en tres grupos, dos de alta simetría (tipo silla y zigzag) y uno sin simetría (helicoidales). Los denominados tipo silla o por su nombre en inglés “armchair”; tienen una helicidad de 30° y su eje es paralelo al

enlace C-C. La denominación de estos tubos es (n,n).

En cuanto a los nanotubos zig-zag, éstos son denominados (n, 0); tienen el eje perpendicular al enlace C-C y poseen una helicidad de 0°.

Por último, los nanotubos helicoidales no tienen simetría de reflexión y son no isomórficos, su denominación es (n, m), donde n es diferente de m. Éstos poseen una helicidad mayor de 0° y menor de 30° (Ver figura 2.3).

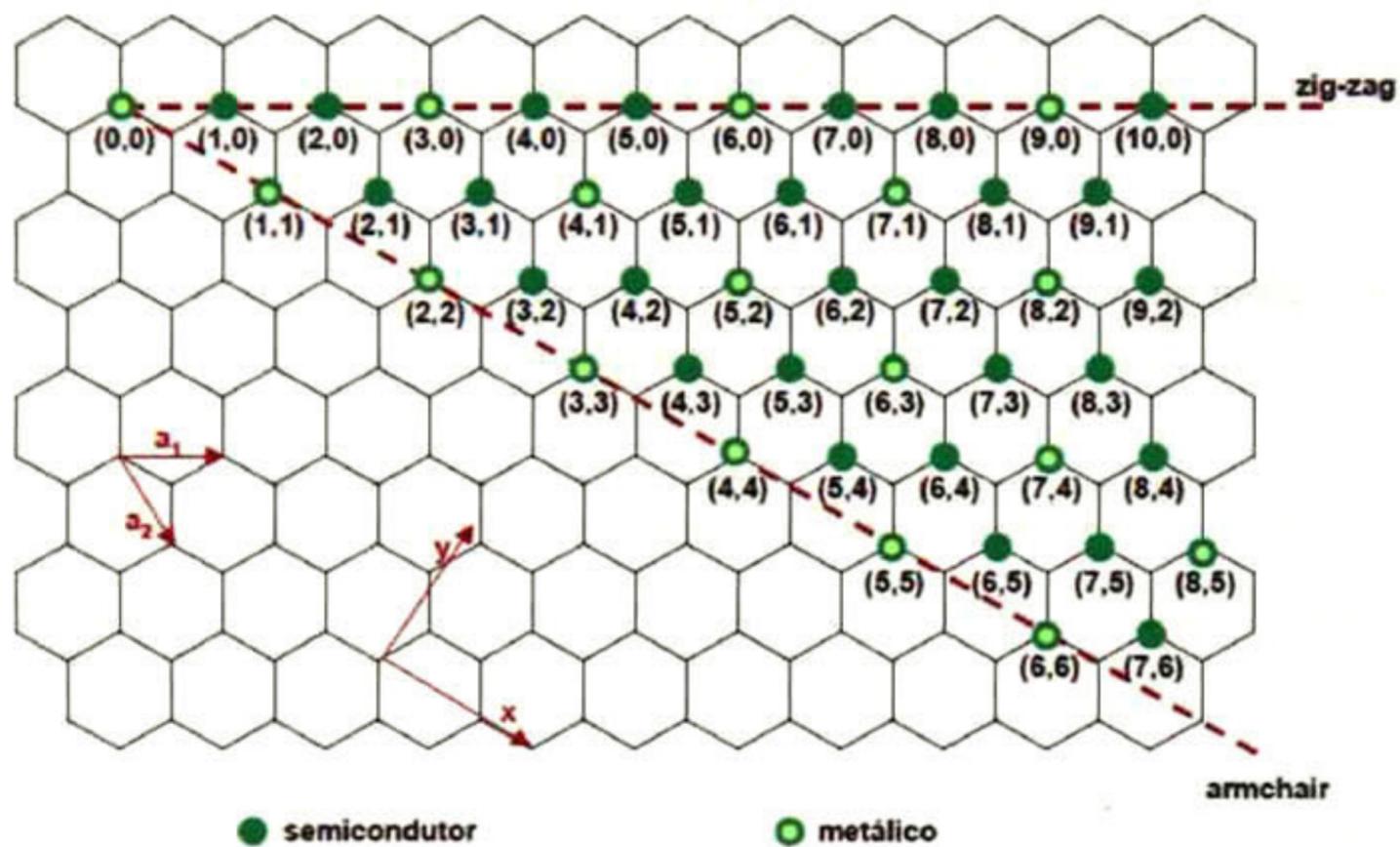


Figura 2.3 Diagrama esquemático de la generación de NTC. La helicidad de los NTC zig-zag tiene un valor de 0° y pueden tener la configuración (n, 0) o (0, m), mientras que los NTC tipo silla tienen una configuración (n,n) y una helicidad de 30°

II.1b Determinación del vector quiral [5]. El vector quiral define la posición relativa de dos sitios en la red de grafito en 2D, y está definido por dos números enteros (n, m) y por los vectores unitarios de la red hexagonal \bar{a}_1 y \bar{a}_2 (ver figura 2.3 y 2.4). Por lo tanto el vector quiral puede escribirse como:

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

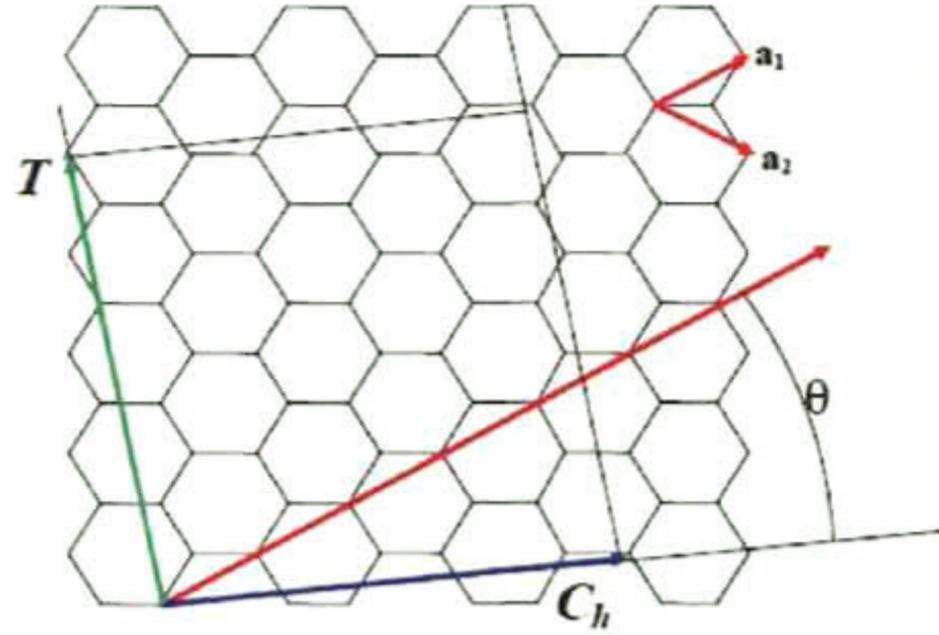


Figura 2.4. Definición de los vectores base para los NTC.

II.1c Vector de traslación. Esta definido como el vector unitario de un NTC en 1D. Este vector es paralelo al eje del tubo y es normal al vector quiral \vec{C}_h en una red de grafeno sin enrollar (ver figura 2.4).

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (2.2)$$

donde t_1 y t_2 son enteros y están dados por:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}; \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (2.3)$$

y donde d_R es el máximo común divisor de $(2m+n)$ y $(2n+m)$. El vector traslacional \vec{T} corresponde al primer punto de la lámina del grafeno en 2D y es normal al vector quiral.

II.1d Determinación de la celda unitaria. La celda unitaria de la red hexagonal real (red de grafeno en 2D) está determinada por los vectores unitarios \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , conteniendo 2 átomos

por celda unidad. Mientras que la celda unitaria de un SWCNT esta definida por los vectores \vec{C}_h y \vec{T} ; y el número de átomos por celda unidad esta definido por la ecuación 2.4.

$$4(n^2 + nm + m^2) / d \quad (2.4)$$

siendo d el máximo común divisor de (2n+m, 2m+n).

II.1e Determinación del radio del nanotubo. En la figura 2.4 puede observarse que el perímetro de la base del nanotubo esta dado por la línea azul, la cual coincide con el módulo del vector quiral \vec{C}_h , por lo cual, surge la ecuación 2.5 para el radio del nanotubo.

$$R_t = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} \quad (2.5)$$

Sin embargo como el vector quiral está definido por la ecuación 2.1 y el ángulo que forman los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 es de 60° , donde $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$ y $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{a^2}{2}$, entonces;

$$|\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.6)$$

sustituyendo 2.6 en 2.5 se obtiene la formula para determinar el radio del nanotubo en condiciones de equilibrio:

$$R_t = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.7)$$

II.2 PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Los NTC pueden producirse por distintos procesos tales como: descarga de arco, ablación láser, pirolisis, microondas, fase gas, depósito químico de vapores (CVD, por sus siglas en inglés) entre otros. Tres de las principales técnicas empleadas en la síntesis de NTC es el

proceso por descarga de arco [6, 7], en el cual son conectadas dos varillas de grafito a una fuente de voltaje, formando un plasma a partir de la vaporización del carbono. Los otros dos procesos son la ablación láser y CVD, siendo esta última una de las técnicas más económicas y la que se emplea en el presente trabajo.

La técnica por CVD emplea fuentes de carbono en fase líquida o gaseosa y calentamiento externo, por ejemplo, de una resistencia. Los precursores de carbono más comúnmente utilizados son: metano, monóxido de carbono, acetileno, acetona y alcohol (derivados de hidrocarburos). En este proceso, el calor producido (energía) dentro del reactor rompe la molécula que contiene al carbono y éste se difunde en el sustrato que ha sido recubierto previamente con un catalizador [8]. La técnica de CVD es un método que permite una mayor producción a menor costo, generando además nanotubos con pocas impurezas a relativamente bajas temperaturas de reacción.

Por lo general, los metales de transición son usados como catalizador en la reacción de crecimiento de los NTC. Estos metales con frecuencia, pueden ser recuperados sin cambios químicos después de la reacción de crecimiento. Es importante que las partículas catalizadoras tengan un tamaño controlado, así como una buena distribución sobre el sustrato. Teóricamente se ha demostrado que la estructura electrónica de los NTC está ligada fuertemente al diámetro y quiralidad del mismo. El diámetro a su vez, está relacionado con el tamaño de las partículas catalizadoras y el tamaño de los poros del sustrato. Cuando el catalizador tiene tamaños de partícula de unos cuantos nanómetros, se forman SWCNTs, mientras que con partículas mayores a 10 nm se favorece la formación de MWCNTs. Por otro lado, los MWCNTs son producidos a más bajas temperaturas (600-900° C) comparados con los SWCNTs, (900-1200° C), por tanto la energía de formación de los MWCNTs es más baja. También debe tomarse en cuenta que las condiciones de crecimiento pueden variar dependiendo de la combinación catalizador-precursor. Los precursores que han resultado ser más eficientes en el crecimiento de MWCNTs son el acetileno y el benceno, estos compuestos son inestables a altas temperaturas y pueden llegar a depositar grandes cantidades de compuestos carbonosos [9]. Dentro de los catalizadores más eficientes se ha encontrado que los metales de transición tales como el hierro, el

cobalto y el níquel, son buenos catalizadores para el crecimiento de NTC. Sin embargo, el catalizador debe ser de tamaño nanométrico, para generar una mayor área superficial y sitios activos que den lugar a la nucleación y crecimiento de los NTC. Los principales parámetros que determinan las propiedades catalíticas son: la composición, la morfología, el método de preparación, el soporte y el pre-tratamiento (prerreducción de los óxidos metálicos). Los materiales que han mostrado ser mejores soportes para el crecimiento de NTC son: SiO₂, MgO, zeolitas y minerales porosos [10]. Por tanto, la combinación del tipo de precursor, el catalizador y la temperatura de crecimiento, determinan la formación de diferentes tipos de NTC (SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs y uniones de NTC como formaciones X y Y).

II.2a Preparación del catalizador.

La preparación del catalizador es uno de los puntos cruciales para el crecimiento de los NTC. Existen diferentes rutas de preparación del catalizador. Entre las técnicas más utilizadas se encuentra el proceso sol-gel, el proceso por impregnación, Metal Organic Chemical Vapour Deposition, por sus siglas en inglés (MOCVD) y depositación física.

II.2a.1 Proceso sol-gel.

El proceso sol-gel se utiliza principalmente para generar partículas con tamaños nanométricos. Éste proceso presenta ventajas sobre otros métodos no solo por lograr mezclas homogéneas de cationes en escala atómica, sino por formar películas y fibras sobre geles. El principal objetivo de los procesos sol-gel es la preparación de una solución precursora homogénea de la cual un gel semirígido puede aislarse con un nivel de homogeneidad atómica [11]. En la síntesis por el proceso sol-gel el precursor soluble se hidroliza para formar una dispersión de partículas coloidales en un solvente. Además, la reacción forma enlaces entre las partículas soles generándose una red infinita de partículas llamadas gel. Posteriormente, el gel se somete a un proceso térmico para obtener los materiales deseados [12, 13]. Existen dos variantes del proceso sol-gel que se diferencian

principalmente por los precursores: 1) proceso sol-gel utilizando alcóxidos y 2) proceso del precursor polimérico.

El depósito de las partículas catalizadoras sobre el sustrato se realizó por el método de inmersión-remoción (dip coating) que se utiliza normalmente para la obtención de películas. El método mencionado es una técnica de obtención efectiva y de bajo costo para recubrir diversos materiales. Los sustratos se introducen en el líquido contenido en un recipiente cualquiera (sol-gel con partículas catalizadoras) y posteriormente se retiran a una velocidad controlada, continuando con la evaporación del solvente. La velocidad de remoción, es un factor crítico para obtener buenos resultados, y repercute directamente en las variaciones de espesor que pueda tener la capa formada. Una extracción lenta es mejor ya que, produce espesores uniformes, y una rápida extracción genera recubrimientos que son delgados en la parte superior y gruesos en la parte inferior [14, 15]. Finalmente, el material es obtenido mediante un tratamiento térmico.

II.2a.2 Preparación del óxido de níquel por el método sol-gel.

El uso de diferentes rutas de síntesis para el óxido de níquel (II) ha sido de gran significado en la preparación de nuevos materiales. Estos métodos pueden generar marcadas diferencias en algunos parámetros tales como: tamaño de partícula, morfología, cristalinidad y área superficial del NiO [16]. El proceso sol-gel es un método confiable y popular para preparar materiales como óxidos metálicos con tamaños de partícula pequeños, uniformes y con morfologías variadas. El principal interés en materiales derivados de este proceso es la aplicación como catalizadores. Para obtener las partículas del catalizador, se mezcla el precursor para preparar la sílice con las sales precursoras del catalizador en solución acuosa. Posteriormente, el soporte se pone en contacto con la solución preparada; por lo cual, el precursor se deposita sobre o dentro (en el caso de un soporte poroso) del sustrato. A seguir, el solvente, que es agua más alcohol, se evapora consolidándose la mezcla catalizador/sustrato. Cuando el catalizador se introduce por impregnación, el tiempo dependerá del tipo de sustrato y proceso usados, pudiendo variar

desde 15 minutos hasta 7 horas como es el caso de soportes como el MCM 41.

II.2b Depósito químico de vapores metalorgánicos (MOCVD). Un precursor metalorgánico se evapora y se conduce a la zona de reacción mediante un gas de arrastre (ver figura 2.5). El calentamiento en la zona de reacción provoca la descomposición del catalizador y su depósito sobre el sustrato. También es posible utilizar una mezcla del hidrocarburo precursor y el precursor del catalizador, logrando el crecimiento de estructuras alineadas sobre sustratos de cuarzo [17].

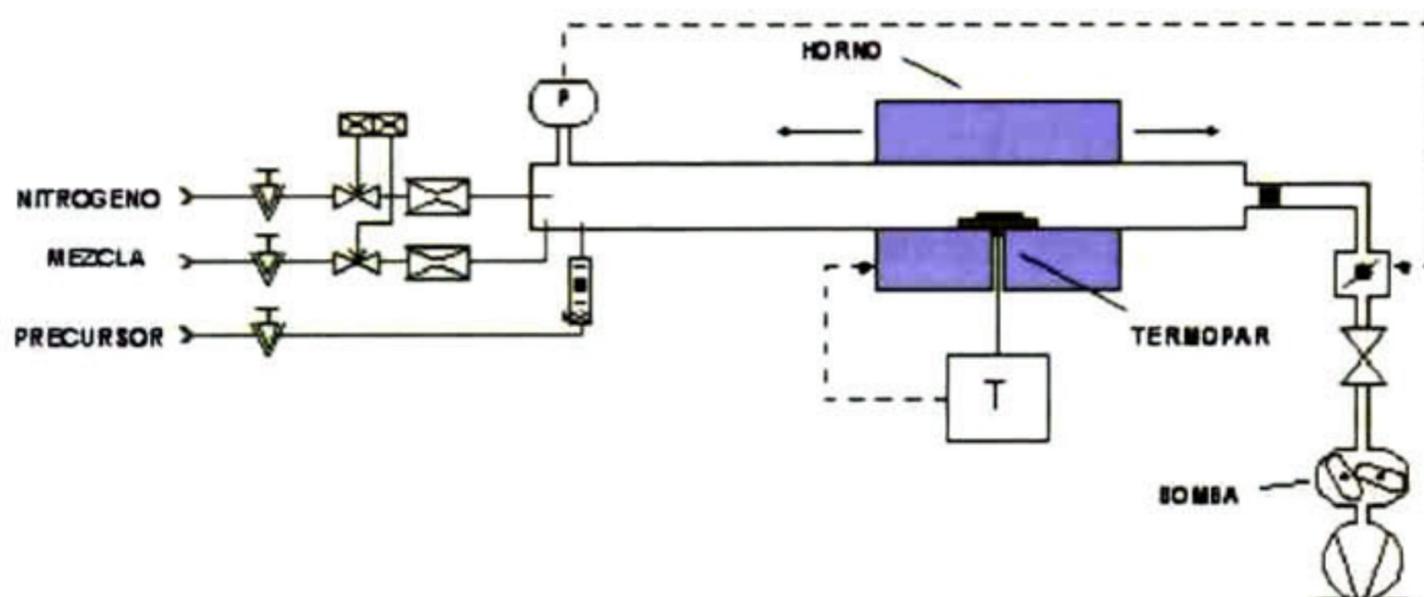


Figura 2.5 Diagrama esquemático del proceso CVD. En este diagrama se muestra el proceso mediante el cual son depositadas películas de diferentes precursores.

II.2c Deposición física. El metal se evapora para depositarse sobre el sustrato. Si éste se deposita a temperatura ambiente, generalmente se obtiene una película delgada del material amorfo sobre el sustrato.

II.3 PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO.

Las propiedades de los NTC dependen en gran medida del diámetro, de la estructura y del ángulo quiral que presentan [18], pueden ser intrínsecas al proceso de crecimiento de los NTC o bien ser modificadas posteriormente generando defectos en la red hexagonal.

II.3a Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas de los NTC dependen de su estructura electrónica. Estos materiales tienen un amplio rango de comportamiento, ya que, pueden comportarse como semiconductores o como superconductores en algunos casos. La posibilidad de superconducción en NTC fue demostrado por primera vez por Kasumov y colaboradores en 1999 [19, 20]. Los autores reportaron que cuerdas de SWCNTs, adheridas entre dos electrodos superconductores mostraban superconductividad por debajo de 1 K. Además mencionaron que la presencia de un campo magnético externo y la temperatura podrían modificar las propiedades electrónicas de SWCNTs.

Estos sistemas podrían ser aplicados para el estudio de efectos cuánticos fundamentales en una dimensión, así como aplicaciones en la informática cuántica molecular. Éste comportamiento se debe a que pueden actuar como conductores cuánticos, es decir; si se representa el voltaje o diferencia de potencial frente a la intensidad de corriente no se obtiene una línea recta sino escalonada. En función del diámetro, existen también NTC con propiedades conductoras en una parte de ellos y propiedades semiconductoras en el resto. En cuanto a su capacidad para transportar corriente, se sabe que pueden llegar a cantidades de aproximadamente mil millones de A/cm^2 mientras que los alambres de cobre convencionales funden al llegar a densidades de corriente del orden del millón de A/cm^2 . Una de las primeras medidas de transporte sobre paquetes de MWCNTs se llevó a cabo entre electrodos coplanares y observándose un comportamiento eléctrico activado térmicamente con bandas prohibidas en el rango de 6 a 260 meV. Medidas más recientes sobre conductividad eléctrica para bultos alineados mostraron que los materiales se

comportan como varillas conductoras, y exhiben anisotropía respecto a las propiedades de transporte para diferentes alineaciones y configuraciones de los nanotubos.

Teóricamente se han reportado conductividades térmicas de 6000 W/mK para un nanotubo aislado (10,10) a temperatura ambiente, sugiriendo que estos altos valores de conductividad están asociados con el recorrido libre de los fonones en estos sistemas [21]. Valores más bajos fueron predichos para el plano basal de grafito en bulto de 1200 a 3000 W/mK, mientras que en el diamante la conductividad es de 700-3320 W/mK dependiendo de su pureza (ver tabla 2.1).

II.3b Propiedades mecánicas

Debido a la naturaleza de los enlaces C-C observados en el plano del grafeno, se cree que los NTC tienen la capacidad de ser las fibras más resistentes que se puedan fabricar hoy en día. Por medio del Microscopio Electrónico de Transmisión es posible observar claramente que los tubos son flexibles y no se rompen al doblarlos. Frente a los esfuerzos de deformación muy intensos son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico. Dicho en otras palabras, pueden funcionar como resortes extremadamente firmes para pequeños esfuerzos y frente a cargas mayores pueden deformarse drásticamente y posteriormente volver a su forma original.

Los nanotubos tienen una densidad de 1.33 a 1.40 g/cm³, en comparación con el aluminio cuya densidad es de 2.7 g/cm³. Un tubo individual tiene un módulo elástico de alrededor de 1 TPa, siendo mucho más grande que el de las fibras comerciales de carbono (\sim 800 GPa), pero este valor decae alrededor de 100 GPa cuando se encuentra en paquetes [22]. Tienen una resistencia a la tensión alrededor de 150 GPa, 100 veces mayor que la del acero [23]. Las propiedades mencionadas anteriormente hacen a los NTC un material prometedor para mejorar algunos aspectos de la tecnología actual y para explorar nuevas aplicaciones ligadas a su carácter cuántico.

Tabla 2.1. Tabla comparativa de las propiedades de los NTC de pared simple con otros materiales [24].

PROPIEDAD	NTC de pared simple	MATERIAL DE COMPARACION
Densidad	1.33 – 1.44 g/cm ³	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm ³
Resistencia a la tracción	45 x 10 ⁹ Pa	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2 x 10 ⁹ Pa.
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven su estado original sin daño	Los metales y las fibras de carbón se fracturan ante similares esfuerzos.
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en 10 ⁹ A/cm ²	Los alambres de cobre se funden a un millón de A/cm ² aproximadamente.
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1-3 voltios si los electrodos están espaciados una micra	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50-100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy limitados.
Transmisión de calor	Se predice que es tan alta como 6000 W/mK, a temperatura ambiente	El diamante casi puro transmite 3320 W/mK
Estabilidad térmica	Estable aún a 2800° C en el vacío y 750° C en aire	Los alambre metálicos en microchips funden entre 600 y 1000° C.

II.4 DOPAJE DE NANOTUBOS DE CARBONO.

El dopaje de NTC es una de las rutas para modificar las propiedades electrónicas, vibracionales, químicas y mecánicas de los mismos, reemplazando algunos de los átomos de carbono por otros elementos. Los NTC han presentado grandes cambios en sus propiedades electrónicas debido a la presencia de un exceso o una deficiencia de electrones. Los estudios principalmente se han hecho con boro y nitrógeno, ya que contienen un electrón menos o uno más respectivamente comparados con el carbono, y sus propiedades no difieren mucho ya que se encuentran localizados en el mismo periodo dentro de la tabla periódica. Si el boro reemplaza algunos átomos en una hoja de grafeno, la estructura electrónica contendrá huecos, responsables de generar materiales conductores tipo-p,

mientras que al sustituir un átomo de carbono por nitrógeno, se logrará la formación de un material tipo-n [25].

Teóricamente se han analizado diferentes posibilidades de dopaje de NTC. Debido a la búsqueda de nuevos materiales semiconductores para la aplicación en sensores de gas y almacenamiento de hidrógeno, se ha propuesto el dopaje de NTC con aluminio. En especial este sistema resulta prometedor en la detección de moléculas como CH_3 [26]. R Wang y colaboradores [27], examinaron la reactividad de los NTC dopados con aluminio para la detección de moléculas de monóxido de carbono (CO) en sensores de gas por medio de Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), demostrando al final de su trabajo la absorción de CO, así como un cambio en las propiedades y en la geometría de la estructura. Por otra parte, Nakano y colaboradores [28], han realizado estudios teóricos sobre el mecanismo de absorción de hidrógeno sobre nanotubos dopados con aluminio. El hidrógeno no es estable alrededor de los átomos de carbono pero sí alrededor de los átomos de aluminio demostrándose de esta manera la adsorción del H en este sistema dopado.

Otro de los sistemas estudiados son los NTC dopados con fósforo. Este sistema ha sido usado desde el año 1999 para modificar las propiedades químicas de estos materiales debido a variaciones en la estructura electrónica. Sternschulte [29] reportó el dopaje de películas de diamante obtenidas por el método CVD con fósforo, las cuales mostraron mejores propiedades de conducción después de haber sido dopadas. En este trabajo se sugiere que el fósforo actúa como donador, a esto se atribuye el aumento en la conductividad del material y la obtención de un material conductor tipo n. Otra de las funciones del fósforo como dopante dentro de los NTC es la modificación de la morfología de estos materiales, generando estructuras helicoidales y con formas distintas a las habituales. Esto fue publicado por Jourdain y colaboradores [30, 31]. Los átomos de fósforo promueven un cambio en la curvatura cuando éstos se incorporan en estructuras sp^2 como los fulerenos. Sin embargo, se debe tener cuidado en la cantidad de fósforo que se incorpora en la estructura de carbono ya que un alto contenido afecta la productividad de NTC [32].

La incorporación de potasio en sistemas de carbono tales como NTC y fulerenos ha sido de

gran interés en el área de dopaje ya que estos sistemas incrementan la aplicabilidad de éstos, dando lugar a materiales con mejores propiedades de conducción y de transporte. En el caso de nanotubos dopados con potasio estos pueden presentar propiedades de superconductividad [33] y aumentar la posibilidad de almacenar hidrógeno [34]. Estos sistemas también pueden actuar como transistores de efecto de campo [35] y encapsulamiento de moléculas orgánicas [36]. En general se ha demostrado que los NTC dopados muestran mejores propiedades mecánicas, una mayor densidad de estados y sitios reactivos, cuando se comparan con los NTC sin dopar.

II.5 APLICACIONES DE LOS NTC

La tendencia actual en electrónica es la miniaturización de los dispositivos para mejorar las propiedades tales como: aumento de velocidad, densidad y eficiencia. En este proceso ampliamente demandado, las tradicionales tecnologías de silicio están alcanzando el mínimo tamaño que se puede conseguir, garantizando su correcto funcionamiento. Los NTC pueden desempeñar el mismo papel que el silicio en los circuitos electrónicos, pero a escala molecular donde el silicio y otros semiconductores dejan de funcionar. De hecho se espera que los NTC sean una pieza básica en la “electrónica molecular”, que es aquella que utiliza moléculas como bloques de construcción para la fabricación de los dispositivos. La electrónica a nivel molecular permitirá no sólo hacer más pequeños los dispositivos convencionales, sino también crear otros nuevos que aprovechen los efectos cuánticos propios de la escala nanométrica en la cual trabajan. Otra de las aportaciones de los NTC a la electrónica es que pueden ser excelentes conductores del calor, lo que los hace ideales disipadores del calor que se produce en los sistemas electrónicos.

Una característica importante de los dispositivos electrónicos que integran NTC es que aumentan su vida útil, debido básicamente a las propiedades mecánicas (resistencia mecánica, dureza, tenacidad, flexibilidad y elasticidad) y térmicas (buena conducción del calor y estabilidad estructural a altas temperaturas) de los nanotubos.

Nanocircuitos

El carácter metálico o semiconductor de los NTC los hace interesantes para su aplicación en nanocircuitos. De esta forma los nanotubos metálicos pueden emplearse como interconectores o nanocables, y los semiconductores pueden utilizarse para desarrollar ciertos dispositivos como diodos y transistores. El hecho de que los nanotubos semiconductores puedan tener distintos gaps y distintas conductividades abre un extenso abanico de posibilidades para la fabricación de múltiples tipos de nanodispositivos.

Interconectores (nanocables)

En la miniaturización progresiva de la electrónica los cables también disminuyen su tamaño. Pero esto presenta dos problemas: se produce mucho calor y los cables se destruyen al ser bombardeados por la cantidad de electrones que supone el paso de una corriente. Los NTC se presentan como una opción interesante para solucionar estos problemas. Por un lado, las previsiones indican que conducen el calor tan bien como el diamante, por lo que disipan fácilmente el calor a través de los contactos eléctricos de sus extremos (la eficiencia es inversamente proporcional a la longitud del nanotubo). Por otro lado, la fortaleza estructural les permitiría transportar enormes cantidades de corriente sin sufrir daños, incluso corrientes que podrían destruir el cobre o el oro. En el trabajo realizado por Kreupl [37] se comparan las propiedades de los NTC con las propiedades de cables de oro equivalentes.

Diodos

Un diodo es un dispositivo electrónico que sólo permite el paso de corriente en un sentido. Un diodo típico convencional es una unión p-n en la que un semiconductor extrínseco tipo p (dopado con aceptores – sustancias que aportan huecos) se une con un semiconductor extrínseco tipo n (dopado con donores – sustancias que aportan electrones), o mejor dicho, en un solo semiconductor un extremo se dopa con impurezas aceptoras y otra con donoras. Se pueden construir diodos con NTC de múltiples formas como lo citan en las referencias [38 y 39].

Transistores de efecto campo

Se puede construir un FET (Field Effect Transistor o transistor de efecto campo) nanométrico colocando un nanotubo semiconductor entre dos electrodos metálicos que harían de fuente y colector. El flujo de electrones pasaría a través del nanotubo, y se controlaría aplicando los voltajes adecuados a un tercer electrodo situado cerca de él, la puerta, que produciría el campo eléctrico responsable de controlar la conductividad del nanotubo. Un FET construido de esta manera podría funcionar a temperatura ambiente de forma muy parecida a los fabricados con silicio. Sin embargo, debido a su pequeño tamaño consumiría mucha menos potencia.

Un FET fabricado con un NTC puede efectuar conmutaciones ON-OFF y viceversa a una velocidad mayor (alrededor de 1000 veces) que la que se consigue con los mismos dispositivos fabricados en silicio. Este dato es muy importante para la fabricación de futuros ordenadores, basados en conmutaciones de este tipo [40-43].

Nanotubos en forma de Y

Se puede conseguir un nanotubo con forma de Y controlando adecuadamente el proceso de crecimiento. En este tipo de nanotubos se ha comprobado que la corriente de electrones que circula entre las dos ramas secundarias puede controlarse aplicando un voltaje a la rama principal. Lo anterior significa que el nanotubo se comportaría como un transistor y podría usarse como un interruptor lógico con características muy similares a los de silicio; pero con un tamaño mucho menor. Estos transistores tienen una ventaja importante: no necesitan integrar nanotubos y silicio en el mismo dispositivo (esto presenta numerosas complicaciones); sino que están constituidos por sólo un nanotubo [44].

Pantallas planas.

Las pantallas planas son una de las aplicaciones más prometedoras de los NTC como emisores de campo. Durante mucho tiempo se ha pensado en la emisión de campo para las pantallas planas de televisores y ordenadores pero siempre se ha tropezado con el problema de que los emisores son extremadamente delicados. Los NTC con su extraordinaria estabilidad estructural pueden ser la solución a este problema. Además, presentan

numerosas ventajas frente a las pantallas de cristal líquido (liquid crystal displays, LCD): menor consumo, mayor brillo, mayor ángulo de visión y rápida respuesta. Samsung mostró un prototipo de una pantalla de 4.5" a color con una resolución 576 X 242 pixeles, fabricada a partir de una pasta formada por una parte orgánica (nitrocelulosa) y nanotubos de carbono de pared simple [45] (ver figura 2.6).

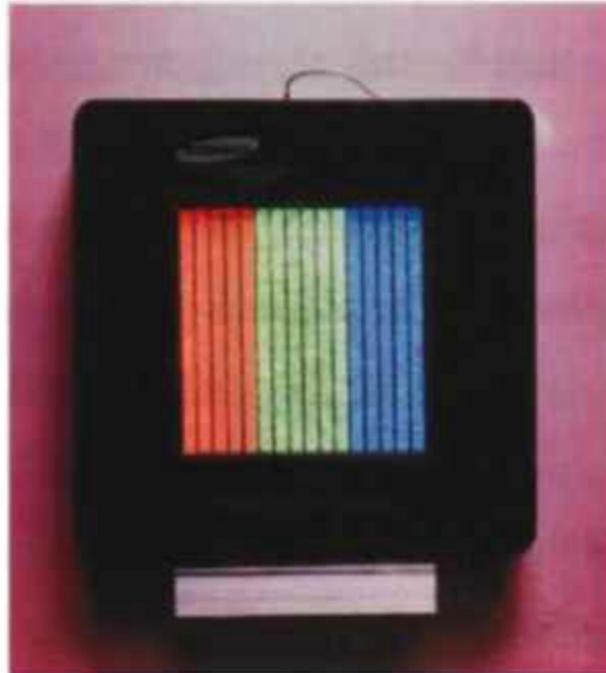


Figura 2.6 Prototipo de una pantalla de emisión de partículas formada por nitrocelulosa y NTC de pared simple.

Lámparas y tubos luminiscentes

Las lámparas de NTC se basan en la misma idea que los displays planos: un cátodo que incorpora nanotubos emisores de electrones que impactan sobre un ánodo cubierto de un material catodoluminiscente. Las lámparas así construidas son más eficientes (más de 10 veces) que las tradicionales, más brillantes y con una vida más larga (mayor de 8000 horas). Por ello se plantean como alternativa a las lámparas fluorescentes convencionales que usan mercurio altamente contaminante para el medio ambiente [46].

Memorias

Las memorias fabricadas con NTC podrían ser una alternativa interesante a las actuales memorias RAM de nuestros ordenadores. Para empezar serían memorias no volátiles.

Además, serían más rápidas, baratas, resistentes a la radiación, con una vida casi ilimitada, con gran capacidad de almacenamiento de datos y con menor consumo que las actuales.

Optoelectrónica

Los dispositivos optoelectrónicos convierten la luz en electricidad y viceversa. Por ello los elementos clave de su funcionamiento serían antenas que en lugar de trabajar con ondas de radio trabajaran con señales de frecuencias correspondientes al rango visible. Una antena dipolo de radiofrecuencia consiste en dos hilos conductores rectilíneos de igual longitud y colineales con radio mucho menor que su longitud y separados una mínima distancia en la que se coloca un generador o una línea de transmisión. La longitud total de un dipolo es la mitad de la longitud de onda de su frecuencia de resonancia (realmente alrededor de un 95% de dicha longitud debido a efectos de borde en las puntas). Por lo anterior, podría pensarse que los NTC, los cuales tienen una estructura unidimensional, podrían ser los hilos radiantes de una antena dipolo. Las investigaciones demuestran que esto es cierto para longitudes de onda de la luz visible: NTC al ser iluminados con luz visible generan corrientes eléctricas. Al incidir los fotones sobre el nanotubo se separan las cargas positivas y negativas generando así la corriente. Aparte de su utilidad en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, estas antenas de luz visible podrían utilizarse, por ejemplo, para recibir señales de televisión transportadas por un haz láser que se propaga por una fibra óptica, mejorando así la eficiencia y la calidad de las señales de televisión [47].

Espintrónica

La electrónica utiliza la carga de los electrones para generar corrientes y en función de éstas y de sus valores maneja y transmite información. Pero desde hace años se conoce otra propiedad de los electrones que también puede ser aprovechada en el almacenamiento y tratamiento de datos: el espín.

El concepto de espín se introdujo en la teoría de la Mecánica Cuántica en los años 20 para justificar los espectros de algunos átomos y se puede entender como la rotación del electrón sobre su propio eje. Debido a que el electrón es una partícula cargada este movimiento de

rotación sobre su eje debe generar un momento magnético y esta propiedad es la que permite interaccionar con el espín mediante campos magnéticos.

Se denomina espintrónica (o también electrónica del espín) a la tecnología que permite aprovechar el espín de los electrones además de su carga para aumentar las posibilidades de la electrónica. Para poder aprovechar la propiedad del espín es necesario disponer, por un lado de dispositivos que generen corrientes de electrones polarizados en espín (es decir, que tengan el mismo valor de espín) y, por otro, de dispositivos que sean capaces de detectar el valor del espín. En el desarrollo de los dispositivos que “polarizan el espín” se están utilizando materiales ferromagnéticos, ya que al aplicarles un campo magnético tienden a alinear sus espines con éste y se pueden considerar como “fuentes de espín”. Pero una vez lograda la “fuente de espín” es necesario proteger estas partículas con espín controlado ya que a medida que sufren colisiones pueden perder el valor inicial de espín. Los NTC pueden colaborar en esa tarea mediante la unión NTC-Metal de transición para el transporte de espín. La estructura puede estar formada con el metal de transición colocado en el interior del NTC como con el metal de transición situado en su superficie externa [48, 49].

Sensores

Un sensor es un dispositivo que detecta cierta característica del medio externo, la transforma en otra que pueda ser fácilmente transmisible, medible y procesable, y transmite ésta última al dispositivo de control correspondiente. Realiza, por tanto, dos labores fundamentales: detección y transducción. El detector y el transductor pueden ser elementos separados o estar ambos integrados en el transductor. Es muy habitual que la característica a medir se transforme en magnitudes eléctricas, ya que éstas son fácilmente manipulables. Los NTC se presentan como una opción interesante para la fabricación de sensores de pequeño tamaño, portátiles, rápidos y de bajo consumo. En muchos casos, aunque no siempre, se aprovecha la circunstancia de que las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono dependen fuertemente de su estructura atómica y electrónica y cualquier modificación de origen físico o químico que se produzca en ésta provocará un cambio en dichas propiedades. Los sensores químicos se usan para detectar la presencia de determinadas sustancias en un entorno dado. Para ello se usan técnicas muy diversas, desde

reacciones químicas con el analito o sustancia a analizar hasta cambios de propiedades físicas de todo tipo producidas en el detector del sensor ante la presencia del material que se pretende detectar. Los sensores químicos que se utilizan en entornos biológicos y los usados para la detección de contaminantes despiertan gran interés en la comunidad científica por sus potenciales beneficios para la salud y el medioambiente. Los sensores basados en NTC basan su funcionamiento en la propiedad que tienen para cambiar sus propiedades eléctricas, su resistencia y la capacidad para que reaccionen químicamente con las sustancias que se quieren detectar (ver figura 2.7).

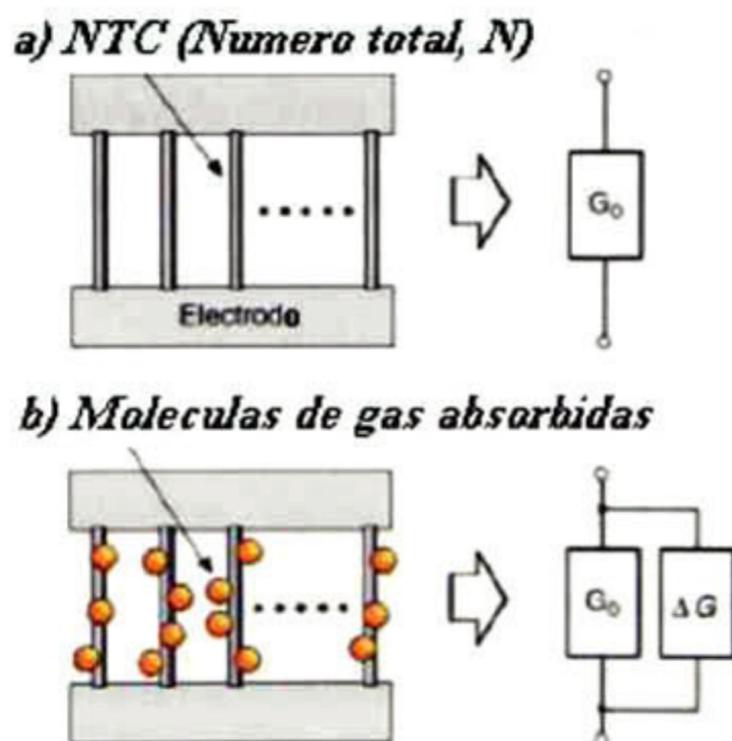


Figura 2.7 Sensor de gases de NTC fabricado por Suehiro y colaboradores: (a) antes de la absorción de NO_2 ; (b) después de la absorción del gas.

Microscopio de fuerza atómica (AFM – Atomic Force Microscope). Este tipo de microscopio tiene resolución de fracciones de Angstrom. Su sonda está formada por un cantilever microscópico con una fina punta en su extremo encargada de rastrear la muestra. En este campo, es propuesta la aplicación de NTC como punta de sonda, teniendo como

ventaja un aumento en la resolución de las imágenes [50]. En la figura 2.8 se muestra la punta de un cantilever en la cual se creció directamente un nanotubo por la técnica CVD.

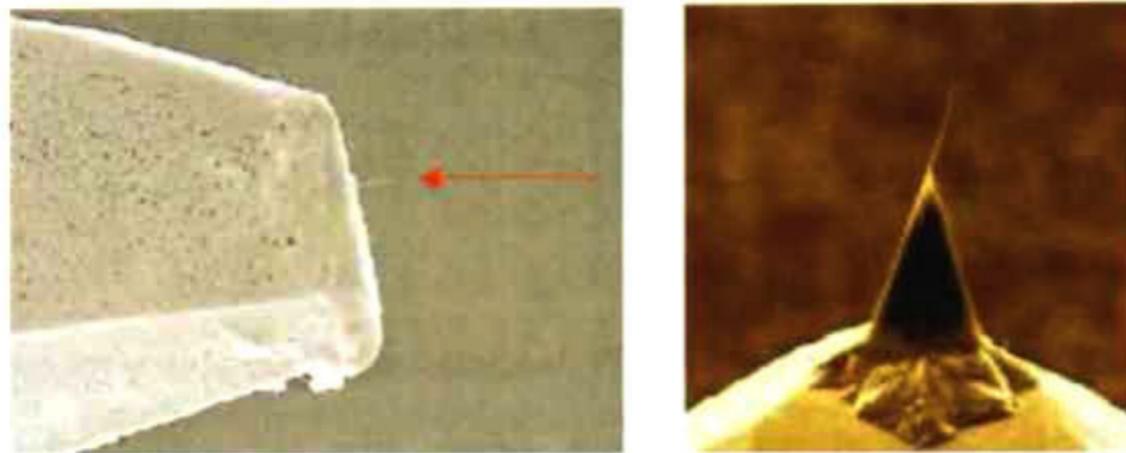


Figura 2.8 Nanotubo crecido por la técnica CVD directamente en la punta de un cantilever [51].

Adsorción y absorción

Los NTC tienen capacidad para adsorber ciertas sustancias. Esto, unido a su gran área superficial, los hace aptos para su uso en la filtración de líquidos y gases. En concreto sus aplicaciones en el filtrado de agua y aire los hace un material prometedor para solucionar múltiples problemas medioambientales [52].

Así mismo, pueden rellenarse con otras sustancias y ser adsorbentes, normalmente esto se debe a reacciones químicas que se realizan entre la sustancia contenida en el nanotubo y la que se pretende absorber [53].

Catálisis

En muchos casos los catalizadores deben ir acompañados por materiales soporte para inmovilizarlos y para aumentar la superficie de contacto del catalizador con las sustancias reactivas. Dado que los soportes de catalizadores suelen ser materiales porosos para que la catálisis se realice en su interior, los NTC pueden ser excelentes candidatos.

Medicina

Los NTC se plantean como una promesa revolucionaria en medicina. Aunque todavía no hay aplicaciones reales, el esfuerzo investigador en esta área es muy grande, dado el enorme potencial que poseen para realizar diferentes funciones [54].

Liberación de fármacos:

Medicinas encapsuladas en el interior de NTC podrían ser ingeridas y transportadas a través del torrente sanguíneo hasta el punto donde tienen que ser administradas. Además de conseguir así gran efectividad en los medicamentos, se evitarían los efectos secundarios presentes en la mayoría de los fármacos que tomamos actualmente, mejorando la calidad de vida de personas sometidas a agresivos tratamientos contra ciertas enfermedades como el cáncer.

Almacenamiento

Los NTC pueden aportar mejoras debido no sólo a su elevada superficie específica, la cual, puede garantizar la obtención de sistemas de almacenamiento ligeros; sino que sus propiedades mecánicas los hacen más resistentes. El almacenamiento de hidrógeno está despertando mucho interés debido a que, es una fuente de energía que podría sustituir a la actualmente predominante basada en combustible fósil. Debido a la gran posibilidad que presentan éstos materiales, varios grupos de investigación se han dado a la tarea de estudiar modelos teóricos como los mostrados en la figura 2.9, mediante los cuales se predice un alto porcentaje de adsorción de hidrógeno, sin embargo estas cantidades aún causan controversia ya que, no han sido obtenidos experimentalmente.

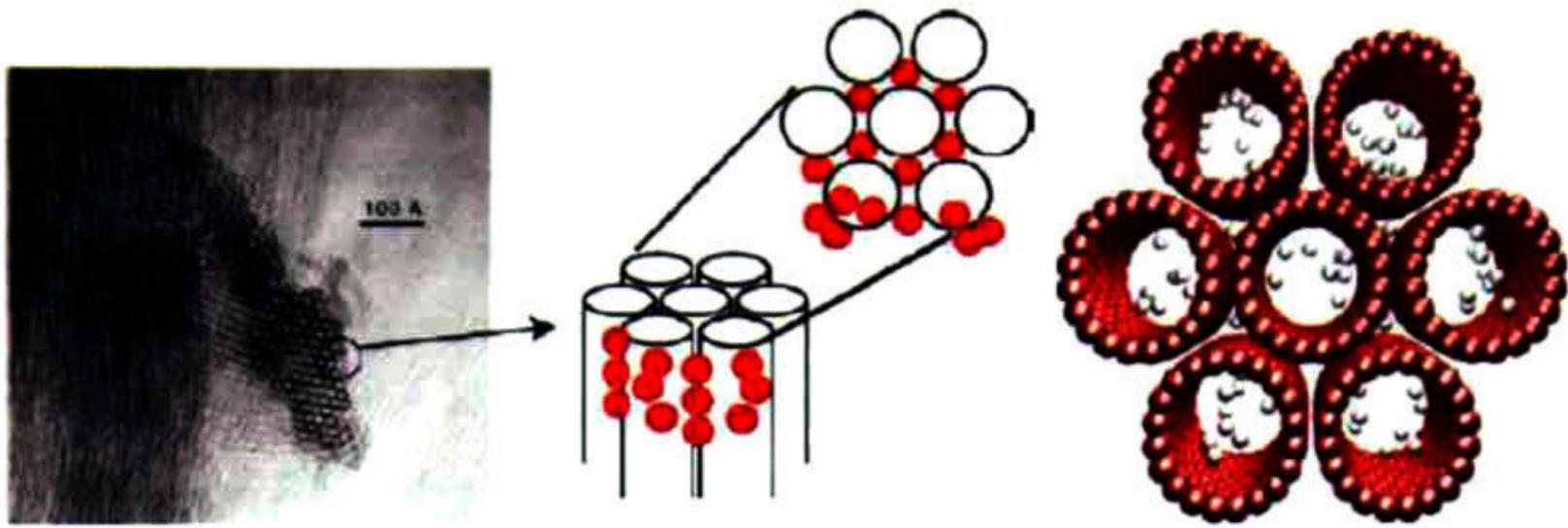


Figura 2.9 Modelo de absorción de hidrógeno en nanotubos de carbono [55].

Supercondensadores

En general, un supercondensador consiste en dos electrodos de material electroactivo unidos a cada una de las placas del condensador, separados por una membrana y sumergidos en un electrolito. En la actualidad se están desarrollando con carbón activo debido a la alta porosidad que presenta este material. La utilización de NTC en esta aplicación permite cambiar el material poroso e irregular del carbón activo por una estructura de NTC alineados de pocos nanómetros de diámetro cada uno, con lo que se aumenta la capacidad de carga al tener mayor superficie específica. Los supercondensadores, en general, presentan las ventajas de tener un gran rendimiento, una alta energía específica (4 kWh/kg) y una muy elevada potencia específica (5 kW/kg), además de un tiempo de carga corto. Otra ventaja es que al ser procesos que no dependen de reacciones químicas no presentan efecto memoria, pudiendo ser cargados y descargados un gran número de veces [56].

Celdas solares

Las celdas solares son placas que aprovechan el efecto fotoeléctrico para convertir la radiación óptica que incide sobre ellos en corriente eléctrica continua. El problema que tienen las celdas solares en la actualidad es que su eficiencia no es muy elevada, además de ser muy dependientes del material, en concreto del silicio y, por tanto, muy dependientes

del precio de éste. La participación de los NTC puede ser de dos maneras. En una primera solución los NTC pueden ser el material (o un componente del material compuesto) semiconductor que genera corriente al ser excitados por rayos de luz de la longitud de onda apropiada para superar la estructura de bandas que presentan, tal y como sucede con un material semiconductor normal y corriente. Una segunda aplicación es la de mejorar y facilitar el tránsito de las cargas fotogeneradas hasta la superficie del electrodo aprovechando su alta conductividad [57].

Desde hace algunos años se está investigando un nuevo tipo de celda solar basada en la fotosíntesis y, por tanto, en la activación de reacciones químicas mediante la luz [58].

Piezorresistencia.

Al estirar o contraer un nanotubo metálico se comprueba que se modifica su conductividad; lo que convierte a los NTC en candidatos para la aplicación directa en el campo de los sensores.

NEMS

Los NEMS (Nano-Electro-Mechanical Systems) son dispositivos que pueden contener elementos mecánicos, electromagnéticos, de fluidos, ópticos y térmicos, pero fabricados con técnicas propias de la microelectrónica. Realizan funciones de sensores y/o actuadores, al igual que los MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems). Se diferencian de estos últimos en que los primeros tienen un tamaño “nano” (típicamente comprendidos entre 1 y 100 nm) y los segundos tienen dimensiones en el rango de las micras. Estas reducidas dimensiones en las que aumentan los efectos de superficie y, sobre todo, la presencia de fenómenos cuánticos, implican diferentes técnicas de fabricación. Los NTC son buenos candidatos en la producción de NEMS [59].

Nanopinzas.

Dos nanotubos pegados por un extremo a puntas de otro material, al ser sometidos a voltajes opuestos se deforman y los extremos libres se tocan.

Con frecuencia los NTC con usados para fabricar compuestos nanorreforzados que se usan como materiales estructurales en los componentes mecánicos de los MEMS. Además, se pueden incorporar NTC en los MEMS para desarrollar funciones específicas como triodos, emisores de campo, etc., [60].

II.6 TECNICAS DE CARACTERIZACION.

Los catalizadores usados para el crecimiento de los NTC fueron caracterizados por medio de difracción de RX y Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés); mientras que los NTC obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía micro-Raman, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y TGA (Análisis termogravimétrico).

II.6a Difracción de rayos X

La difracción de rayos X está basada en la dispersión (scattering), fenómeno a través del cual, una parte de la radiación incidente (fotón) es desviada de su dirección original de propagación, con igual o menor energía (dispersión elástica y dispersión inelástica respectivamente) debido a la colisión con un electrón del material irradiado. Mediante esta técnica cada átomo contenido en un cristal, es capaz de dispersar en todas direcciones a un haz de rayos X que incida sobre él. Las condiciones necesarias para que exista la difracción de un haz de rayos X en un cristal, están dadas por la ley de Bragg (ecuación 2.8).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{2.8}$$

La ecuación 2.8 nos dice que si un haz de rayos X incide sobre una muestra, y tiene una longitud de onda λ , en una dirección que forme un ángulo θ con la superficie de los planos de la muestra, solo se producirá una interferencia constructiva cuando el ángulo de

incidencia, la longitud de onda de radiación y la distancia entre los planos d , cumplan la relación de Bragg (ver figura 2.10). Los planos de un cristal están representados por los índices de Miller (hkl), donde h , k y l son los valores recíprocos de las intersecciones del plano en los ejes x , y y z del cristal. Los rayos X son difractados por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición (ecuación 2.9):

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{para } n = 1,2,3,\dots \quad (2.9)$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas. En la figura 2.10 se observa que el único haz difractado es aquel que forma un ángulo θ de reflexión igual al de incidencia. Los rayos 1 y 1a del haz incidente golpean los átomos P y K en el primer plano de átomos y son dispersados en todas direcciones. Solamente en las direcciones 1' y 1a' los rayos se dispersan completamente en fase y se refuerzan unos con otros, pues la diferencia de sus longitudes de trayectoria entre los frentes de onda XX' y YY' es cero. Lo mismo ocurre para todos los rayos dispersados por todos los átomos en el primer plano en la dirección paralela a 1', que están en fase y contribuyen al haz difractado. Considerando los átomos K y L que dispersan los rayos 1 y 2 respectivamente, se establece una diferencia de caminos para los rayos 1K1' y 2L2', que es la misma para la superposición de los rayos dispersados por los átomos S y P en la dirección mostrada en la figura 2.10. Por tanto, los rayos dispersados 1 y 2 estarán completamente en fase si la diferencia de caminos es igual a un número entero n de longitudes de onda, lo cual matemáticamente se expresa por la ley de Bragg. Existen dos requerimientos geométricos que deben tenerse en cuenta al considerar la ley de Bragg:

- i) el haz incidente, ya que, la normal al plano reflectante y el haz difractado deben ser siempre coplanares (deben tener la misma pendiente) y
- ii) el ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ (ángulo de interés desde el punto de vista experimental).

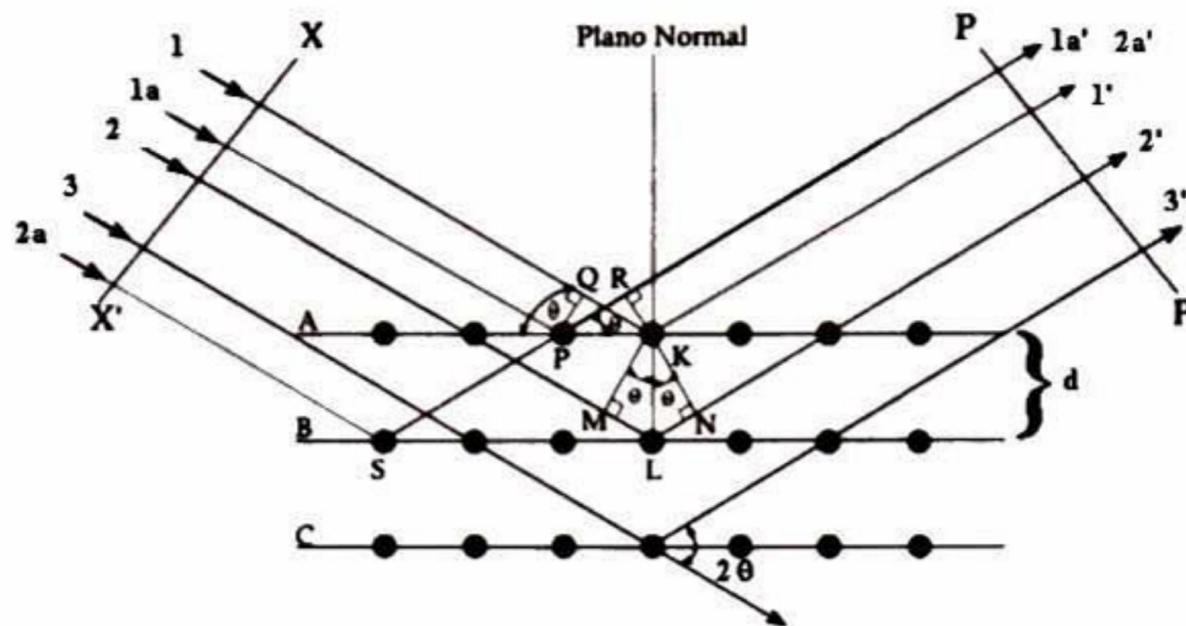


Figura 2.10 Difracción de rayos X producida por un cristal.

Los átomos que se localizan sobre los planos del cristal irradiado, contribuirán a la intensidad del haz difractado; sin embargo el número de electrones presente en cada átomo afectará de manera directa la potencia dispersora.

La difracción de rayos X se utiliza para análisis cualitativos y cuantitativos; así como para la identificación de especies y la cantidad aproximada de cada una de ellas y la determinación de estructuras cristalinas. Utilizando esta técnica se confirmó la formación de óxidos del metal catalizador; así como, la formación de partículas metálicas.

Los espectros de rayos X se obtuvieron utilizando un difractómetro marca Rigaku modelo Dmax 2100, con tubo de cobalto. Este sistema tiene la capacidad de caracterizar muestras en polvo, películas delgadas y sólidos planos. Para la generación de rayos X se suministraron 30 kV y 16 mA. Al generarse los rayos, éstos inciden sobre la muestra que se coloca sobre un portamuestra. El sistema está automatizado y controlado por un software en el cual se introducen el rango en el cual se quiere medir ($5-95^\circ$ en la escala 2θ) y en el cual aparecen las especies que queremos identificar. La velocidad de barrido varía dependiendo de la calidad que se requiera del espectro. Para poder cuantificar diferentes fases en un sistema, el barrido debe ser lento para que los resultados sean más detallados y que no exista mucho ruido que altere los resultados de la cuantificación. Para muestras en las cuales se necesita identificar las fases presentes pueden variar los tiempos desde 10 hasta 30 minutos.

Para obtener los difractogramas se utilizó la radiación del Co (1.78899 Å) y una potencia de excitación de 30 kV. La velocidad angular del goniómetro fue de 0.02, siendo el intervalo usual de barrido de $2\theta = 2-40^\circ$.

II.6b Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría por Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en inglés).

El SEM es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos. Dentro de las aplicaciones más importantes del SEM se encuentran; el estudio de la microestructura, determinación del grado de cristalinidad, morfología de las muestras, defectos y estados de agregación de las mismas y microanálisis in situ.

Las principales características del SEM son la alta resolución (~ 100 Å), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. En un microscopio electrónico de barrido, se barre la superficie de la muestra con un haz de electrones de alta energía, dando como consecuencia diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersos, secundarios y Auger (fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías). La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la columna de electrones, la cual se compone de: un cañón de electrones (que actúa como fuente de iluminación), un sistema de lentes condensadoras, un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones, uno o varios sistemas de detección (permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en señal eléctrica) y una o varias bombas que producen vacío. En la figura 2.11 se muestra el esquema de funcionamiento de este equipo. El haz de electrones se dispersa a su entrada en la columna y las lentes condensadoras tienen la función de reducir su diámetro. Una de las señales producidas cuando el haz incide sobre la muestra se refiere a los electrones arrancados del espécimen por la acción de choque, dando una señal que proporciona una imagen real de la superficie. La segunda señal se refiere a los rayos X, los cuales capturan la señal producida cuando un electrón se arranca de una

capa electrónica interna, por efecto de la interacción con el haz incidente de electrones. El ión producido cede energía para volver a su estado fundamental, la cual se manifiesta en forma de rayos X. De esta manera tanto los espectros de líneas características como el espectro continuo de rayos X se producen y emiten desde la superficie de la muestra. Esta radiación constituye el fundamento de la microsonda de electrones obteniéndose así un análisis químico elemental de la muestra. Ante la imposibilidad de distinguir de donde provienen los electrones, en la práctica se considera que un electrón secundario es aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía menor a 50 eV y un electrón retrodispersado (tercera señal) será el que emerge con una energía mayor. Los electrones retrodispersados proceden del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. Sin embargo, esta señal no solo procede de las inmediaciones de la superficie; sino también de capas atómicas que están por debajo de la superficie, por esta razón, se tiene una profundidad en el análisis mayor que con electrones secundarios.

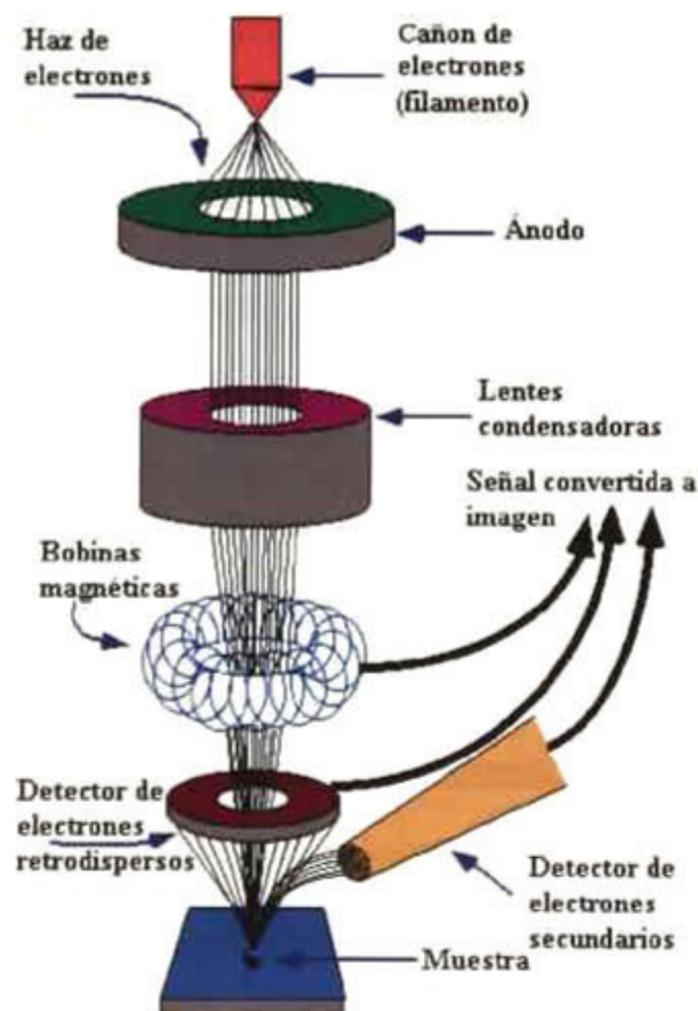


Figura 2.11 Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

Para realizar el microanálisis cualitativo sobre un área específica se usó la técnica de espectrometría de rayos X por dispersión de energía. Mediante esta técnica, se descompone electrónicamente la emisión de rayos X y se tiene la ventaja de que puede obtenerse de manera simultánea todo el espectro de elementos con buena velocidad, la desventaja es que algunos picos pueden aparecer traslapados. La formación del espectro de rayos X consiste en recoger durante un cierto tiempo (algunos minutos solamente) los fotones de los rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. La energía de las diferentes líneas tiene un valor determinado, así que una vez adquirido el espectro, mediante un software adecuado puede realizarse el análisis cualitativo y cuantitativo de cada uno de los elementos presentes.

El sistema usado para la caracterización de las muestras fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 5300 el cual trabaja en alto vacío con un barrido convencional. El haz de electrones se trabajó con una potencia de 3-5 keV, en el modo de electrones retrodispersos y secundarios con una corriente de emisión de 75-85 μA y una distancia de trabajo de 6 mm. Para la preparación de las muestras, estas se adhirieron sobre un portamuestras recubierto con una cinta adhesiva conductora de doble cara (cinta de carbono), encima de esta fue colocada la muestra de nanotubos y dispersada sobre la cinta.

II.6c Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta muy útil para la caracterización de materiales de carbono. El análisis de las vibraciones moleculares puede proveer información sobre la estructura que se tiene del material, permitiendo su identificación. Cuando un haz irradia una molécula, la energía puede transmitirse, absorberse o dispersarse. La espectroscopía Raman se basa en uno de los muchos fenómenos de la dispersión de la luz. La naturaleza de la radiación dispersada se explica por las teorías cuántica y electromagnética clásica. La teoría cuántica de la dispersión Raman involucra un cambio en la radiación de frecuencia ν_0 , que consiste en fotones de energía $h\nu_0$. Los fotones experimentan dos tipos de colisiones con las moléculas del medio en el cual inciden: las elásticas y las inelásticas. Las

colisiones elásticas son aquellas en las cuales la energía del fotón dispersado, ($h\nu_s$), no se altera con relación a la energía inicial del fotón incidente; esto es $h\nu_0 = h\nu_s$. Este efecto se conoce como dispersión de Rayleigh y es el tipo de dispersión más probable en un sistema molecular. Las colisiones inelásticas de un fotón con una molécula son mucho menos probables. En estos casos, la energía se conserva entre el fotón y la molécula, de tal forma que el fotón dispersado posee mayor o menor energía que el fotón incidente $h(\nu_0 \pm \nu_n)$, ($h\nu_n$ es la energía ganada o perdida por el fotón). Dado que los niveles de energía de la molécula son discretos y bien definidos, la energía que gana o pierde consiste también en cantidades discretas. Por tanto, existen dos fenómenos relacionados con las colisiones inelásticas. La radiación de Stokes (primer tipo) se observa en moléculas que ganan energía vibracional o rotacional del fotón incidente. Cuando esto ocurre, el fotón dispersado es de menor energía que el fotón incidente por una cantidad $h\nu_n$, que es igual a la cantidad de energía requerida para excitar la molécula con vibración o rotación. La energía de los fotones dispersados por radiación de Stokes ($h\nu_s$) igual a $h(\nu_0 - \nu_n)$. La radiación anti-Stokes (segundo tipo) se observa en moléculas que pierden energía vibracional o rotacional por el fotón incidente. La energía de los fotones dispersados anti-Stokes ($h\nu_{as}$), es $h(\nu_0 + \nu_n)$. Ésta dispersión puede ocurrir sólo en moléculas que se encuentran en un estado excitado, vibracional o rotacional, antes de la interacción con los fotones, por lo que la intensidad de la radiación anti-Stokes es significativamente menor que la radiación Stokes a temperatura ambiente.

La espectroscopía Raman generalmente utiliza la radiación Stokes. Sin embargo, la cantidad total de radiación dispersada inelásticamente, Stokes y anti-Stokes, es pequeña comparada con la radiación elásticamente dispersada de Rayleigh [61]. Cuando una molécula está en un campo eléctrico, la distribución de la carga se deforma por la atracción de los electrones al polo positivo del campo eléctrico y la atracción de los núcleos al polo negativo. El grado al cual esta distorsión ocurre es una característica de la molécula conocida como polarizabilidad. La separación de carga resultante produce un dipolo eléctrico momentáneamente inducido, momento que frecuentemente se expresa como

momento dipolar por unidad de volumen y se conoce como la polarización. Para que una vibración molecular sea activa en Raman, la vibración debe acompañarse por un cambio en la polarizabilidad de la molécula considerada. En un espectrómetro Raman la muestra se irradia con una fuente intensa de radiación monocromática, normalmente en la región visible del espectro. Generalmente esta frecuencia de radiación es mucho mayor que las frecuencias vibracionales, pero es más baja que las frecuencias electrónicas.

El análisis se realiza directamente sobre la muestra sin necesitar ningún tipo de preparación especial, por lo cual, esta técnica es no destructiva. Uno de los obstáculos que pueden presentarse durante la medición es la presencia de impurezas fluorescentes, sin embargo esto puede corregirse en algunos casos. Desde la primera observación de los NTC hecha por Iijima [2], la espectroscopía Raman se ha utilizado para caracterizar los procesos de síntesis y purificación de NTC, así como para estudiar sus propiedades [62]. Todas las formas alotrópicas del carbón tales como; fullerenos, nanotubos de carbono, carbón amorfo, carbón policristalino, entre otras, tienen modos activos en Raman. La posición, el ancho medio y la intensidad de las bandas se modifican de acuerdo a la forma del carbón que se este analizando [63-69]. Las bandas características de los NTC se resumen en el espectro mostrado en la figura 2.12 de la manera siguiente: i) aparece una banda de baja frecuencia ($<200\text{ cm}^{-1}$) asignada al modo de respiración radial A_{1g} (RBM por sus siglas en inglés), en el cual, la frecuencia depende esencialmente del diámetro del tubo (este modo ha sido observado solamente en NTC de pared simple); ii) otra banda se aprecia a 1340 cm^{-1} y se asigna al grado de desorden en el grafito (denominada como banda D: desorden) y iii) una última banda localizada a altas frecuencias entre 1500 y 1600 cm^{-1} , llamada banda G o modo tangencial, y la cual aparece en varios sistemas de carbono. En los NT esta banda se atribuye al modo de estiramiento E_{2g} del grafito. También pueden observarse modos de segundo orden entre 2450 y 2650 cm^{-1} asignados al primer sobretono de la banda D (con frecuencia recibe el nombre de banda G') y un modo correspondiente a la combinación de modos de las bandas D y G entre 2775 y 2950 cm^{-1} . En la tabla 2.2 se observan los modos de vibración de los diferentes tipos de NTC de pared simple que presentan actividad en espectroscopía Raman e infrarroja, al igual que los grupos puntuales a los cuales

pertenecen.

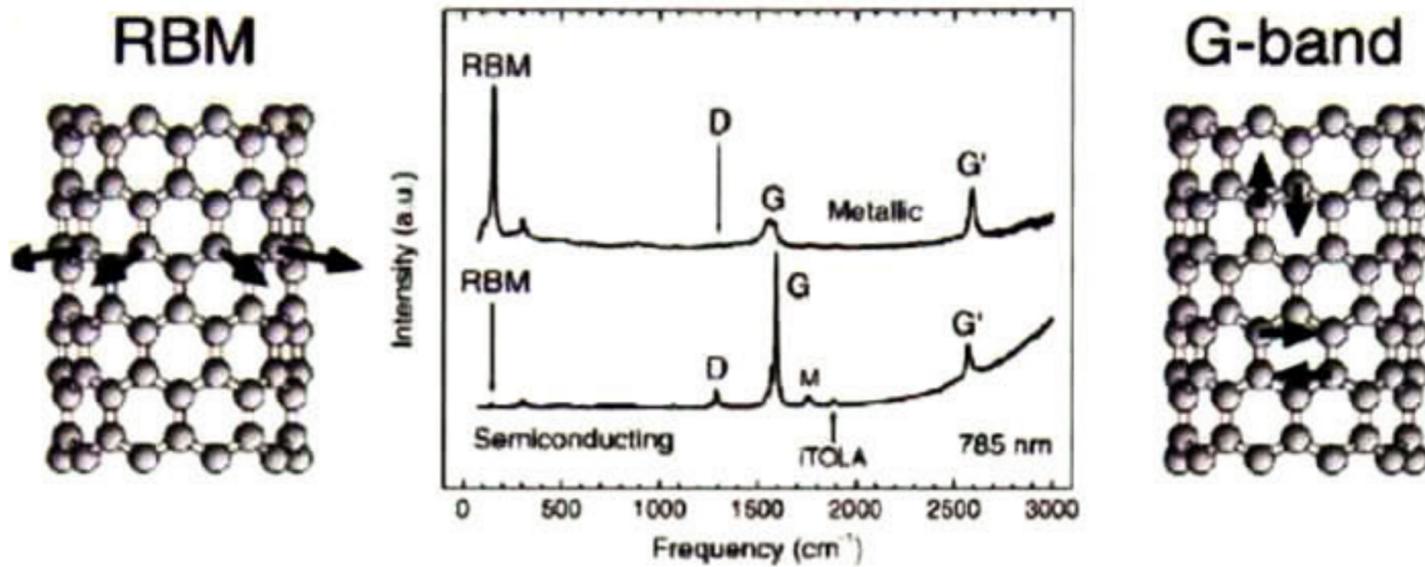


Figura 2.12 Espectro Raman de NTC de pared sencilla con carácter metálico y semiconductor, mostrando las bandas características de estos materiales [70].

Tabla 2.2 Modos de vibración activos en Raman e IR para distintos tipos de nanotubos [71].

<i>Tipo de nanotubo</i>	<i>Grupo puntual</i>	<i>Modos activos en Raman</i>	<i>Modos activos en IR</i>
Silla (n, m) donde n = m = par	D_{nh}	$4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$	$A_{2u} + 7E_{1u}$
Silla (n, m) donde n = m = impar	D_{nd}	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
Zigzag (n, 0) donde n = par	D_{nh}	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
Zigzag (n, 0) donde n = impar	D_{nd}	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$
Quiral (n, m) donde $n \neq m \neq 0$	C_n	$4A + 5E_1 + 6E_2$	$4A + 5E_1$

De acuerdo a las reglas de selección, éstas indican que existen 15 o 16 modos activos en

Raman para un nanotubo de pared sencilla y 7 u 8 en infrarrojo, aunque el número total de vibraciones fundamentales es mucho mayor. De acuerdo a Liu y Saito [72], se atribuyen dos diferentes frecuencias al modo simétrico A_{1g} ; una parte de baja frecuencia donde los átomos se mueven en la misma dirección (depende directamente del diámetro) y una parte de alta frecuencia donde los átomos se mueven en direcciones opuestas (no depende del diámetro). El modo de baja frecuencia (RBM) depende directamente del diámetro del tubo a través de la relación teórica (ecuación 2.10);

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 248/d_t \quad (2.10)$$

por lo general, esta relación se aplica cuando se desea obtener la distribución de diámetros de una muestra de NTC a partir de las frecuencias Raman observadas para los modos de respiración radial. Sin embargo, la frecuencia del modo de respiración radial no está relacionada con ángulo quiral de los NTC. Los NT de pared múltiple, tienen diámetros externos mucho mayores que el límite superior de los de pared única, y un conjunto de diámetros internos con una distribución muy ancha. Debido a que los modos de respiración radial de diámetros mayores ensanchan las bandas Raman, en raras ocasiones se han podido observar los modos radiales en nanotubos de pared múltiple [73]. Para los NT de pared simple tipo silla y zigzag, la banda G consiste de tres modos solamente, los cuales se muestran en la tabla 2.2. La banda G es no dispersiva y su frecuencia no es sensitiva a cambios ocasionados por las diferentes longitudes de onda de los láseres de excitación. Las características semiconductoras o metálicas de los NT pueden determinarse a través del estudio de la forma de la banda G. Ésta banda se compone de 6 picos; pero solo los 2 más intensos se usan para el análisis. Las componentes de baja y alta frecuencia (G^- y G^+ respectivamente) se asocian al desplazamiento a lo largo de la dirección circunferencial y a lo largo del eje del tubo respectivamente [74]. La componente G^+ esta asociada a vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje del NT (fonón LO) y su posición es sensible a fenómenos de transferencia de carga de posibles dopantes (hacia mayor desplazamiento Raman en el caso de dopantes aceptores y hacia menor para dopantes donadores). La componente G^- está asociada a las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del NT (fonón TO), y su perfil es Lorentziano o de tipo Breit-

Wigner-Fano (BWF), dependiendo si el NT es semiconductor o metálico [75-77].

Una de las características más interesantes en el espectro Raman de materiales de carbón sp^2 , es la dependencia que presenta la banda de desorden inducido (se presenta entre 1250 y 1450 cm^{-1}) en función de la energía del láser utilizado. La banda D se genera en el proceso de dispersión de primer orden, a través de la presencia de defectos como vacancias, heteroátomos, carbón amorfo u otras impurezas que rompan con la simetría del cristal. El espectro Raman de segundo orden presenta la banda D', la cual, corresponde al sobretono de la banda D y aparece en el rango de 2500-2900 cm^{-1} . Éste modo también se observa en el caso de grafito cristalino, aun cuando la banda de desorden inducido no esté presente, por tanto; la banda D' se considera como una propiedad intrínseca de la red de grafito en 2D [63]. La banda de segundo orden con frecuencia es mucho más intensa que la banda de desorden inducido (D); esto es debido a que la banda de segundo orden (D') cumple con las reglas de selección, mientras que la banda de desorden inducido solamente aparece cuando se rompe la simetría en el plano traslacional. La asociación de la banda D con el fenómeno de rompimiento de la simetría resulta de la observación y correlación entre la intensidad de ésta banda y la proporcionalidad que presenta con la densidad de estados fonónicos para el grafito.

En este trabajo, la caracterización de los NTC se llevó a cabo en un espectrómetro micro-Raman, con un láser de HeNe (línea roja) que tiene una energía de 1.92 eV (632.8 nm) aproximadamente. Las muestras fueron enfocadas con el objetivo de 50X, se usó una rejilla de 600 r/mm, el diámetro del área irradiada fue de 2 μm a temperatura ambiente y el tiempo de integración fue de 60 segundos.

II.6d Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

A diferencia de otros microscopios, el microscopio electrónico de transmisión no explora

superficies, por el contrario el haz de electrones es incidente y atraviesa la muestra observada y la sombra de detalles finos se captura en una pantalla con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen. Son múltiples las facetas en las cuales interviene este tipo de microscopio. El TEM llegó a estar comercialmente disponible en los años 50's y pronto se comprendió que estos instrumentos podrían ser usados en la investigación fundamental y aplicada en la ciencia de materiales. Los límites de resolución para una imagen directa de los detalles estructurales de sólidos se reduce a aproximadamente 1 nm. Sin embargo; es evidente que la Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) se diferencia de la microscopia óptica clásica cuando se aplica a especímenes cristalinos y requiere un entendimiento más profundo de la interacción de las ondas de imagen (el electrón) con la materia. Se utiliza en particular en la visualización de inhomogeneidades en cristales, como defectos de red y precipitados, utilizando la interacción elástica de los electrones con los átomos del espécimen.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden desviarse por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Cabe mencionar por último que cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

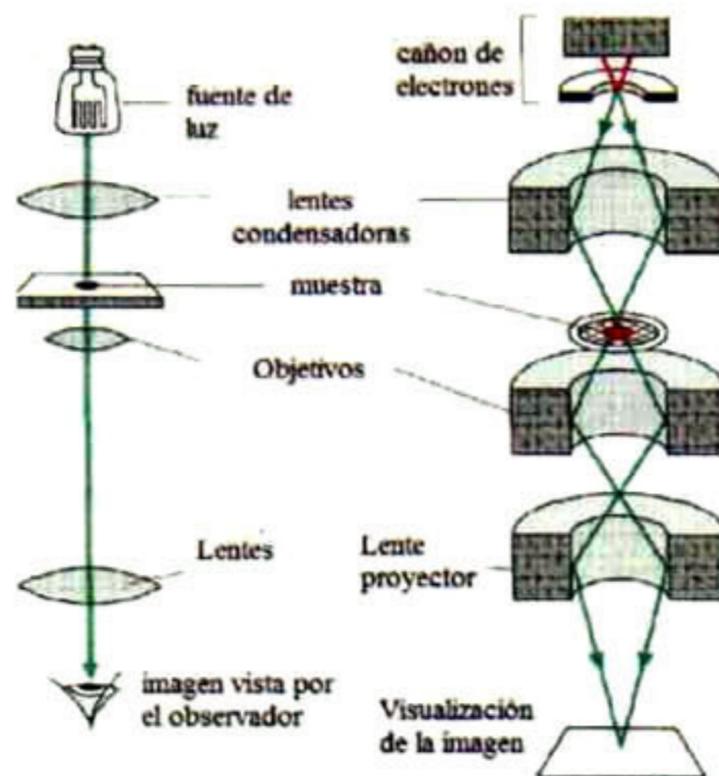


Figura 2.13 Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión (TEM a la derecha), comparado con el principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM a la izquierda).

En el caso de un TEM, éste dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar como se muestra en la figura 2.13. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen que es la que interesa (ver figura 2.13). Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de Ångstroms. Cuando se trata de muestras en polvo, estas se deben dispersar en algún solvente para que puedan distribuirse de manera uniforme sobre un portamuestras. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces, pero su resolución está gobernada por los errores de las lentes magnéticas, específicamente por la aberración esférica de los objetivos.

Para el estudio estructural de los NTC, esta técnica es necesaria si se desea saber el número de capas que tienen los NT de pared múltiple, el diámetro interno y externo y si existen impurezas dentro del material. Para el estudio de los sistemas obtenidos se empleó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM-2010 con resolución punto por

punto menor a 0.19. Para observar las muestras, éstas fueron dispersadas en acetona y colocadas sobre rejillas de cobre recubiertas con una membrana de carbono.

II.6e Análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés).

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia, dependiendo de la atmósfera de tratamiento. Básicamente esta técnica se aplica para estudios de estabilidad o descomposición térmica; así como para la determinación de impurezas, humedad y estudios cinéticos. Éste análisis se empleó en las muestras obtenidas con la finalidad de cuantificar el porcentaje de NTC obtenidos. La determinación de esta variable es relativamente fácil, ya que depende de las temperaturas de descomposición de los diferentes componentes de la muestra. Estos componentes son: carbón amorfo, carbono altamente cristalino (NTC), sílice (soporte) y catalizador cuando las muestras no han sido purificadas. De estudios preliminares, se sabe que la temperatura aproximada de descomposición de los nitratos se da entre 70 y 100° C, la temperatura de oxidación del carbón amorfo se presenta de 300 a 400° C, mientras que la oxidación de los NTC se da entre 600 y 800° C. La pérdida de estos materiales en atmósfera oxidante se manifiesta por la aparición de una pendiente descendente (escalón). Por tanto, con la diferencia en peso que proporcionan estos escalones se determina la cantidad perdida de cada elemento y se le restan al peso total (inicial) de la muestra y el peso restante será de los NTC producidos. Por tanto, con este dato se puede determinar el porcentaje en peso de NTC obtenidos.

Las muestras se analizaron en un equipo marca Mettler Star^e SW 8.0, inyectando un flujo de 50 ml/min de aire. El análisis se llevó a cabo en un rango de temperatura de 25-900° C con una rampa de calentamiento de 10° C/min.

II.7 TEORIA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

La Teoría Funcional de la Densidad (DFT), ha sido un pilar muy importante en la física del estado sólido, específicamente en cálculos de estructura electrónica. Recientemente ha aumentado su popularidad en el ámbito de la química cuántica. Un análisis teórico de la estructura electrónica de la materia, provee entendimiento y métodos cualitativos que describen muchos de los fenómenos observados. La Teoría Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), es un método que describe un sistema de n electrones que interactúan mediante la densidad electrónica y no mediante una función de muchos cuerpos. Lo anterior, hace de este método una herramienta económica en relación al costo computacional, además, da una solución a los problemas de mecánica cuántica en los cuales está involucrada la ecuación de Schrödinger.

Existen dos aspectos fundamentales en la Teoría Funcional de la Densidad. El primero [78], es que cualquier propiedad en un sistema de muchas partículas interactuantes puede verse como un funcional de la densidad en el estado base $n_0(\vec{r})$. Es decir, un escalar que este en función de la posición $n_0(\vec{r})$. En principio, determinará toda la información contenida en la función de onda de muchos cuerpos para el estado base y todos los estados excitados. Y el segundo es que [79], el problema original de muchos cuerpos puede ser reemplazado por un problema auxiliar de partículas independientes. En principio esto da lugar a cálculos exactos de las propiedades de dichos sistemas usando dicho método [80].

II.7a Teorema de Kohn Sham

De acuerdo al teorema de Hohenberg y Kohn, dos sistemas de N electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos potenciales externos difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica [78]. En otras palabras, salvo una constante aditiva, el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental. Si consideramos un sistema de N electrones

interactuantes bajo un potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, y que el número de electrones queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental, el primer teorema de Hohenberg y Kohn implica que no puede haber dos sistemas diferentes con la misma densidad electrónica en su estado fundamental. Por tanto para estados fundamentales la energía es un funcional de la densidad electrónica.

Considerando un Hamiltoniano para un sistema de muchos electrones, $H = T + U + v_{ext}$, con una función de onda en el estado fundamental Ψ . Donde T es la energía cinética, U es la energía de interacción electrón-electrón y v_{ext} es el potencial externo. La densidad de carga $n_0(\vec{r})$, juega un papel importante en la teoría de la estructura electrónica, y esta dada por el valor de expectación del operador de la densidad $\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1,N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$,

$$n(\vec{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.11)$$

siempre y cuando se cumpla con la condición de ortonormalidad,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (2.12)$$

Si se considera ahora un hamiltoniano diferente $H' = T + U + v_{ext}'$ (donde $v_{ext}(\vec{r})$ y $v_{ext}'(\vec{r})$ no difieren simplemente por una constante: $v_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}'(\vec{r}) \neq const.$) con una función de onda del estado base Ψ' . Asumiendo que las densidades de carga del estado fundamental son las mismas: $n[v_{ext}] = n[v_{ext}']$ se obtiene la siguiente desigualdad:

$$E' < E + \int (v_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}'(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

La desigualdad es estricta ya que Ψ y Ψ' son diferentes, siendo estas funciones eigenestados de diferentes hamiltonianos. La ecuación anterior demuestra el primer teorema de Hohenberg y Kohn. Por lo tanto todas las propiedades del sistema quedan determinadas una vez que se tenga el valor de la densidad de carga del estado fundamental

$n_0(\mathcal{F})$. Una consecuencia directa del primer teorema de Hohenberg y Kohn es que la energía E del estado fundamental es un funcional $E[n_0(\mathcal{F})]$ de la densidad $n_0(\mathcal{F})$, por lo tanto se escribe como:

$$E[n_0(\mathcal{F})] = \langle \Psi | T + U + v_{ext} | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | v_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

$$E[n_0(\mathcal{F})] = F[n(\mathcal{F})] + \int n(\mathcal{F}) v_{ext}(\mathcal{F}) d\mathcal{F}$$

donde $F[n(\mathcal{F})]$ es un funcional universal de la densidad de carga $n_0(\mathcal{F})$ y no del potencial externo. Por lo que se entiende aquí, es que el funcional universal es independiente del potencial externo que actúa sobre los electrones, aunque, obviamente depende de la forma de interacción entre electrón-electrón. Para este funcional, $F[n(\mathcal{F})]$, la energía del estado fundamental correspondiente al potencial externo es minimizada por la densidad de carga electrónica del estado base bajo la limitación de que la integral de $n(\mathcal{F})$ es igual al número total de electrones. La razón por la cual es esto posible es que la densidad y el potencial son variables conjugadas.

De esta manera, DFT reduce exactamente el problema de N cuerpos para la determinación de una función tridimensional $n(\mathcal{F})$ la cual minimiza como un funcional $E[n(\mathcal{F})]$. Además, el valor mínimo coincide con la energía del estado base. Sin embargo la ecuación 2.14 es de poca utilidad ya que el valor de $F[n(\mathcal{F})]$ es desconocido. La representación esquemática para la relación establecida por Hohenberg y Kohn es ilustrada en la figura 2.14.

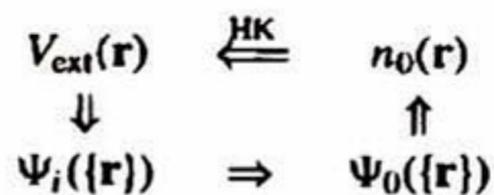


Figura 2.14 Representación esquemática del teorema de Hohenberg y Kohn. Las flechas pequeñas denotan la solución usual de la ecuación de Schrödinger donde el potencial externo $v_{ext}(\mathcal{F})$ determina todos los estados del sistema $\Psi_i(\mathcal{F})$ incluyendo el estado fundamental $\Psi_0(\mathcal{F})$ y la densidad electrónica en el estado base $n_0(\mathcal{F})$. La flecha grande

representa el teorema de Hohenberg y Kohn la cual completa el círculo. Figura tomada de la referencia [80].

II.7b Método de Kohn-Sham

En 1965 Kohn y Sham [79] idearon un método práctico para obtener la densidad n_0 y la energía del estado fundamental E_0 en función de n_0 . Su método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn Sham contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación de Kohn-Sham en DFT da lugar a resultados aproximados.

Implementaciones prácticas de DFT requieren una construcción explícita del funcional de energía libre de Hohenberg y Kohn, $F[n]=F_{HK}[n]$. Es costumbre escribir $F_{HK}[n]$ para electrones interactuantes, como la suma de la energía cinética de electrones no interactuantes $T_s[n]$, y dos términos de interacción; la energía electrostática y la energía de intercambio correlación [81].

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.15)$$

donde el último término, $E_{xc}[n]$, es definido como “el resto”, por lo tanto contiene cualquier tipo de interacción que no esté incluida en los dos primeros términos. Cada uno de los tres términos es en principio un funcional de la variable independiente $n(\vec{r})$, y solamente la energía electrostática (segundo término) también conocida como energía de Hartree, es fácilmente expresada como sigue:

$$E_H[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.16)$$

El primero y el último término son más complicados. Para un sistema de electrones no interactuantes la densidad de carga del estado fundamental es representada como una suma

sobre los orbitales de un electrón (orbitales de Kohn Sham) $\Psi_i(\mathbf{r})$. La densidad electrónica asociada a un sistema de un solo cuerpo,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} f_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

es obtenida a través de un determinante de Slater construido a partir de los orbitales ocupados, donde f_i son números de ocupación enteros. Los orbitales de Kohn Sham son las soluciones de la ecuación de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r})\right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

obedeciendo la ortonormalidad,

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.19)$$

La existencia de un único potencial $v_{KS}(\mathbf{r})$ teniendo $n(\mathbf{r})$ como su densidad de carga del estado fundamental, es una consecuencia del teorema de Hohenberg y Kohn, el cual se mantiene independiente de la forma de interacción (U) electrón-electrón.

II.7c Principio Variacional de las Ecuaciones de Kohn Sham

Como un método autoconsistente, la aproximación de Kohn Sham envuelve partículas independientes pero una densidad interactuante, en la cual el problema ahora es determinar $v_{KS}(\mathbf{r})$ para una $n(\mathbf{r})$ dada. Las funciones de onda Ψ_i para las ecuaciones de Kohn Sham, son establecidas a través del método de autoconsistencia. Por lo tanto este problema es resuelto considerando las propiedades variacionales de la energía, pero considerando las condiciones de ortonormalidad dadas en la ecuación 2.19.

$$E' = E - \sum_j \lambda_j \left(\int \Psi_j^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} - \delta_{jj} \right) \quad (2.20)$$

donde λ_j son multiplicadores de Lagrange.

$$\frac{\delta E'}{\delta \Psi_j^*(\vec{r})} = \frac{\delta E'}{\delta \Psi_j(\vec{r})} = 0 \quad (2.21)$$

Es conveniente reescribir la energía como sigue:

$$E = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) \nu_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.22)$$

el primer término es la energía cinética de los electrones no interactuantes,

$$T_s[n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

el segundo término, llamado la energía de Hartree, contiene las interacciones electrostáticas entre nubes de carga y está determinada por la ecuación 2.16. El tercer término es llamado energía de intercambio correlación contiene todos los términos remanentes. Usando,

$$\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \Psi_i^*(\vec{r}')} = \Psi_i(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.24)$$

encontramos,

$$\frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \sum_i \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

$$\frac{\delta E_H}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.26)$$

y finalmente,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}[n(\mathbf{r})] + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

donde Ψ_i es la función de onda del estado electrónico i , y $v_H(\mathbf{r})$ es el potencial de Hartree de los electrones y esta dado por la siguiente ecuación,

$$v_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.28)$$

El potencial de intercambio correlación es $v_{xc}(\mathbf{r})$ esta dado formalmente por el funcional derivativo,

$$v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.29)$$

Los multiplicadores de Lagrange λ_{ij} son obtenidos multiplicando a ambos lados de la ecuación 2.27 por $\Psi_k^*(\mathbf{r})$ e integrando,

$$\lambda_{ij} = \int \Psi_k^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}[n(\mathbf{r})] + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

Para un aislante cuyos estados están completamente ocupados o vacíos, es siempre posible rotar un subespacio en el espacio de Ψ 's, finalmente se obtienen las ecuaciones de Kohn Sham,

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \Psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.31)$$

donde $\lambda_{ij} = \delta_{ij} \varepsilon_j$, y el operador H_{KS} , llamado Hamiltoniano de Kohn Sham, es definido como:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

con

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.33)$$

como la ecuación 2.32 está relacionada con el funcional de la energía tenemos,

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = H_{KS} \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.34)$$

Finalmente la ecuación 2.31 puede ser escrita como una ecuación de Schrödinger para este sistema auxiliar como,

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{KS}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.35)$$

II.7d Ciclo de autoconsistencia

Debido a que el potencial de Hartree (v_H) y el potencial de intercambio correlación (v_{xc}) dependen de $n(\vec{r})$, los cuales a su vez dependen de Ψ_i , y también dependen de v_{KS} , el problema para resolver las ecuaciones de Kohn Sham es no lineal. La manera usual para resolver tales problemas es comenzar con una aproximación inicial para $n(\vec{r})$ y calcular el correspondiente $v_{KS}(\vec{r})$ dado en la ecuación 2.33, para luego resolver la ecuación 2.35 para Ψ_i . A partir de estas ecuaciones se calcula una nueva densidad usando,

$$n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r}) = \sum_i^{occ} f_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.36)$$

y se comienza de nuevo. Este proceso se repite hasta que el sistema converge, debido a esto se le llama ciclo de autoconsistencia. Para esto son usados diferentes criterios de convergencia, así como, algoritmos para acelerarla [82]. Una vez que se tiene la solución convergida para $n_0(\vec{r})$, se puede calcular la energía total del sistema.

II.7e Funcional de intercambio correlación.

Uno de los mayores problemas en el cálculo de la estructura electrónica, es la necesidad de tomar en cuenta los efectos de la interacción electrón-electrón. Los electrones por naturaleza se repelen debido a interacciones de Coulomb. La energía de Coulomb en un sistema electrónico, puede ser reducida manteniendo cierta separación espacial entre los electrones. Los efectos de la interacción electrón-electrón son descritos brevemente a continuación.

Con frecuencia el funcional de intercambio correlación es descompuesto como $E_{XC} = E_X + E_C$ donde E_X es debida al principio de exclusión de Pauli y E_C es debida a correlaciones.

II.7e.1 Intercambio

La función de onda de un sistema de muchos electrones, debe ser antisimétrica bajo el intercambio de cualquiera de dos electrones debido a que éstos son considerados fermiones. El hecho de que la función de onda sea antisimétrica, produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo spin y como resultado se reduce la energía de Coulomb del sistema electrónico; este efecto recibe el nombre de energía de intercambio. Esta energía puede ser escrita explícitamente en términos de los orbitales para una sola partícula como sigue,

$$E_X[\Psi_i(n)] = -\frac{e^2}{2} \sum_{jk} \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r})\Psi_k^*(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r}')\Psi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.37)$$

ésta expresión es conocida como término de Fock.

II.7e.2 Correlación.

Para la energía de correlación no se conoce una expresión de manera explícita, ni en términos de orbitales ni de densidades. Diferentes maneras de entender las correlaciones son descritas a continuación [83].

II.7d Energía de correlación: Aproximación Variacional.

Una manera simple de entender el origen de las correlaciones, es recordar que la energía de Hartree se obtiene mediante cálculos variacionales, en los cuales, la función de onda para un sistema de muchos cuerpos es aproximado como un producto de orbitales para una sola partícula. La energía de correlación está definida como la diferencia entre la energía del estado base obtenida mediante la función de onda de muchos cuerpos y la obtenida mediante los determinantes de Slater (Hartree Fock ó Kohn Sham).

II.7f Energía de correlación, aproximación probabilística.

La mecánica cuántica interpreta la función de onda como una amplitud de probabilidades. También es sabido que, la forma de un producto para la función de onda de muchos cuerpos corresponde a una amplitud de probabilidades de los electrones individuales. Matemáticamente, la probabilidad de un evento compuesto es igual a la probabilidad de los eventos individuales si los eventos son independientes. Físicamente, significa que los electrones descritos por el producto de la función de onda son independientes. Tales funciones de onda desprecian el hecho de que, como consecuencia de la interacción coulombica, los electrones tratan de evitarse unos con otros.

Se han desarrollado muchas formas funcionales del término de correlación intercambio, basados en distintas suposiciones y simplificaciones con diferentes grados de éxito dependiendo del sistema que se estudie. Algunas aproximaciones para describir el término de correlación intercambio son:

- I. Métodos basados en la densidad electrónica:
 - a. Aproximación de la densidad local (LDA).
 - b. Aproximación de la densidad del espín local (LSDA).
- II. Métodos basados en la densidad electrónica y en su gradiente (GGA):
 - a. PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [84].
 - b. PW91 (Perdew y Wang, 1991) [85].
- III. Métodos basados en la densidad, su gradiente y su laplaciano.
- IV. Funcionales híbridos. Incluyen intercambio Hartree-Fock exacto en la expresión del funcional de intercambio
 - a. B3LYP, que es la aproximación que mejores resultados da para compuestos orgánicos y para metales de transición.

En el presente trabajo se utilizaron las aproximaciones LDA y GGA.

II.7g Cálculos periódicos.

Los cristales tienen un número infinito de átomos, por lo cual, trabajar con sistemas como éstos, implica que la función de onda tiene que ser calculada para cada uno de los números infinitos de electrones. Por lo tanto, la función de onda también deberá de ser expresada como infinita. El teorema de Bloch puede ayudar a sobrellevar estas dificultades.

II.7h Teorema de Bloch.

En un cristal perfecto los iones están dispuestos de manera regular, por lo tanto, el sistema puede ser reproducido a partir de la repetición de la celda unitaria. Aplicando el modelo del electrón libre, con una energía potencial constante $U(\vec{r})$; podemos escribir la ecuación de la función de onda como sigue:

$$\Psi(\vec{r}) = \exp^{\pm i\vec{k}\vec{r}} \tag{2.38}$$

entonces, la energía potencial a una distancia \vec{r} del origen será igual a la distancia $(\vec{r} + \vec{R}), (\vec{r} + 2\vec{R}), \dots$ etc. Por lo tanto,

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.39)$$

A esta ecuación se le llama potencial periódico. F. Bloch, demostró que las funciones propias de la ecuación de ondas para un potencial periódico son el producto de una onda plana por una función que posee la periodicidad de la red cristalina [86, 87]. Por lo cual,

$$\Psi_K(\vec{r}) = u_K(\vec{r}) \exp^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (2.40)$$

donde $u_K(\vec{r})$ tiene el periodo de la red cristalina con,

$$u_K(\vec{r}) = u_K(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.41)$$

para todos los vectores \vec{R} de la red de Bravais. Tomando en cuenta la ecuación 2.41 para el potencial periódico y la ecuación 2.40 es fácil demostrar que,

$$\Psi_K(\vec{r} + \vec{R}) = \exp^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \Psi_K(\vec{r}) \quad (2.42)$$

De esta manera el teorema de Bloch es usado algunas veces en esta forma alternativa.

II.7i Código CPMD

Este código es un método de cálculo desarrollado por Car y Parrinello [88], el cual utiliza la metodología DFT con pseudopotenciales y ondas planas como funciones base para la simulación de sistemas moleculares; donde el movimiento de los átomos responde a las leyes de la mecánica clásica. La ventaja de éste código sobre las simulaciones de dinámica molecular y las basadas en mecánica molecular, es que la propia simulación permite describir la rotura y la formación de enlaces químicos.

Las posibilidades de CPMD son diversas:

- Simulaciones *ab initio* de sistemas moleculares en el estado fundamental y en estado excitado (mediante *time-dependent* DFT).

- Path Integral Molecular Dynamics para incluir efectos cuánticos en la simulación.
- Optimizaciones de geometría con métodos de minimización local y Simulated Annealing.
- Cálculo de estados excitados y propiedades electrónicas.

II.7j Funciones de Wannier

Las funciones de Wannier son una herramienta de análisis químico en el estudio de sólidos periódicos. Básicamente estas funciones nos permiten visualizar la naturaleza de los enlaces químicos. Son obtenidas a través de una transformación unitaria de los orbitales de Kohn-Sham, con la limitante de la mínima expansión de la función de onda [89]. La localización de los centros de la función de Wannier proveen la existencia de un enlace, y su forma determina de que tipo es.

II.7k Código VASP

El programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) por sus siglas en inglés, fue desarrollado por G. Kresse, J. Furthmuller y J. Hafner [90-93], y aplica la Teoría de los funcionales de la densidad para sistemas periódicos, usando ondas planas y pseudopotenciales. El código VASP incluye un conjunto de pseudopotenciales optimizados para todos los elementos del sistema periódico.

En el código VASP, las ecuaciones de Kohn Sham son resueltas por el método autoconsistente con una matriz de diagonalización iterativa combinada con el método de Broyden-Pulay [94, 95], para la densidad de carga. Combinando estas dos técnicas el código se hace muy eficiente, especialmente para sistemas con metales de transición que presentan una estructura de bandas compleja alrededor del nivel de Fermi. Los algoritmos

implementados en VASP son basados en el esquema del gradiente conjugado, el esquema de bloques de Davidson o un esquema de minimización residual (RMM por sus siglas en inglés). Estos algoritmos trabajan como sigue: calculan el estado electrónico en el estado fundamental para una geometría dada, realiza el cálculo de fuerzas, y basados en éstas, predice nuevas geometrías. Estos pasos son repetidos hasta que el criterio de convergencia es alcanzado.

El número de puntos k en la parte irreducible de la zona de Brillouin es crucial para la precisión de las propiedades computarizadas del sistema. Los puntos k usualmente son calculados por el programa usando el método Monkhorst-Pack [96]. Para mejorar la convergencia respecto al muestreo de puntos k , pueden ser usadas varias técnicas como el método del tetraedro lineal,

II.71 Densidad de estados electrónicos.

La densidad de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés) es una herramienta importante para estudiar las interacciones electrónicas en sistemas periódicos. Para cada energía E , la DOS da el número de estados en el intervalo $E, E + \delta E$ (ecuación 2.43).

$$DOS(E) = \frac{\text{numero de estados entre } E \text{ y } E + \delta E}{\delta E} \quad (2.43)$$

Sin embargo, la densidad de estados total puede dividirse en contribuciones de los diferentes orbitales atómicos. En VASP los orbitales locales son los armónicos esféricos. Por lo tanto la densidad de estados proyectada (PDOS), es definida como la “proyección” de la DOS total en los armónicos esféricos de cada átomo. Con ésta perspectiva, es fácil analizar el carácter del enlace.

III. OBJETIVO GENERAL.

El objetivo de este trabajo es sintetizar nanotubos de carbono a partir de metano como precursor, doparlos in situ con diferentes elementos como fósforo, aluminio y potasio; así como, realizarles una caracterización teórica y experimental antes y después del dopaje, para conocer los efectos que puede llegar a tener este tipo de funcionalización sobre dichos sistemas de carbono.

III.1 OBJETIVOS PARTICULARES.

Parte teórica

- ✓ Predecir y estudiar las propiedades electrónicas y vibracionales de los NTC.
 - Obtención de estructuras de mínima energía.
 - Enlaces presentes entre C y elementos dopantes.
 - Localización electrónica después del dopaje.
 - Densidad de estados electrónicos.
 - Estructura de bandas.
 - Modos de vibración característicos con y sin dopaje.

Parte experimental

- ✓ Optimizar la síntesis de NTC.
- ✓ Obtener nanotubos con diferentes materiales portadores de carbono.
 - Acetona
 - Metano
 - Acetileno
- ✓ Dopar los NTC con diferentes elementos tales como P, S, Al y K.
- ✓ Caracterizar los materiales obtenidos a través de diferentes técnicas como RX, micro-Raman, SEM, TEM y TGA.

IV. METODOLOGÍA.

IV.1 Etapa Teórica.

IV.1a Dopaje de grafeno

El análisis teórico de la estructura electrónica, proporciona una buena descripción y una aproximación cuantitativa a una gran cantidad de fenómenos. Con el objetivo de realizar una primera aproximación de las propiedades que pudieran presentarse en los NTC una vez dopados, se comenzó con el estudio de una lámina de grafeno suponiendo que es un área localizada sobre un nanotubo de gran diámetro. En dichas láminas, principalmente se realizó el estudio teórico de dopaje con átomos de diferentes elementos para saber si era posible o no el dopaje de tipo sustitucional, y para determinar las estructuras más estables energéticamente (de menor energía de formación).

Las láminas de grafeno se caracterizaron mediante el código de dinámica molecular de primeros principios Car Parinello Molecular Dynamics (CPMD por sus siglas en inglés) [97], el cual se basa en la llamada Teoría Funcional de la Densidad (DFT), y en el cual, los orbitales son expandidos en ondas planas. Éste código emplea pseudopotenciales normalizados, tomando en cuenta únicamente los electrones de valencia en la realización de los cálculos y dejando fuera los electrones del core; cabe señalar que los pseudopotenciales fueron generados en el esquema Trouiller-Martins [98]. Para determinar la energía de intercambio-correlación, se usó la aproximación BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) [99, 100]. En esta primera aproximación, se realizaron entre otros, optimización de la geometría y caracterización de la estructura electrónica; se hicieron además, cálculos de estabilidad y se obtuvieron las funciones de Wannier de las estructuras moleculares analizadas.

Se consideraron condiciones periódicas a lo largo del plano del grafeno (x, y), mientras que en el eje z , es considerada una gran distancia entre láminas para evitar la interacción entre ellas, para esto se utilizó una distancia de 8 Å sobre dicho eje. Los cálculos fueron realizados sin y con influencia de spin, utilizando la aproximación LSD (densidad de espín local ó local spin density por sus siglas en inglés) para este último caso, y el algoritmo

LBFGS (método de memoria limitada de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [101] para la optimización de la posición de los iones. Se utilizó una energía de corte de 60 Ry, ya que se considera adecuada para sistemas de carbono [102] y un criterio de convergencia de 0.01 eV/Å. Fue usada una lámina de grafeno con 72 átomos de carbono con las dimensiones $a = b = 14.826 \text{ \AA}$, las cuales arrojan un parámetro de celda unidad de 2.471 Å, valor muy cercano al experimental y a reportados previamente en estudios teóricos [103]. Las distancias del enlace C-C obtenidas teóricamente fueron comparadas con la longitud de enlace reportada experimentalmente para una red de grafeno, cuyo valor es de 1.421 Å [104, 105].

Para obtener la configuración de más baja energía, fueron propuestas diferentes posiciones sustitucionales para los átomos dopantes como se muestra en la figura 4.1. La posición etiquetada con la letra A, es la que ocupará el átomo dopante cuando el dopaje se lleve a cabo con un solo átomo. Ésta posición también se consideró como punto de referencia para el dopaje con 2 y 3 átomos. Las posibles combinaciones para dopaje con 2 átomos son: AB, AC y AD, mientras que para 3 átomos son: ABC, ABD, ABE y BGF. A parte de estos casos, también fue considerado el caso de sitios piridínicos, estos sitios se forman al arrancar un átomo de carbono de la red, por lo tanto, la configuración sería BGF, pero sin el átomo central (posición A).

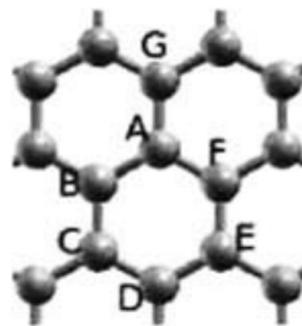


Figura 4.1 Posiciones sustitucionales para los átomos dopantes sobre una lámina de grafeno.

Las funciones de Wannier fueron obtenidas por medio de transformaciones unitarias de los orbitales de Kohn-Sham minimizando la función de onda extendida ($\min \langle \mathbf{r}^2 \rangle$), de acuerdo a la descripción propuesta por Berghold y colaboradores [89]. La localización de los centros de Wannier proporciona información acerca de la existencia de enlaces y su forma, definiendo de esta manera el tipo de enlace formado. Otra de las herramientas útiles para la identificación de enlaces en el sistema, y la localización de electrones desapareados es la función de localización electrónica (ELF por sus siglas en inglés) también empleada en este estudio [106]. Finalmente la energía de formación de defectos fue calculada a partir de la ecuación 4.1:

$$E_F = E_T + n\mu_C - E_g - m\mu_i \quad (4.1)$$

donde E_T es la energía total de una lámina de grafeno después del dopaje, n denota el número de átomos de carbono sustituidos por el elemento dopante. E_g es la energía total de la lámina de grafeno sin dopaje, mientras que, μ_C y μ_i son los potenciales químicos de los átomos de carbono y las impurezas respectivamente. El potencial químico del carbono se obtuvo de la relación E_g/N_C definido en la referencia [107], donde N_C es el número de átomos de carbono en la supercelda ($N_C = 72$ en nuestro caso). El potencial químico de los elementos dopantes fue calculado a partir de las energías atómicas de los dímeros en fase gaseosa S_2 y P_2 ($\mu_i = E_{\text{dimer}}/2$, siendo i S o P).

IV.1b Dopaje de nanotubos de carbono.

Para los cálculos de dopaje de nanotubos de carbono, fue utilizado el código Vienna ab initio simulation package (VASP por sus siglas en inglés) [82, 90-93], el cual, al igual que CPMD esta basado en DFT [79]. Éste código emplea ondas planas y provee pseudopotenciales tipo PAW (Projected Augmented Waves por sus siglas en inglés) [108, 109]. La energía de corte usada para el cálculo fue de $E_{\text{cut}} = 470$ eV, mientras que la aproximación utilizada para determinar la energía de intercambio-correlación, fue la del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés) [84]. Para el dopaje de nanotubos

tipo silla se utilizó un nanotubo (5,5) usando 3 celdas unidad (60 átomos, 20 átomos por celda unidad), mientras que para el dopaje de nanotubos tipo zigzag se usó un nanotubo (8,0), y solo se usaron 2 celdas unidad (64 átomos, 32 por celda unidad). Los nanotubos de pared sencilla fueron dopados con fósforo (P), aluminio (Al) y potasio (K). Las integraciones de la zona de Brillouin para el cálculo de un nanotubo tipo silla (5,5) y tipo zigzag (8,0) se realizaron usando una grid Monkhorst-Pack [110] con 12 y 10 puntos k respectivamente en la dirección z ($1 \times 1 \times 12$ y $1 \times 1 \times 10$ respectivamente), mientras que, el criterio de convergencia usado fue de 0.003 eV/°A. Finalmente, la energía necesaria para que se forme el defecto fue calculada a partir de la ecuación 4.1.

IV.2 Etapa experimental.

MATERIALES UTILIZADOS.

- Tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ con 96% de pureza, y una densidad de 0.92 g/ml.
- Alcohol etílico absoluto anhidro 99.9% de pureza.
- Agua destilada.
- Ácido nítrico al 5% en volumen.
- Nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Sustratos de cuarzo.
- Obleas de silicio.
- Acetona.
- Mezcla de N_2 - H_2 (90-10% en volumen).
- Nitrógeno.
- Metano.
- Acetileno.
- Ácido Fosfórico.
- Acetato de Aluminio.
- Acetato de Potasio.
- Azufre.

IV.2a Preparación del catalizador

Como catalizador se prepararon partículas de níquel a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de alta pureza (de la compañía Baker). Tomando como base el peso de sílice por mililitro de solución (0.126 gr/ml), se calcularon las cantidades necesarias para introducir diferentes porcentajes de catalizador a la sílice obtenida. La técnica utilizada para la preparación de los catalizadores fue el proceso sol-gel. El nitrato de níquel se disolvió en agua y se mezcló durante el proceso de preparación de la sílice.

En el caso de preparación de películas, se utilizaron cuarzo y silicio como sustratos para el soporte del catalizador. Ambos sustratos, se sometieron a tratamientos superficiales antes de depositar el catalizador con la finalidad de crecer los NTC de manera preferencial. Los tratamientos se describen a continuación:

IV.2b Modificación del sustrato

IV.2b.1 Método Sand Blast

La modificación de superficie por el método de Sand Blast, consiste en el bombardeo del sustrato con partículas de sílice. Estas partículas se proyectan sobre el sustrato utilizando una pistola de aire a una presión de 60 psi. El sustrato se colocó a una distancia de 10 cm aproximadamente de la pistola de aire y el tiempo de modificación fue de 5 segundos. El diámetro de las partículas de sílice oscila entre 180 y 300 micras.

IV.2b.2 Método de rayado

Este método consiste en rayar el sustrato de cuarzo utilizando una punta de diamante para generar líneas paralelas en la superficie del mismo.

IV.2b3 Desbaste

El desbaste de la superficie del cuarzo se realizó con una lija de agua 180, generando líneas paralelas de manera uniforme a lo largo del sustrato.

IV.2b4 Ataque con ácido fluorhídrico

La superficie de ambos sustratos se atacó con ácido fluorhídrico al 1% en volumen. El tiempo de ataque fue de 10 minutos generando nanorugosidades.

IV.2c Generación de óxidos del metal catalizador

Para la generación de los óxidos de níquel, se prepararon 100 ml de la solución precursora utilizando una relación molar Tetraetilortosilicato (TEOS): etanol: agua de 1:4:4, con diferentes porcentajes en peso de nitrato de níquel hexahidratado para tener al final composiciones teóricas de 10, 30, 40 y 50% de NiO respecto a la sílice como se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Relación en peso de reactivos para la preparación de 30 ml de la solución precursora por el proceso sol-gel.

<i>Muestra</i> <i>(% en peso)</i>	<i>TEOS</i> <i>(gr)</i>	<i>Etanol</i> <i>(gr)</i>	<i>Agua</i> <i>(gr)</i>	<i>Ni(NO₃)₂·6H₂O</i> <i>(gr)</i>
<i>10</i>	<i>11.8215</i>	<i>10.4567</i>	<i>4.09</i>	<i>1.47488</i>
<i>30</i>	<i>11.8215</i>	<i>10.4567</i>	<i>4.09</i>	<i>5.6888</i>
<i>40</i>	<i>11.8215</i>	<i>10.4567</i>	<i>4.09</i>	<i>7.584</i>
<i>50</i>	<i>11.8215</i>	<i>10.4567</i>	<i>4.09</i>	<i>13.2739</i>

Dentro del proceso de preparación primero se mezcla el TEOS y el etanol por un tiempo de 10 minutos aproximadamente y aparte se disuelve el nitrato de níquel en agua destilada. Posteriormente se juntan ambas mezclas y se sigue agitando la solución hasta lograr la obtención de la fase deseada de la solución precursora. Una vez que la solución precursora se obtiene, ésta se coloca en una estufa de secado a 60° C para eliminar los solventes y posteriormente la muestra se calcina a 650° C por dos horas. En la figura 4.2, se muestra el esquema de preparación de películas y polvos de óxidos de níquel mediante el proceso sol-gel.

Otro método de preparación del catalizador fue a partir de soluciones 0.1M, 0.2M, 0.3M y 1M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando como disolvente agua destilada. Este procedimiento se llevó a cabo para la preparación de partículas catalizadoras aplicadas en el crecimiento de NTC por el método PLICVD. Los sustratos se modificaron superficialmente por los métodos descritos anteriormente y posteriormente se sumergieron dentro de la solución de nitrato de níquel durante un minuto, extrayéndose a una velocidad de 0.36 cm/s. Los sustratos se secaron a 95° C durante 15min y se sometieron a tratamiento térmico durante una hora a 450° C generando los óxidos de níquel. El procedimiento de preparación se muestra en la figura 4.2.

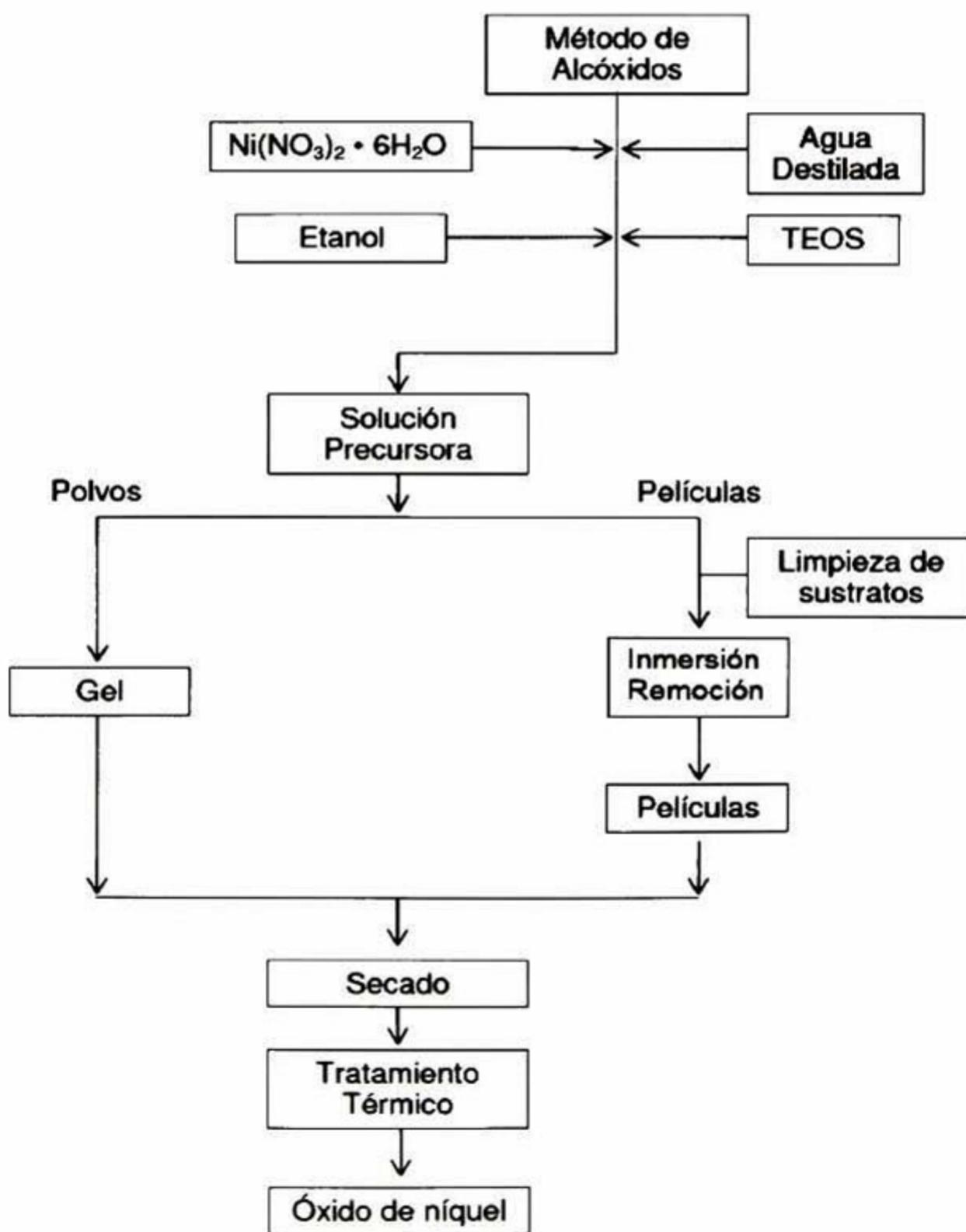


Figura 4.2 Esquema que muestra los pasos seguidos para la preparación del catalizador por el método sol-gel.

IV.2d Proceso de crecimiento PLICVD (Pulsed Liquid Injection Chemical Vapour Deposition).

El principio de operación del proceso (PLICVD) se basa en la evaporación instantánea del líquido precursor de carbono a 280° C en pequeñas microdosis. Éste líquido se inyecta por medio de pulsos a través de un inyector. Mediante este proceso se probó el crecimiento de NTC utilizando acetona y etanol. Cada precursor se inyectó a 2 pulsos por segundo, manteniendo una presión de trabajo de 3.9 a 4.1 Torr. Una vez que los sustratos con las partículas catalizadoras (películas), han sido colocados dentro de la cámara de reacción del horno tubo (orientado de manera vertical), se hace vacío y se pasa una corriente de Ar hasta que la temperatura se eleva a 600° C. Posterior a esto, el catalizador se reduce en una atmósfera de 90 % v/v de N₂ y 10 % v/v de H₂, por un tiempo de 45 minutos (ver tabla 4.2, para las condiciones óptimas del proceso de reducción).

En la figura 4.3 es mostrado el equipo PLICVD utilizado y que pertenece al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM campus Juriquilla (CFATA), y en él se llevaron a cabo las pruebas de crecimiento de NT con la colaboración y apoyo del Dr. Luis Miguel Apátiga y del Dr. Carlos Velasco. En esta figura se aprecian todas las partes que conforman el equipo de depósito. El equipo está diseñado para depositar capas delgadas de óxidos metálicos a partir de precursores líquidos metalorgánicos.

El principio de funcionamiento es suministrar el precursor mediante inyectores de manera pulsada, con frecuencias del orden de segundos hasta milésimas de segundo. Dicha frecuencia se controla y ajusta por medio de una computadora. Hay una difusión de los gases reactivos hacia la superficie del sustrato, que debe estar precalentado para favorecer la adsorción de las especies reactivas, creando sitios activos debido al incremento de volumen de dicha superficie. El equipo cuenta con tres inyectores con los que se pueden depositar películas delgadas de materiales compuestos o multicapa. Uno de los puntos

importantes es que debe generarse vacío en la cámara de reacción y cuenta también con una trampa de nitrógeno líquido a fin de evitar la contaminación del mismo. El equipo trabaja a una temperatura de 300 a 1000° C a una presión promedio de 665 Pa.

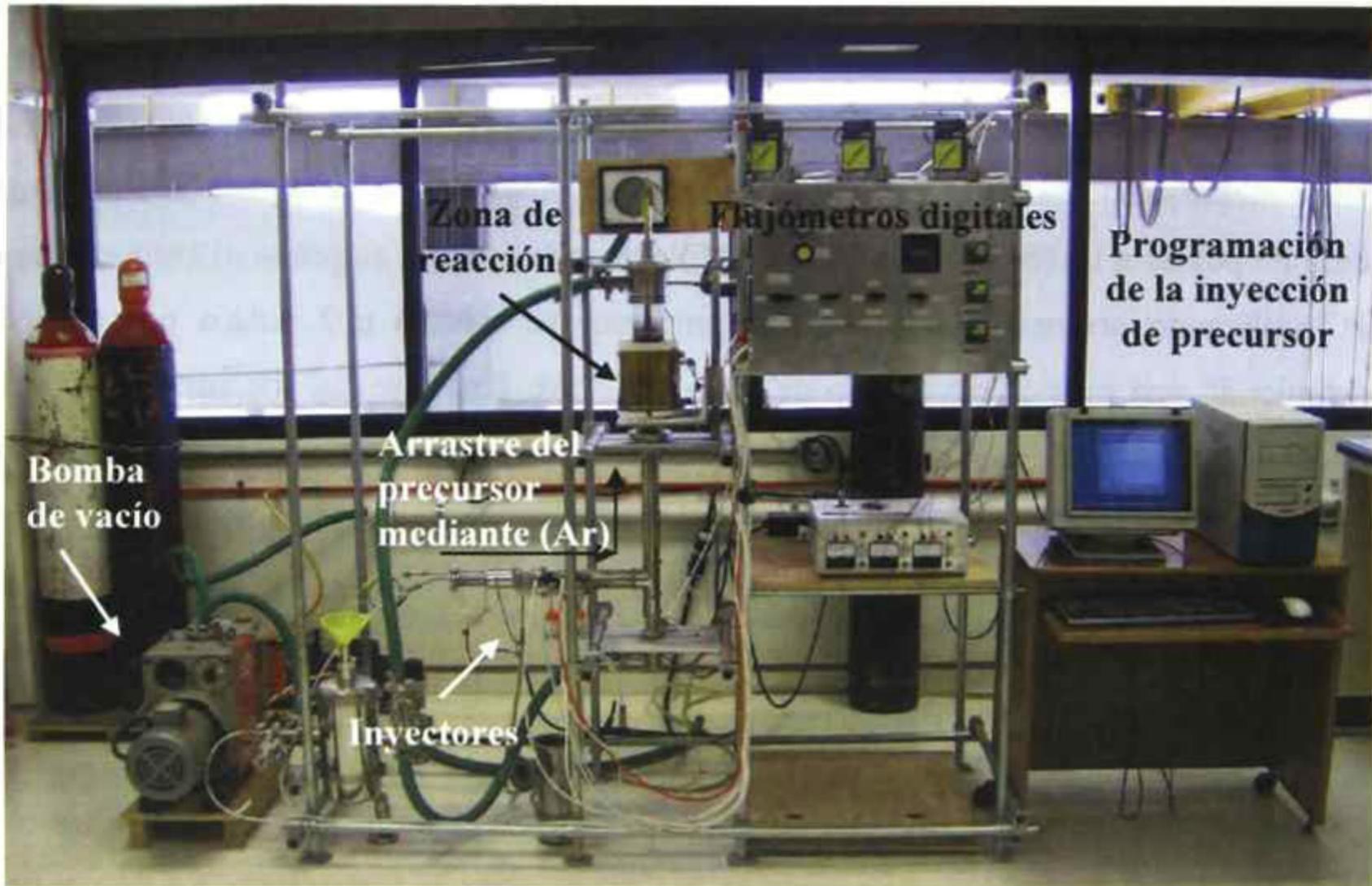


Figura 4.3 Reactor PLICVD (Pulsed Liquid Injection Chemical Vapour Deposition).

Tabla 4.2 Parámetros de operación durante el proceso de reducción de los óxidos del catalizador.

Presión de trabajo (Torr)	2.83
Temperatura	600° C
Gas de reacción	Mezcla N ₂ -H ₂
Flujo del gas (l/min)	0.4
Tiempo de reducción (minutos)	45

Después que la temperatura se eleva hasta los 900° C comienza el crecimiento de los NTC mediante el principio de operación de este equipo. La cantidad total del precursor inyectado fue de 95 ml aproximadamente. En la tabla 4.3 se resumen las condiciones de operación para el crecimiento de los NTC.

Tabla 4.3 Parámetros de operación durante el proceso de crecimiento de nanotubos de carbono.

Temperatura del sustrato	900° C
Temperatura de transporte y del evaporador	280° C
Presión de trabajo (Torr)	3.9-4.1
Frecuencia del inyector (ms)	500
Longitud de pulso (ms)	4
Precursor de C	Acetona
Flujo del gas de arrastre (l/min)	0.8
Tiempo de crecimiento (minutos)	90

IV.2e Proceso de crecimiento por depósito químico de gas.

El principio de operación del proceso de crecimiento por depósito químico de gas, está basado en la exposición del material catalizador a una atmósfera saturada de carbono en un horno tubo sellado. La temperatura del horno es elevada tal que, el carbono sea depositado sobre el sustrato por efecto catalítico. Una vez que los sustratos con las partículas catalizadoras, han sido colocados dentro de la cámara de reacción del horno tubo orientado de manera horizontal, se hace vacío y se pasa una corriente de N₂ hasta que la temperatura se eleva a 700° C. Posterior a esto, el catalizador es reducido en una atmósfera de 90 % v/v de N₂ y 10 % v/v de H₂, por un tiempo de 30 minutos. Posterior al tiempo de reducción comienza el crecimiento de los NTC mediante el principio de operación de este equipo. En la figura 4.4 puede ser observado el equipo de crecimiento de nanotubos por depósito

químico de gas. Este equipo fue elaborado en el Cinvestav-Unidad Querétaro bajo la tutoría del Dr. Juan Francisco Pérez Robles y automatizado por el Ing. Juan Francisco Pérez de Brito.

La diferencia entre éste equipo y el del CFATA-UNAM, es que las muestras pueden ser colocadas en polvo, razón por la cual fue utilizado en el crecimiento y dopaje de NTC ya que el área superficial de los catalizadores es mayor si se manejan en polvo y no en película.

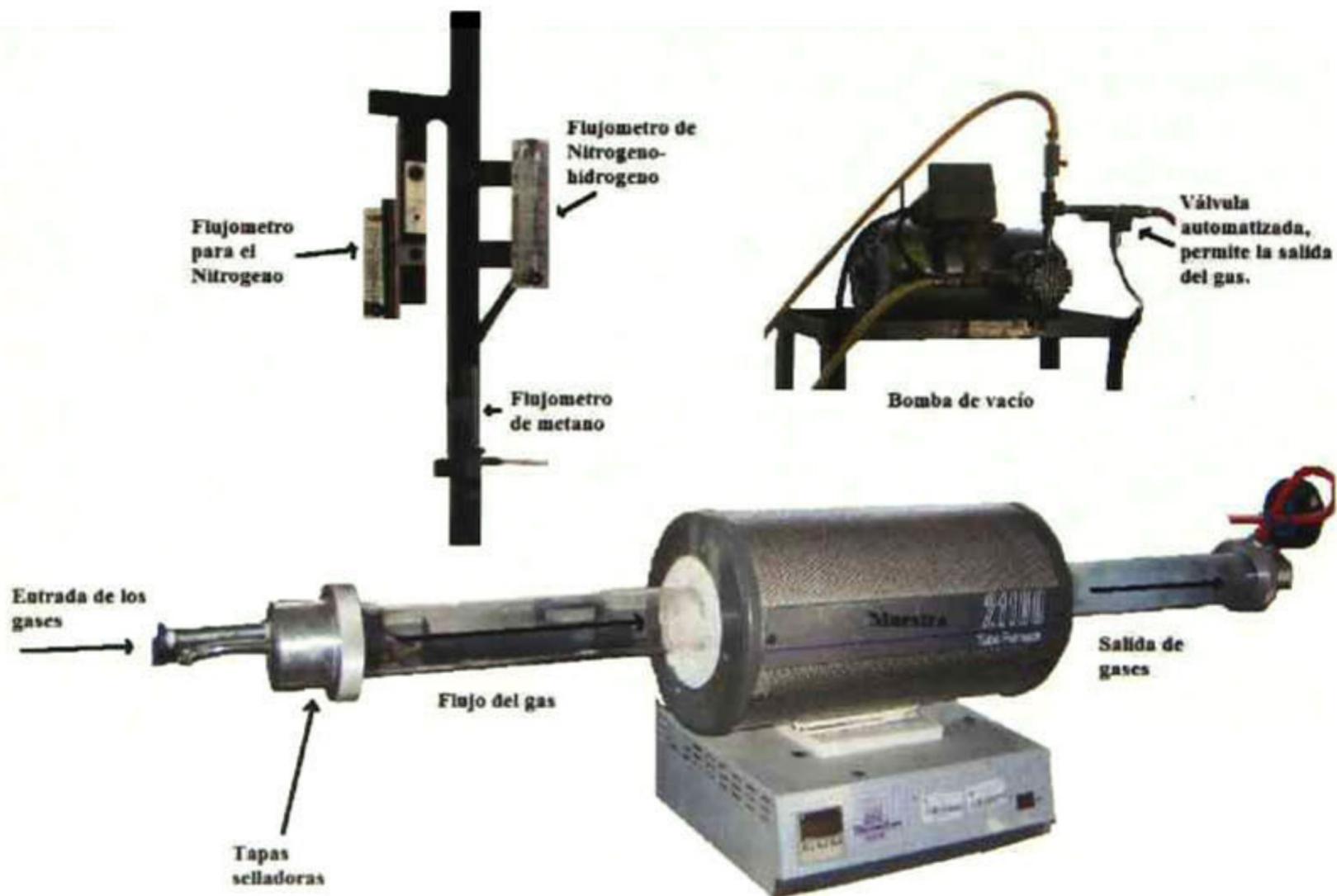


Figura 4.4 Equipo de crecimiento de nanotubos de carbono.

El principio de funcionamiento de este equipo es muy sencillo, primero se coloca la muestra dentro del horno, una vez adentro, se eleva la temperatura hasta 600°C , con un flujo de nitrógeno de 1 l/min ; al llegar a la temperatura deseada, se genera una atmósfera reductora y se mantiene por 30 minutos en presencia de vacío. Posteriormente, es elevada la temperatura hasta los 800°C , y el proceso de crecimiento toma lugar bajo un flujo controlado del gas precursor (metano).

En la tabla 4.4 son reportados los parámetros óptimos utilizados para el crecimiento de NTC por la técnica de depósito químico de gas. En esta tabla puede observarse el tipo de catalizador óptimo y el porcentaje respecto a la sílice, así como, las temperaturas y tiempos de reducción y crecimiento.

Tabla 4.4 Parámetros óptimos para el crecimiento de NTC en un equipo de depósito químico de gas.

Porcentaje de óxidos de níquel (%)	50
Temperatura de reducción (° C)	600
Tiempo de reducción (minutos)	30
Vacío (Torr)	180
Temperatura de crecimiento (° C)	800
Tiempo de crecimiento (minutos)	30
Precursor de C	Metano
Flujo del precursor (l/min)	0.5

IV.2f Dopaje de nanotubos de carbono.

El dopaje de los NTC se llevó a cabo durante el crecimiento de los mismos. Para ello, se utilizó un vaporizador marca NEBUCOR Ultrasónico E-303 acoplado al sistema del horno tubo, utilizado para su crecimiento como se muestra en la figura 4.5. Dentro del vaporizador fue colocada una cantidad conocida del precursor que lleva el elemento dopante y es inyectado por medio de pulsos. El precursor vaporizado es arrastrado hacia la zona de reacción por medio de un gas de arrastre que lleva un flujo de 0.2 l/min. Los parámetros usados para el dopaje son los mostrados en la tabla 4.4, incluyendo la inyección del dopante y el flujo del gas de arrastre. Las soluciones introducidas al nebulizador fueron al 1% en volumen. Los precursores usados para el dopaje fueron: en el caso de fósforo:

ácido ortofosfórico, mientras que para el dopaje con Al se adicionó: nitrato de aluminio y ftalato ácido de potasio para el dopaje con potasio.



Figura 4.5 Nebulizador marca NEBUCOR Ultrasonico E-303, usado para vaporizar el precursor con el elemento dopante.

IV.2g Purificación

Para eliminar los restos de catalizador y sílice (soporte), fue empleado un método de purificación basado en el lavado de la muestra con diferentes ácidos. El primer componente que se elimina de la muestra es la sílice, que actúa como soporte de las partículas catalizadoras. Para este paso, es agregado HF al 2%, y la solución es sometida a agitación por 30 minutos. Posteriormente, se lava varias veces para eliminar por completo el HF y se adiciona HCl en una concentración 2M, se da agitación por otros 30 minutos y nuevamente la muestra es lavada varias veces para finalmente, ser sometida a un tratamiento de secado a 80° C. En la figura 4.6, es mostrado el sistema de purificación de nanotubos de carbono.

El sistema de purificación opera de manera sencilla. Una vez que los NT son colocados dentro del contenedor, son adicionados los ácidos y sometidos a una agitación mecánica a

velocidad constante. El sistema cuenta con un imán que sirve para separar las partículas metálicas que no se hayan eliminado con el HCl.

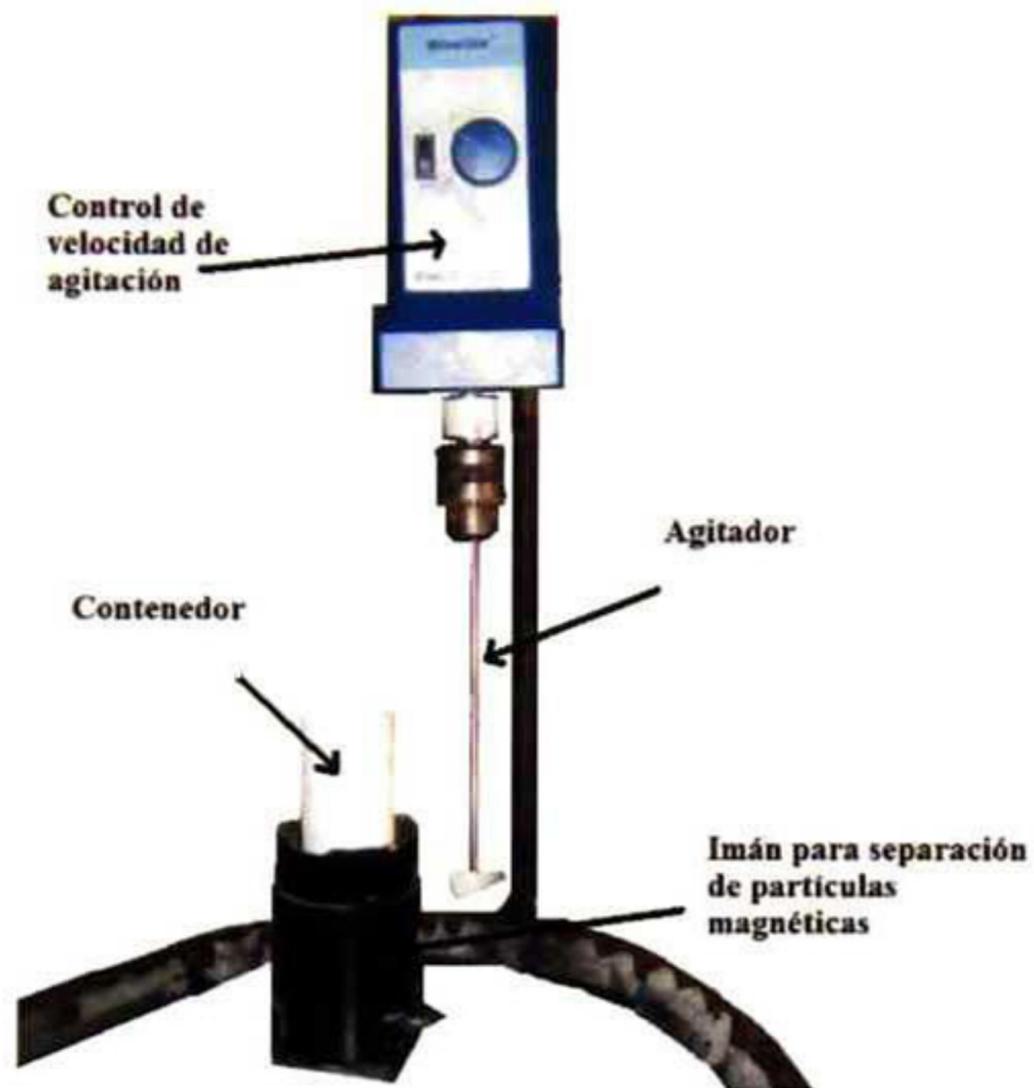


Figura 4.6 Sistema de purificación de nanotubos de carbono.

V. RESULTADOS

V.1 Resultados etapa teórica.

El estudio teórico de dopaje de NT es de gran importancia, ya que, de acuerdo a los resultados obtenidos en ésta parte, se tomaran decisiones para funcionalizar experimentalmente los NTC de manera sustitucional, con los elementos que energéticamente sean mas estables.

V.1a Dopaje de grafeno.

Antes de realizar el dopaje en NTC se realizó el dopaje de tipo sustitucional sobre una lámina de grafeno para predecir las propiedades energéticas y electrónicas. Al realizar el estudio de dopaje sobre la lámina es asumido que se trata de un estudio localizado sobre un NTC de gran diámetro. El número de átomos de C considerados en la lámina de grafeno son 72 y las condiciones en las cuales se realizaron los cálculos ya fueron descritas en la sección de metodología.

La presencia de defectos en la red es fundamental para el mejoramiento de las propiedades electrónicas y de transporte, y de esta manera, ampliar el horizonte de aplicación de estos materiales. Muchos investigadores han realizado el estudio de dopaje con elementos como el B y el N, generando semiconductores tipo p o tipo n, dependiendo de la disposición o generación de huecos electrónicos. En este primer estudio, se realizó el dopaje con elementos tales como el S y el P, obteniendo modificaciones estructurales y electrónicas dependiendo de la densidad de dopaje.

El dopaje de tipo sustitucional se realizó para 1, 2 y 3 átomos del elemento dopante, además del estudio de sitios piridínicos. El primer estudio se realizó sobre láminas de grafeno sustituyendo un átomo de carbono por uno del elemento dopante. En la figura 5.1 es mostrado el esquema utilizado para el dopaje de este sistema de carbono. El átomo a sustituir para el caso de dopaje con un átomo es el etiquetado con la letra A. Los elementos

con los cuáles es sustituido este átomo de carbono son el azufre (S) o el fósforo (P) en su caso.

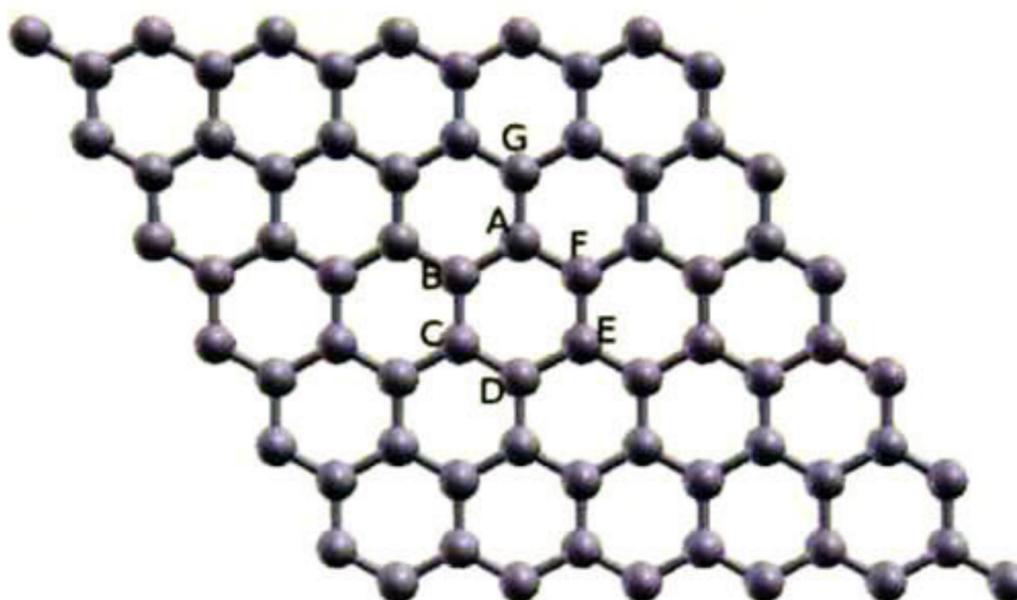


Figura 5.1 Lámina de grafeno etiquetada con las posiciones que sustituirán los átomos dopantes. (a) Posición A, dopaje con un solo átomo, (b) combinación de átomos AB, AC, AD para el dopaje con 2 átomos, (c) combinación de átomos *ABC*, *ABD*, *ABE* y *BGF* para el dopaje con 3 átomos. En el caso de sitios piridínicos la combinación de átomos es la BGF pero se genera una vacancia en el centro quitando el átomo A de la red.

En el caso de dopaje con 2 átomos, los carbonos que son sustituidos por el elemento dopante son los que están etiquetados con las letras AB, AC y AD. Cada una de estas combinaciones de dos átomos representa una posibilidad en la cual los átomos se localizarán después del dopaje. Para el caso de 3 átomos las posibles combinaciones están representadas por los átomos de carbono ABC, ABD, ABE y BGF; siendo el caso piridínico la combinación de átomos BGF, pero el átomo central (átomo A) es arrancado de la estructura generando una vacancia.

En la tabla 5.1 están reportadas las energías de formación para el grafeno con diferente número de átomos dopantes. En el caso de un átomo dopante la energía de formación es mucho mas baja para el caso del fósforo; por lo tanto energéticamente la estructura será más estable si se dopa con P en lugar de S. La energía de formación para el dopaje con S es

de 5.78 eV, mientras que para el dopaje con P la energía es de 2.73 eV. Sin embargo, la probabilidad de tener dos átomos dopantes en la red de grafeno es mayor, obsérvese que la energía de formación es aún mas baja que en el caso de un átomo de P.

Tabla 5.1 Energía de formación para una lámina de grafeno dopada con diferente número de átomos.

<u>Energía de formación</u>	1 átomo dopante (eV)	2 átomos dopantes (eV)	3 átomos dopantes (eV)	Sitio piridínico (eV)
Azufre	5.78	7.43	10.53	9.52
Fósforo	2.73	0.54	1.82	0.25

La lámina de grafeno al ser dopada con S o P sufre una deformación local. En el caso del fósforo el átomo sale del plano del grafeno una distancia aproximada de 0.96 Å, mientras que en el dopaje con azufre el átomo sale de la red respecto al plano del grafeno 0.86 Å.

En el caso de dopaje con 2 átomos, la combinación con la menor energía de formación es la correspondiente a los átomos AD como es reportado en la tabla 5.2. En este caso también es mostrada una deformación local cuando los átomos son introducidos a la red (ver figura 5.2). En el caso del P (figura 5.2c), ambos átomos salen hacia el mismo lado de la red, desplazándose 2.03 Å respecto al plano del grafeno. Cuando el dopaje se realiza con S, los átomos salen hacia ambos lados de la red del grafeno, desplazándose 0.93 Å hacia cada lado como es mostrado en la figura 5.2b.

Tabla 5.2 Energía de formación de acuerdo a la combinación de átomos para el dopaje con 2 y 3 átomos.

Combinación de átomos de acuerdo a figura 5.1	Energía de formación (eV)
AD (azufre)	5.98
AC (azufre)	11.14
AB (azufre)	11.23
AD (fósforo)	0.54
AC (fósforo)	5.53
AB (fósforo)	8.75

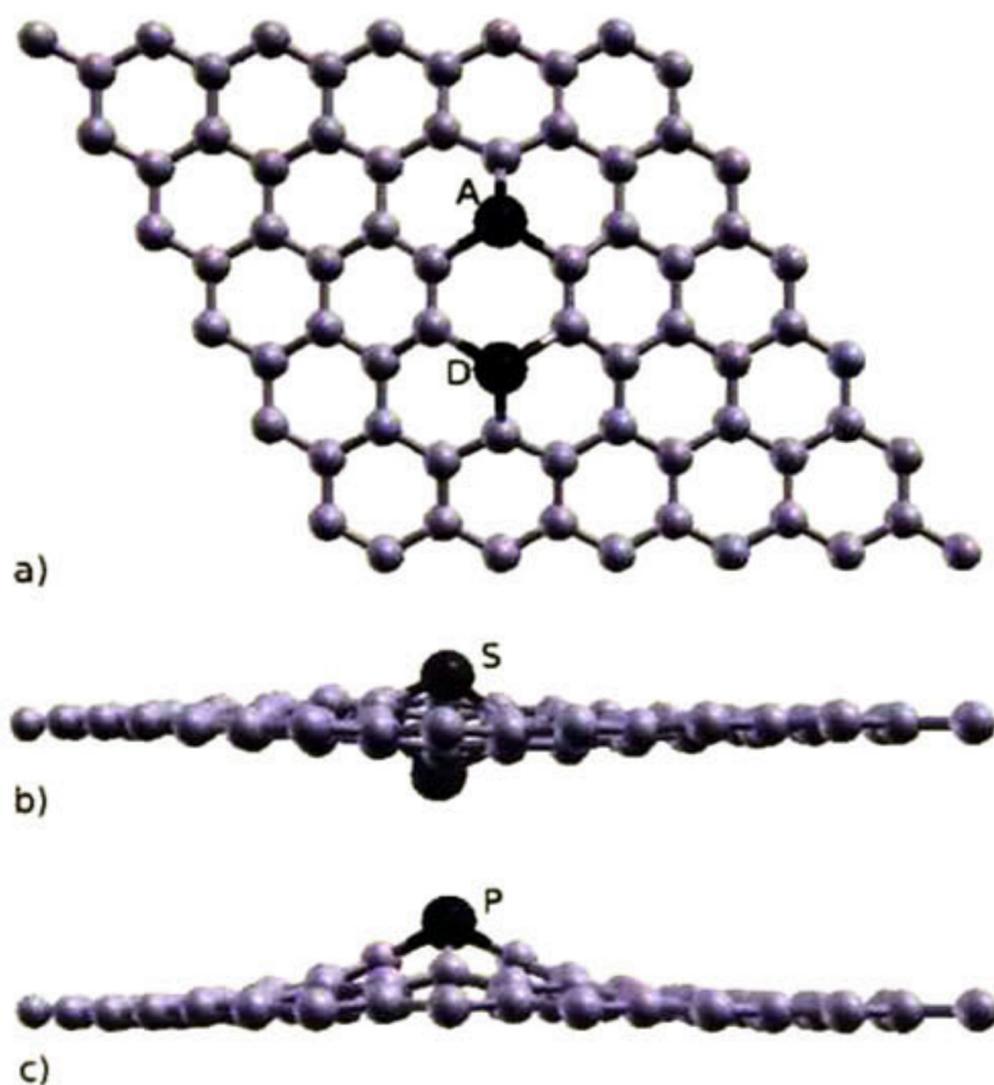


Figura 5.2 Combinación de átomos con una energía de formación más baja respecto a las demás combinaciones mostradas en la figura 5.1. (a) Combinación de átomos energéticamente más estable, (b) dopaje con azufre, (c) dopaje con fósforo.

En la figura 5.3 son mostradas las distancias C-C después del dopaje y las distancias C-X (X = elemento dopante). Una de las formas para corroborar que el procedimiento de cálculo usado fue el correcto, es comparando las distancias C-X con distancias experimentales. La distancia C-P fue comparada con distancias experimentales de moléculas orgánicas como fosfinas, metil-fosfinas y fosfinidinas; las cuales, tienen una distancia aproximada entre el C y el P de 1.86 Å [111, 112]. Las distancias de enlace obtenidas son muy cercanas a los valores de enlace reportados. El enlace C-S fue comparado con distancias experimentales de moléculas orgánicas como el di-metil disulfida y etil metil sulfida, la distancia de enlace experimental corresponde a 1.82 Å aproximadamente. En ambos casos, dichas distancias son muy cercanas a las obtenidas en los cálculos realizados, por lo cual, puede asumirse que las aproximaciones usadas son correctas (ver figura 5.3).

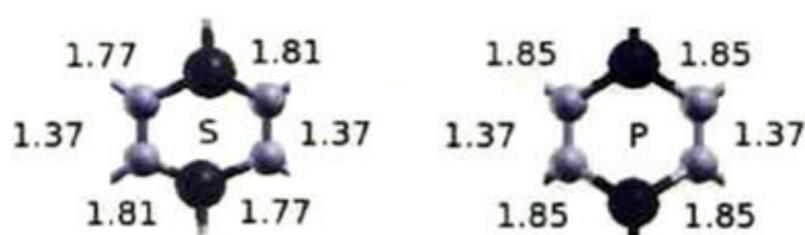


Figura 5.3 Distancias C-C alrededor de las impurezas y distancias entre el elemento dopante y el carbono.

Las distancias C-C alrededor de los elementos dopantes varían de 1.42 Å que es la distancia inicial hasta 1.37 Å después de la relajación del sistema. La comparación entre las distancias experimentales y teóricas entre el C y el elemento dopante son mostradas en la tabla 5.3. En la cual, podemos observar que la relación es muy estrecha entre las distancias reportadas experimentalmente y las obtenidas a partir de los cálculos teóricos.

Tabla 5.3 Comparación entre las distancias experimentales y teóricas del C-C y C-X (X = elemento dopante).

	Distancia C-P (Å)	Distancia C-S (Å)
Experimental	1.86	1.82
Teórica	1.85	1.77-1.81

Para estudiar el tipo de enlace entre los átomos de carbono y los elementos dopantes, así como, la reactividad del sistema, se emplearon las funciones de Wannier de acuerdo a lo descrito en el capítulo de la metodología. En la figura 5.4 y 5.5 son mostradas estas funciones para el dopaje con azufre y fósforo respectivamente. En ambos casos de dopaje, el enlace existente entre el C y el átomo de la impureza es de tipo covalente. Químicamente, la formación de un enlace covalente se produce cuando la diferencia en electronegatividades según la escala de Linus Pauling no es suficientemente grande como para que se efectúe transferencia de electrones. De esta manera, los dos átomos comparten uno o más pares electrónicos en un nuevo orbital. Los resultados teóricos obtenidos concuerdan con la definición de enlace covalente, ya que, en el caso de dopaje con S, la diferencia entre las electronegatividades tiene un valor aproximado de 0.03 y en el caso de dopaje con P es de 0.36; por lo tanto, estos valores son menores a 1.6 y corresponden a un enlace de tipo covalente puro. Esto es observado en la figura 5.4a y 5.5a, mientras que los electrones desapareados o “lone pairs” se encuentran localizados sobre el átomo de la impureza, por lo cual, existe un aumento en la reactividad del sistema, gracias a la disponibilidad de éstos electrones. Este aumento en la reactividad también es atribuido a la formación de enlaces tipo sigma polar, que se generan al sustituir los átomos de carbono por los átomos dopantes. De acuerdo al valor de expansión de las funciones de Wannier podemos saber cual de los dos sistemas (grafeno dopado con S o con P) es mas reactivo. En la tabla 5.4 se muestra dicho valor de expansión para los estados alrededor de los átomos dopantes como es definido en la referencia [79].

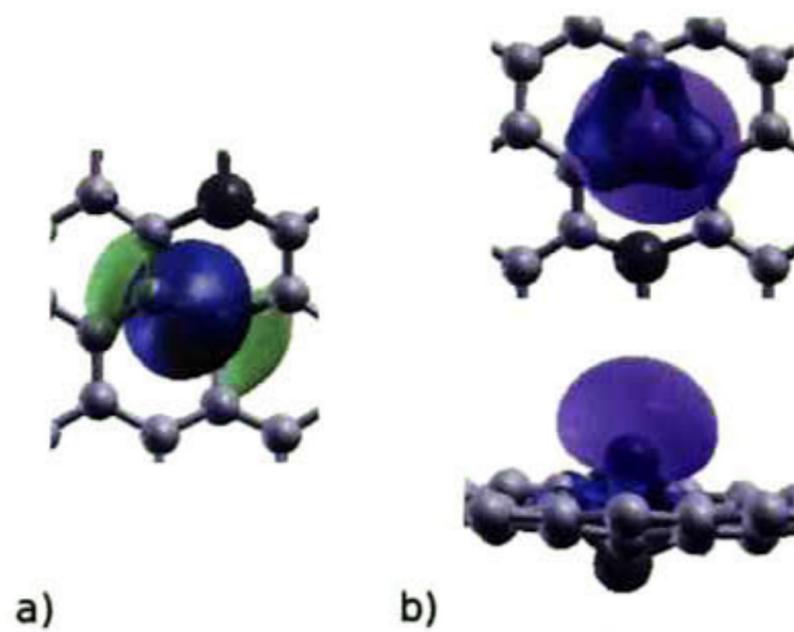


Figura 5.4 Funciones de Wannier para el dopaje de una lámina de grafeno con 2 átomos de S; (a) a lo largo del enlace C-S (vista desde arriba), (b) funciones de Wannier sobre los elementos dopantes vistas desde arriba y de manera lateral. La principal observación es la formación del enlace covalente entre el C y el S.

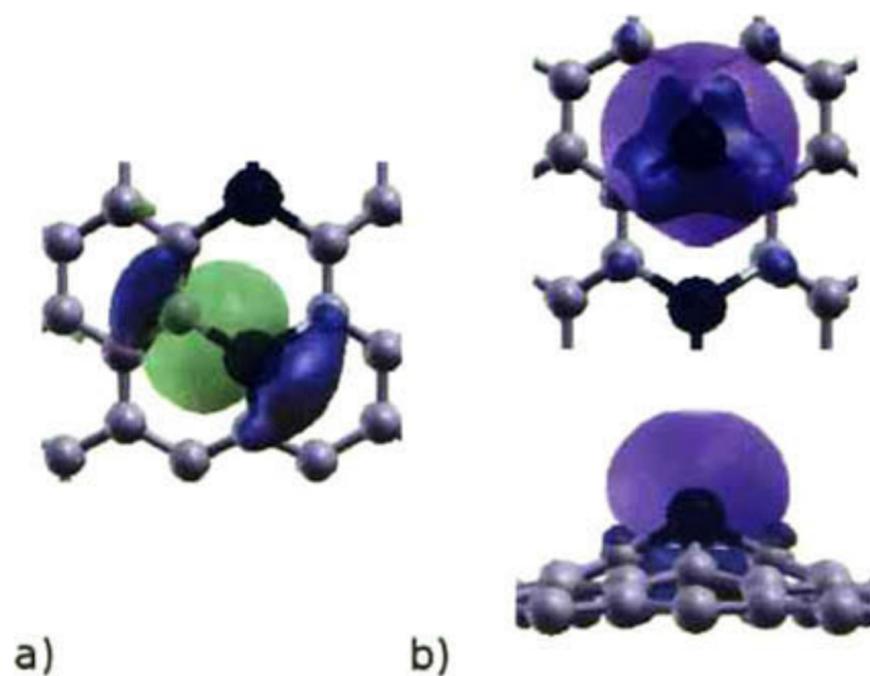


Figura 5.5 Funciones de Wannier para el dopaje de una lámina de grafeno con 2 átomos de P; (a) a lo largo del enlace C-P (vista desde arriba), (b) funciones de Wannier sobre los elementos dopantes vistas desde arriba y de manera lateral. La principal observación es la formación del enlace covalente entre el C y el P.

Tabla 5.4 Valor de expansión de las funciones de Wannier sobre los enlaces covalentes C-X (X = elemento dopante) y electrones desapareados para 2 átomos dopantes.

Expansión de las funciones de Wannier	Enlace covalente X-C (Å)	Electrones desapareados "lone pairs" (Å)
Azufre (x)	0.95	1.10
Fósforo (x)	0.99	1.35

Comparando la expansión de las funciones de Wannier para los electrones desapareados, en el dopaje con S y P; podemos ver que el fósforo tiene un valor mayor que el caso de dopaje con S, indicando una mayor disponibilidad de los electrones.

En el caso de dopaje con 3 átomos, la combinación con la menor energía de formación es la correspondiente a los átomos BGF de acuerdo a la figura 5.1. En la figura 5.6 puede ser observada la estructura resultante, en la cual, es mostrada una deformación mayor que en el caso de dopaje con 2 átomos. En el caso de dopaje con S, los átomos salen del plano una distancia aproximada de 1.61 Å y todos se desplazan hacia el mismo lado (ver figura 5.6b). En el caso de dopaje con P los átomos salen del plano una distancia aproximada de 2.07 Å (ver figura 5.6c). El átomo de C que se encuentra entre las impurezas es desplazado una distancia de 1.99 Å respecto a la lámina de grafeno en el caso del P y 0.81 Å en el caso del S.

En particular los sitios piridínicos presentan la energía de formación más baja de acuerdo a la tabla 5.1, de manera preferencial es observado que el dopaje con P presenta sistemas energéticamente más estables, por lo tanto las estructuras con mayor posibilidad de ser obtenidas de manera experimental son las dopadas con P.

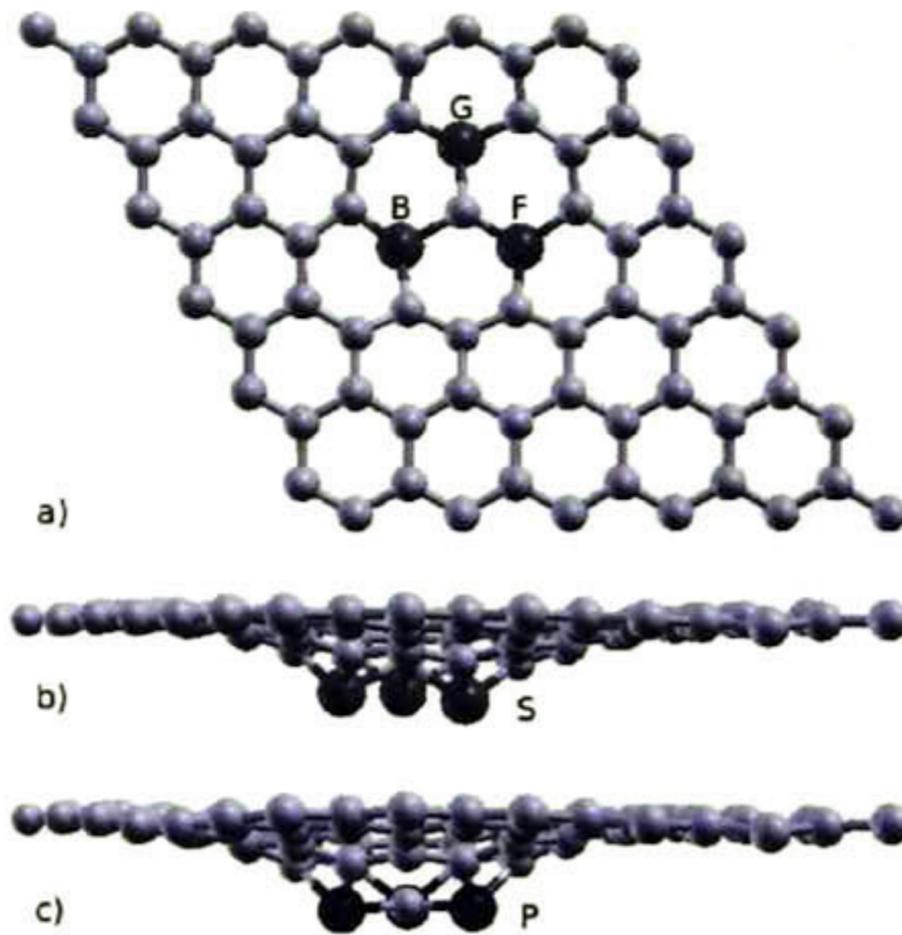


Figura 5.6 Estructura de mínima energía de una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de S o P; (a) vista de frente, (b) dopaje con S (vista lateral), (c) dopaje con P (vista lateral). En ambos casos la principal observación es la deformación local. En el caso de dopaje con S los átomos son desplazados 1.61 Å respecto al plano de la lámina; y en el caso de dopaje con P los átomos salen de la red 2.07 Å. En ambos casos los átomos se desplazan hacia el mismo lado respecto al plano del grafeno.

Respecto a las propiedades electrónicas para el dopaje con 3 átomos, los electrones desapareados están localizados sobre los átomos dopantes (ver figuras 5.7 y 5.8). Las figuras 5.7a y 5.8a muestran la formación de enlaces de tipo covalente para el caso de dopaje con S y con P respectivamente. En las figuras 5.7b y 5.8b son mostradas las funciones de Wannier para cada uno de los dopantes, también podemos observar un incremento en la reactividad del sistema alrededor de los átomos de las impurezas. En la tabla 5.5 son mostrados los valores de expansión de las funciones de Wannier, observándose que el P tiene una mayor expansión que el S; este resultado indica que las

zonas alrededor del P son susceptibles a sufrir un ataque nucleofílico ya que son zonas ricas en electrones.

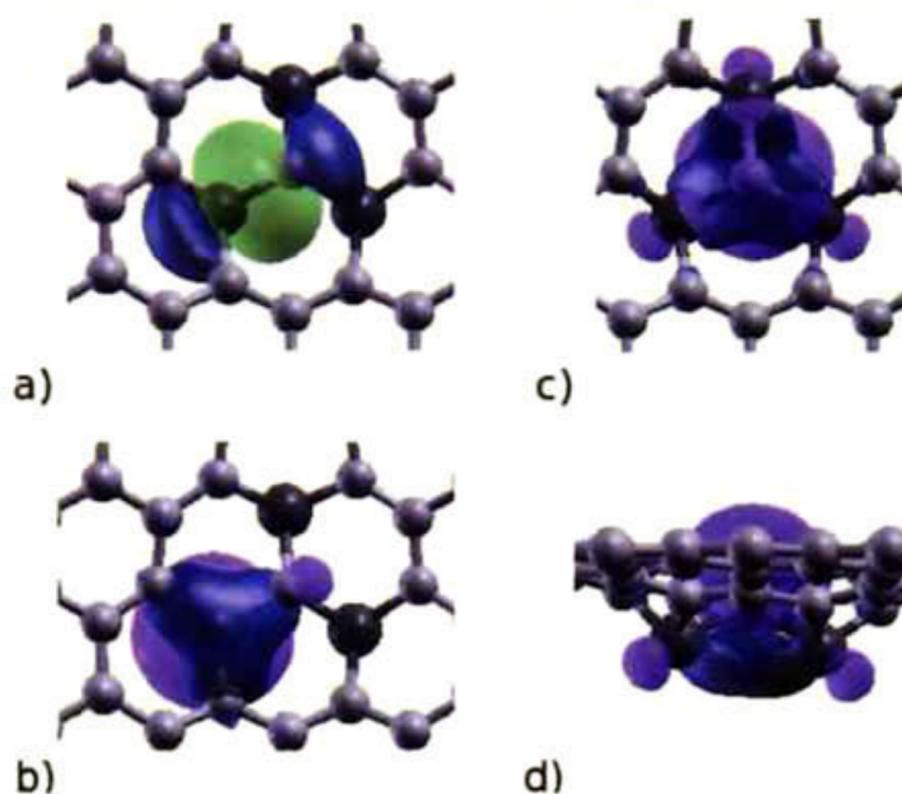


Figura 5.7 Funciones de Wannier para una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de S, (a) a lo largo del enlace covalente C-S (vista de frente), (b) electrones desapareados sobre uno de los átomos de S, (c), (d) electrones desapareados sobre el átomo de C etiquetado con la letra B de acuerdo a la figura 5.1, (vista de frente y vista lateral respectivamente).

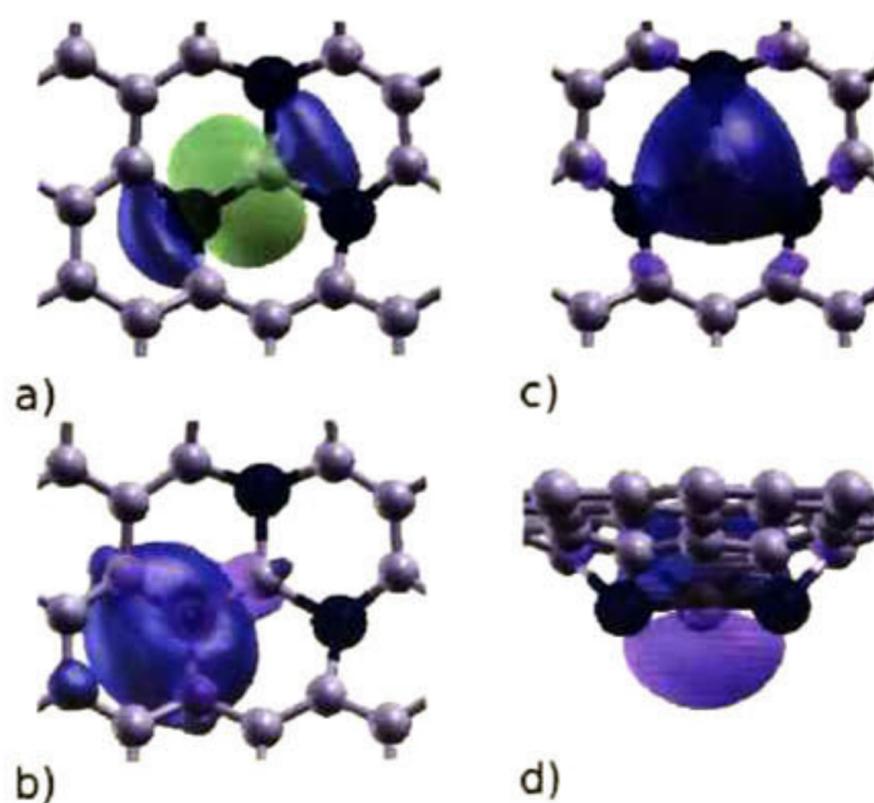


Figura 5.8 Funciones de Wannier para una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de P, (a) a lo largo del enlace covalente C-P (vista de frente), (b) electrones desapareados sobre uno de los átomos de P, (c), (d) electrones desapareados sobre el átomo de C etiquetado con la letra B de acuerdo a la figura 5.1, (vista de frente y vista lateral respectivamente).

Tabla 5.5 Valor de expansión de las funciones de Wannier sobre los enlaces covalentes C-X (X = elemento dopante) y electrones desapareados para 3 átomos dopantes. C_B = átomo de carbono con etiqueta B de acuerdo a la figura 5.1.

Expansión de la función de Wannier	Enlace covalente C-X (Å)	Electrones desapareados sobre el átomo de C _B (Å)	Electrones desapareados sobre la impureza (Å)
Azufre	1.05	1.12	1.08
Fósforo	1.01	1.38	1.35

En la figura 5.9 es mostrado el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). En esta figura se observa que la localización de la densidad electrónica es a lo largo del enlace C-C para el dopaje con 2 átomos de S (figura 5.9a), y para el dopaje con 2 átomos de P esta localizada sobre los átomos de C (figura 5.9b). En el caso de dopaje con 3 átomos la densidad electrónica se localiza sobre los átomos de C localizados en la vecindad de los átomos dopantes.

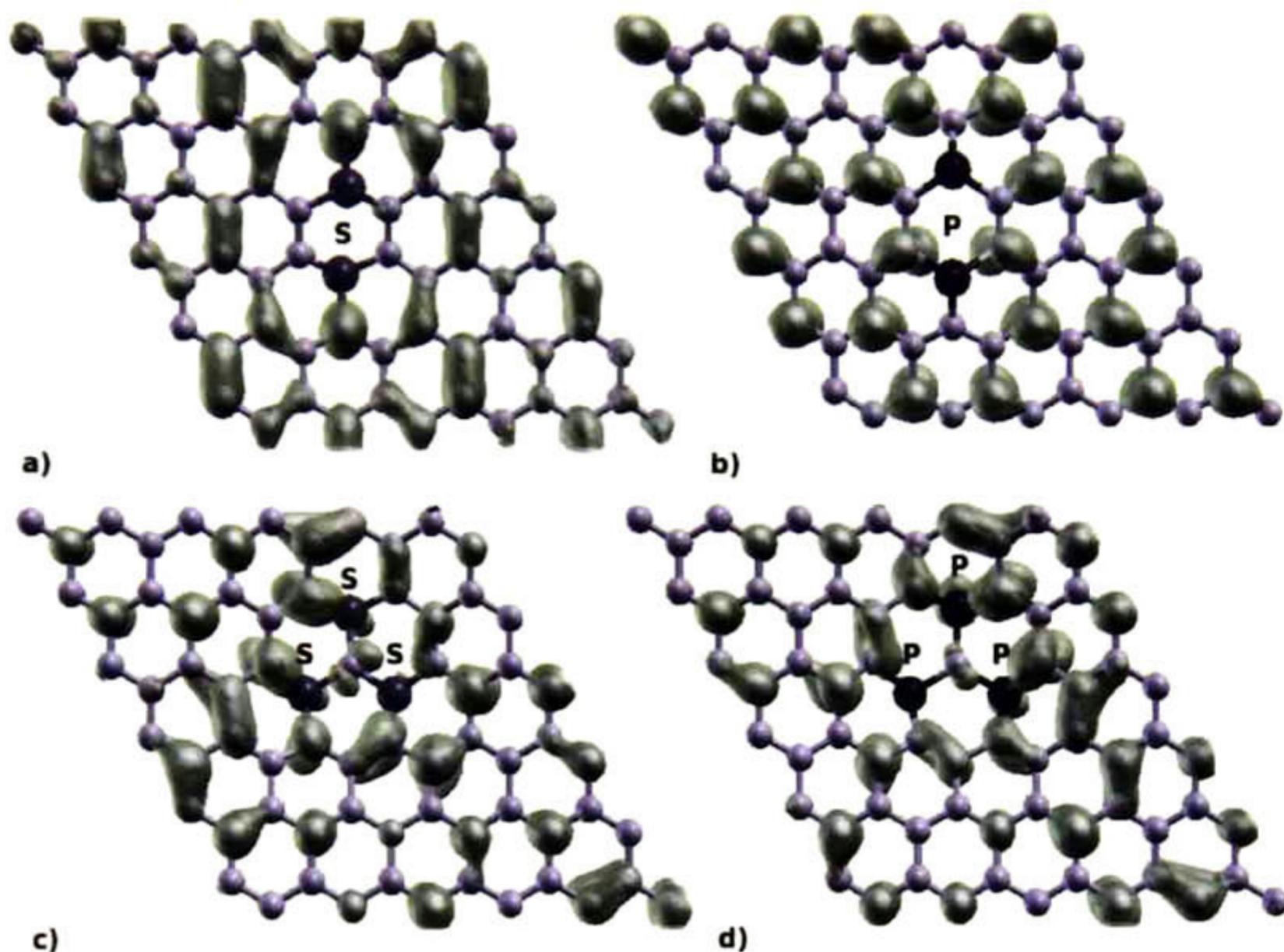


Figura 5.9 Orbital molecular mas bajo desocupado (a) para 2 átomos de S, (b) para 2 átomos de P, (c) para 3 átomos de S y (d) para 3 átomos de P

En el orbital molecular mas alto ocupado, la densidad electrónica esta localizada sobre los átomos dopantes, indicando que bajo un ataque electrofilico, las zonas de los átomos dopantes tendrán mayor disponibilidad para que la reacción se lleve a cabo en comparación con cualquier otra zona del sistema. Las observaciones previas son corroboradas a través de la función de localización electrónica (figura 5.10). La función de localización electrónica es una herramienta que nos ayuda a visualizar los enlaces y el carácter electrónico de los mismos. En la figura 5.10 es mostrada claramente la distribución de carga electrónica y el incremento de la reactividad alrededor de los átomos dopantes en la red de grafeno.

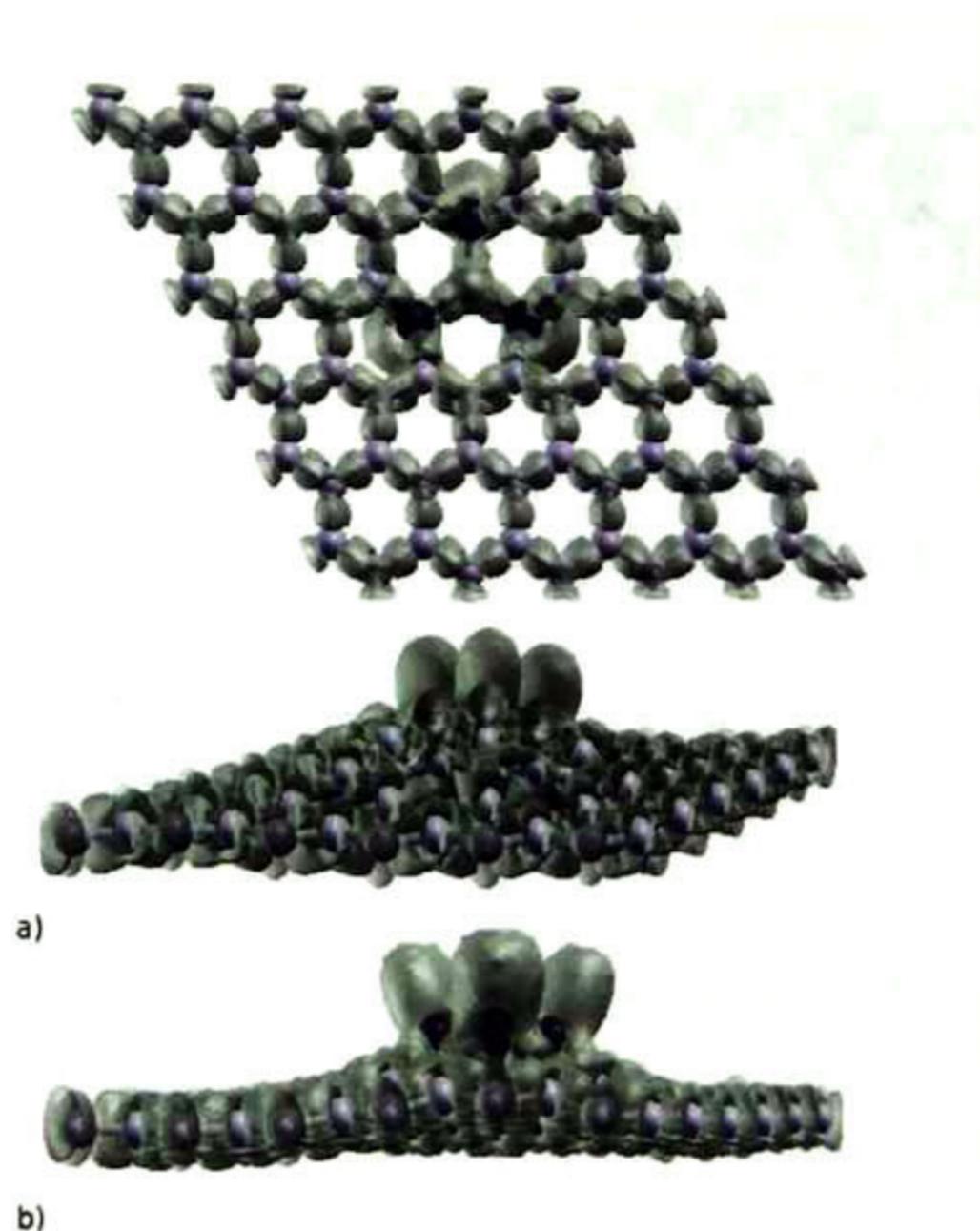


Figura 5.10 Función de localización electrónica para (a) dopaje con 3 átomos de S (vista lateral) y para el (b) dopaje con 3 átomos de P (vista lateral).

Otra de las combinaciones estudiadas son los sitios piridínicos. En las figuras 5.11a y 5.12a son mostradas las estructuras de mínima energía para este sistema cuando es dopado con S y con P respectivamente. Para el caso de dopaje con S los átomos dopantes permanecen en el plano del grafeno, mientras que los átomos de P se desplazan una distancia de 1.52 Å fuera del plano. Comparando ambos casos de dopaje en un sistema piridínico a través de la expansión de las funciones de Wannier; podemos observar según la tabla 5.6, que la expansión de la nube de electrones desapareados es mayor en el caso de dopaje con P que con azufre.

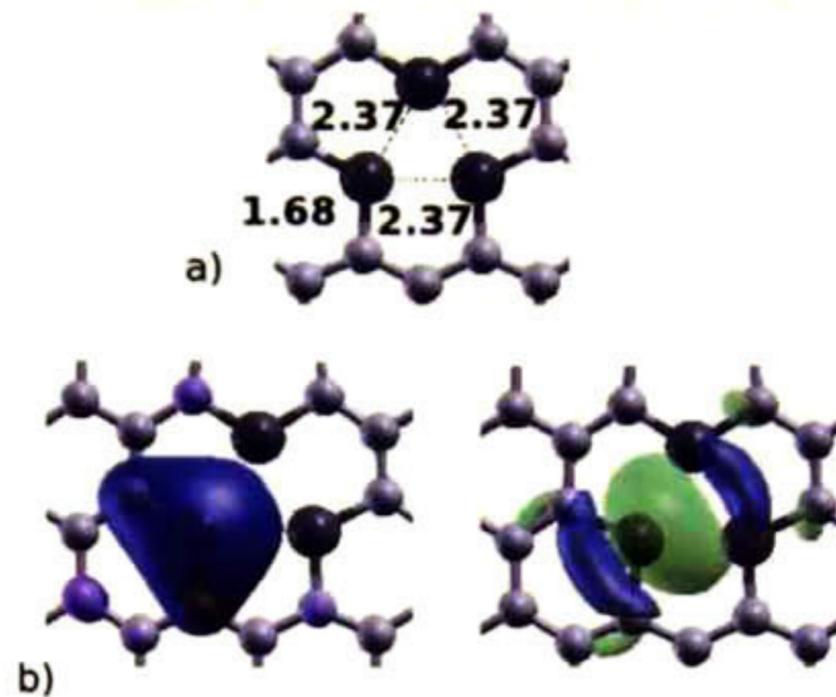


Figura 5.11 Estructura de mínima energía y funciones de Wannier para una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de S sin el átomo de C en el centro (átomo de C etiquetado con la letra A en la figura 5.1). (a) Estructura piridínica (vista de frente), (b) electrones desapareados o “lone pairs” sobre un átomo de S.

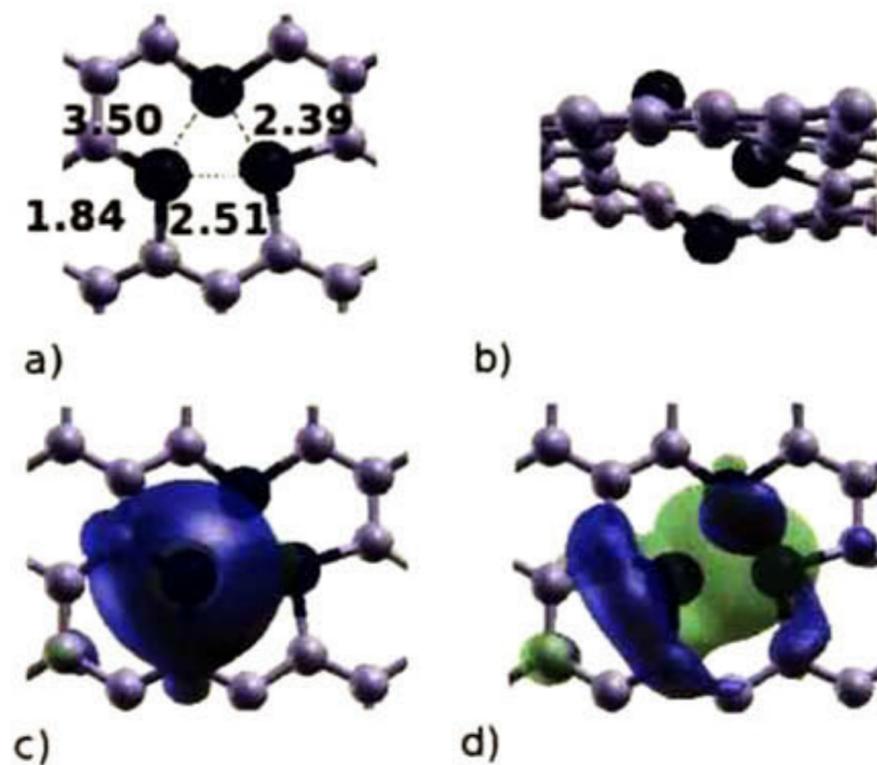


Figura 5.12 Estructura de mínima energía y funciones de Wannier para una lámina de grafeno dopada con 3 átomos de P sin el átomo de C en el centro (átomo de C etiquetado con la letra A en la figura 5.1). (a) Vista frontal, (b) vista lateral, (c) y (d) electrones desapareados o “lone pairs” sobre un átomo de P (vista de frente).

Tabla 5.6 Valor de expansión para los electrones desapareados “lone pairs” sobre los átomos dopantes y sobre los enlaces covalentes X-C para un sistema piridínico (X = P ó S).

Expansión	Enlace covalente X-C (Å)	Electrones desapareados sobre las impurezas (Å)
Sitios piridínicos dopados con S	1.06	0.87
Sitios piridínicos dopados con P	1.80	0.99

Las propiedades electrónicas fueron estudiadas en base a la densidad de estados electrónicos, obtenida de acuerdo a la descripción dada en el capítulo de la metodología. La densidad de estados electrónicos (DOS) para electrones y huecos alrededor de la energía de Fermi para la lámina de grafeno dopada es mostrada en las figuras 5.13 y 5.14.

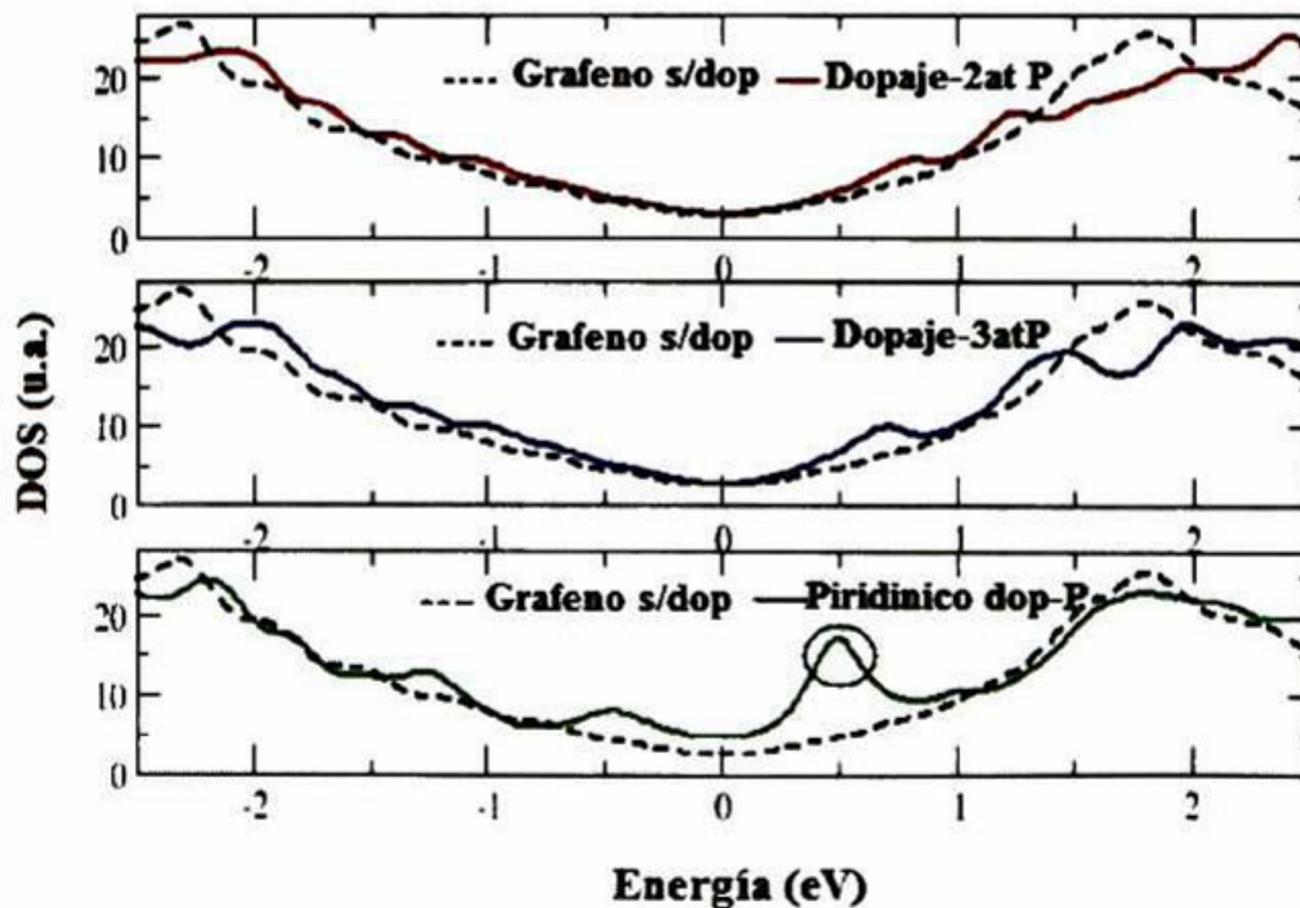


Figura 5.13 Densidad de estados electrónicos para una lámina de grafeno sin dopaje (línea punteada), comparada con el sistema dopado para 2 y 3 átomos de P y para el sitio piridínico.

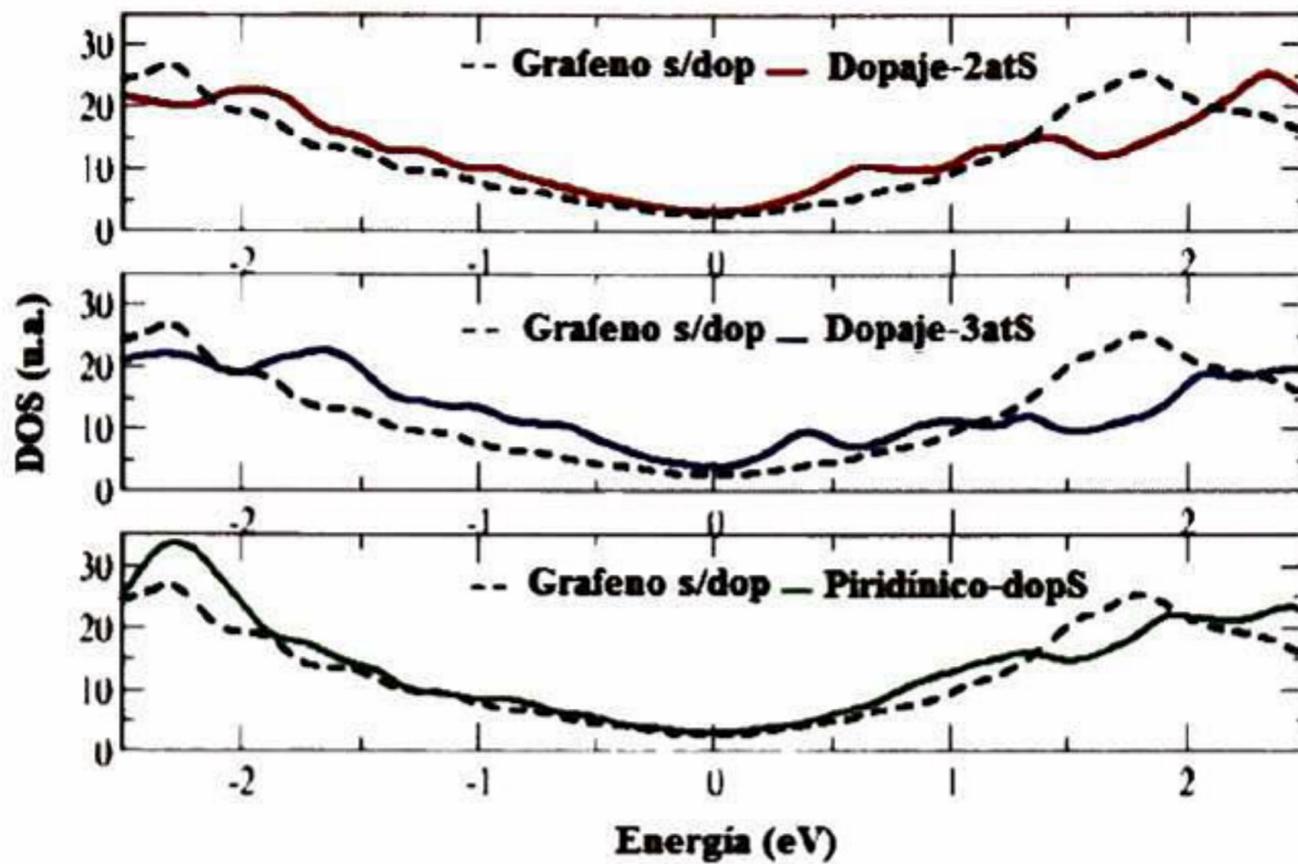


Figura 5.14 Densidad de estados electrónicos para una lámina de grafeno sin dopaje (línea punteada), comparada con el sistema dopado para 2 y 3 átomos de S y para el sitio piridínico.

La forma básica de la densidad de estados electrónicos (línea punteada) permanece casi igual para ambos casos de dopaje. Sin embargo, aparecen ligeros picos que dependen del tipo de dopante, dependiendo también de la localización de los átomos de las impurezas. En particular, para el caso de dopaje con P, la aparición del pico más intenso es obtenido en el sistema piridínico alrededor de 0.47 eV (figura 5.13). Un resultado similar fue obtenido para el caso de dopaje con N pero con una energía de 0.18 eV [113]. Para el dopaje con 2 átomos de P, el pico aparece a 0.62 eV, mientras que para 3 átomos aparece en 0.37 eV. Por lo cual, cuando la densidad de defectos incrementa, la posición de los picos en la densidad de estados electrónicos no solamente cambia, sino que también está distribuida aleatoriamente sobre la red de grafeno incrementándose la localización electrónica [114-116]. Otro efecto relevante es el cambio en el grado de deslocalización electrónica inducido por la introducción de defectos en la red. Por ejemplo, en el caso de dopaje de sitios piridínicos con S, un electrón está completamente deslocalizado sobre la lámina de grafeno, como se muestra en la figura 5.15. Éste comportamiento no es observado en el dopaje con P

(figura 5.16), sin embargo, la localización de los electrones en este caso es alrededor de los átomos dopantes y no sobre toda la red. Para sistemas piridínicos la dispersión de los estados electrónicos es mayor debido a la deslocalización electrónica, por lo tanto la distribución de la densidad de estados es más pequeña (ver figura 5.14).

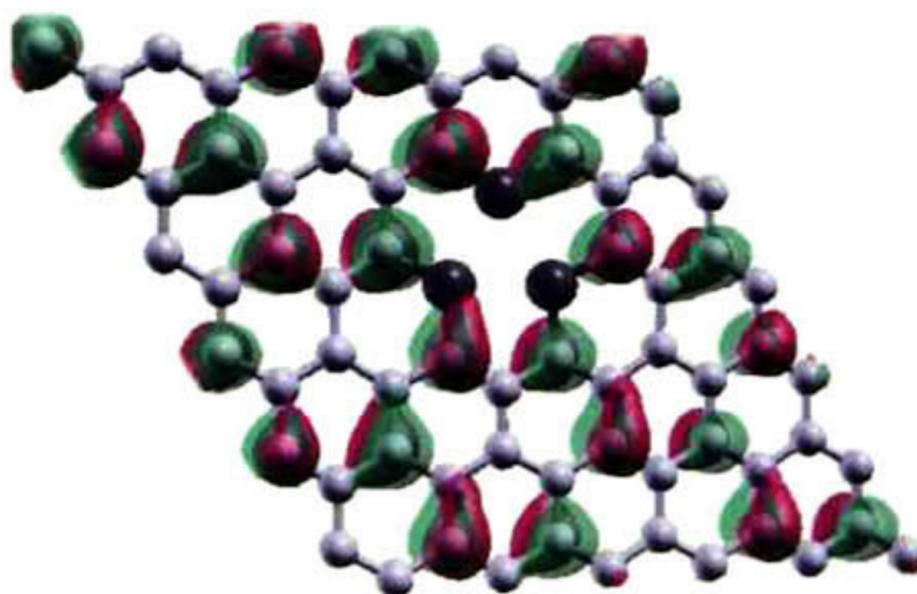


Figura 5.15 Funciones de Wannier para un sistema piridínico con una expansión de 3.78 Å, para el dopaje con S (vista frontal). La observación principal es la deslocalización electrónica a lo largo de la lámina de grafeno.

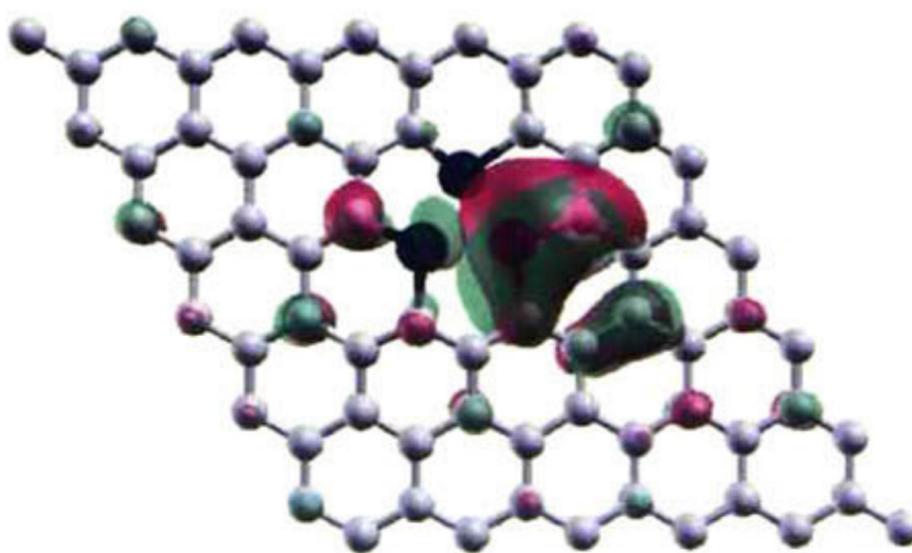


Figura 5.16 Funciones de Wannier para un sistema piridínico con una expansión de 2.51 Å, para el dopaje con P (vista frontal). La observación principal es la localización electrónica alrededor de los átomos dopantes de P.

V.1b Dopaje de nanotubos de carbono.

Después de hacer el estudio sobre una lámina de grafeno, se procedió a la realización de los cálculos sobre NTC. Antes de realizar la sustitución de un átomo de carbono por uno del elemento dopante, se realizó la relajación del sistema hasta llevarlo al estado de mínima energía y de esta manera obtener la estructura mas estable y dopar sobre ella. Se realizaron cálculos sobre NTC tipo silla o armchair por su nombre en ingles, y sobre nanotubos tipo zigzag.

V.1b.1 Dopaje de nanotubos de carbono tipo silla (5,5).

V.1b.1-1 Propiedades estructurales.

En la figura 5.17 es mostrada la estructura de un NTC tipo silla (5,5) sin dopaje, en el cual puede observarse un tubo perfecto con excentricidad 0. La distancia inicial entre C-C es de 1.42 Å, y el diámetro antes del dopaje es de 6.84 Å.

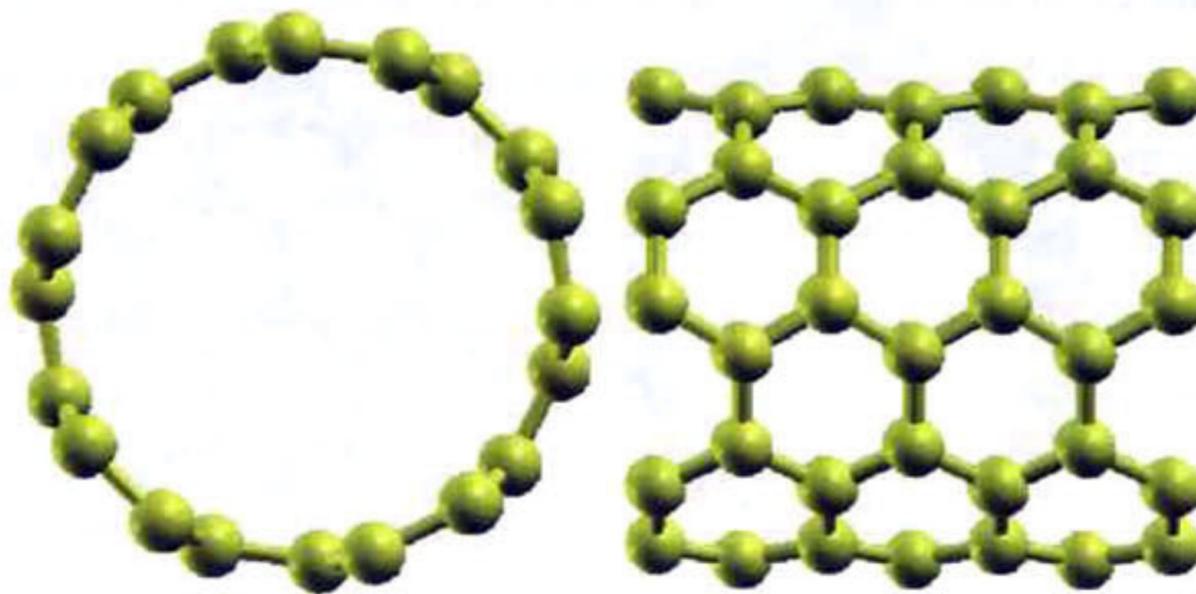


Figura 5.17 Estructura de mínima energía para un nanotubo tipo silla (5,5), vista frontal y vista lateral.

Una vez que el NTC es dopado, los cambios estructurales toman lugar. En la figura 5.18 es mostrada la estructura resultante después de que el sistema se dopado con un átomo de P. Como puede verse, el átomo dopante sale de la red del NT una distancia de 0.864 Å; la distancia entre C-C cambia de 1.42 Å a una distancia de 1.41 a 1.45 Å. Estas distancias corresponden a las distancias entre los enlaces C-C alrededor del átomo dopante. La distancia C-P es de 1.78 Å y es estrechamente cercana a la distancia reportada para moléculas orgánicas como fosfinas, metil fosfinas, di-metil fosfinas y trimetil fosfinas, cuyas distancias de enlace C-P oscilan entre 1.85-1.86 Å [117]. En esta figura también puede ser observada una deformación en la circunferencia del NTC, por lo cual, cambia la excentricidad de un valor inicial de 0 a 0.28 formando una elipse. Este efecto es ocasionado por la introducción del átomo dopante a la red, ya que el tamaño del átomo de C y el radio del átomo de P son diferentes. El radio del átomo dopante es mayor 0.31 Å mas que el átomo de C, por lo tanto al ser introducido en la red de C, el sistema debe relajarse y una de las maneras en que lo hace es desplazando a la impureza fuera de la red y provocando una deformación local en el sistema.

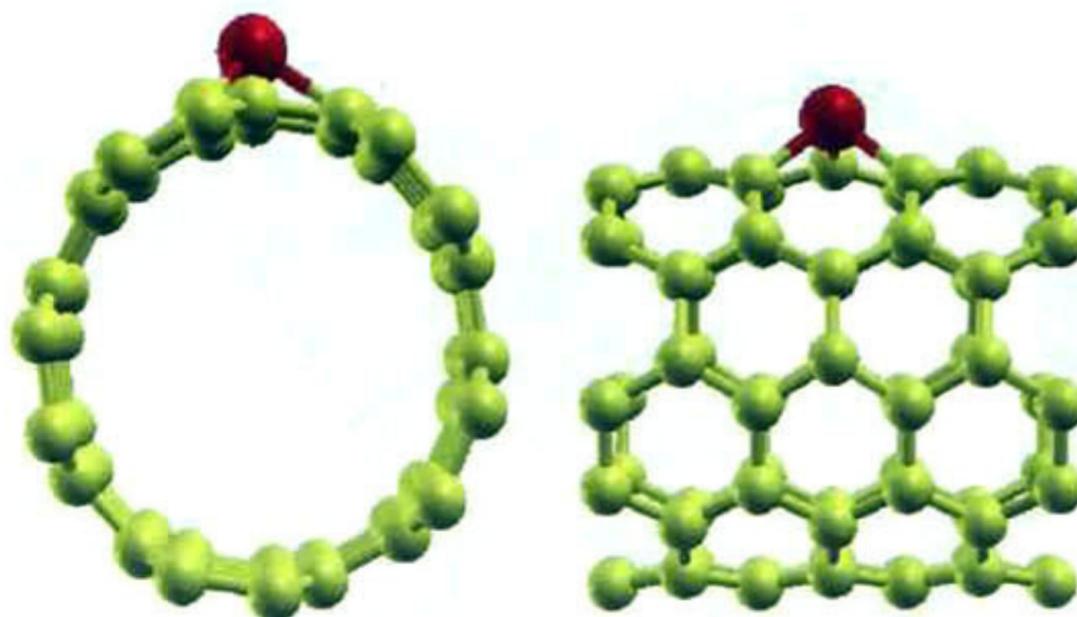


Figura 5.18 Estructura de mínima energía para un NTC tipo silla (5,5) dopado con un átomo de P. Vista frontal y vista lateral.

Dentro de los cambios estructurales también existe una disminución en los ángulos de enlace C-P-C, estos cambian de 119° a 95.93° aproximadamente (ver figura 5.19), este valor es cercano al ángulo típico de una hibridación sp^3 en el P que corresponde a 96.54° [32]. En este caso el P está actuando con coordinación 4, y de esta manera se está enlazando a 3 átomos de C.

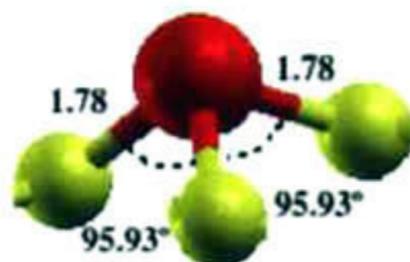


Figura 5.19 Ángulos de enlace C-P-C y distancias de enlace C-P para un NTC tipo silla (5,5).

En la figura 5.20 es mostrada la estructura de mínima energía para un NTC tipo silla (5,5) dopado con un átomo de Al. En este caso de dopaje, el átomo de Al sale de la red del NT una distancia de 0.866 \AA deformando localmente la estructura del C. El diámetro de la circunferencia inicial sufre una desviación cambiando la excentricidad del tubo de un valor de 0 a 0.29; generándose una elipse con un semieje mayor de 6.97 \AA y un semieje menor de 6.66 \AA . Los enlaces C-C alrededor del átomo dopante también sufren una modificación ocasionada por la introducción de la impureza al sistema; la longitud inicial de los enlaces C-C corresponde a 1.42 \AA , y una vez relajado el sistema dopado las distancias C-C en las vecindades del átomo dopante varían de 1.44 a 1.46 \AA . Mientras que, la distancia de enlace C-Al tiene un valor aproximado de 1.85 - 1.91 \AA , dicha distancia es muy cercana a la reportada por Wang [27] en su trabajo teórico sobre dopaje en sistemas de C con Al y que tiene un valor entre 1.88 - 1.90 \AA , y a la distancia C-Al de moléculas orgánicas como la trimetil aluminio que corresponde a 1.957 \AA [117].

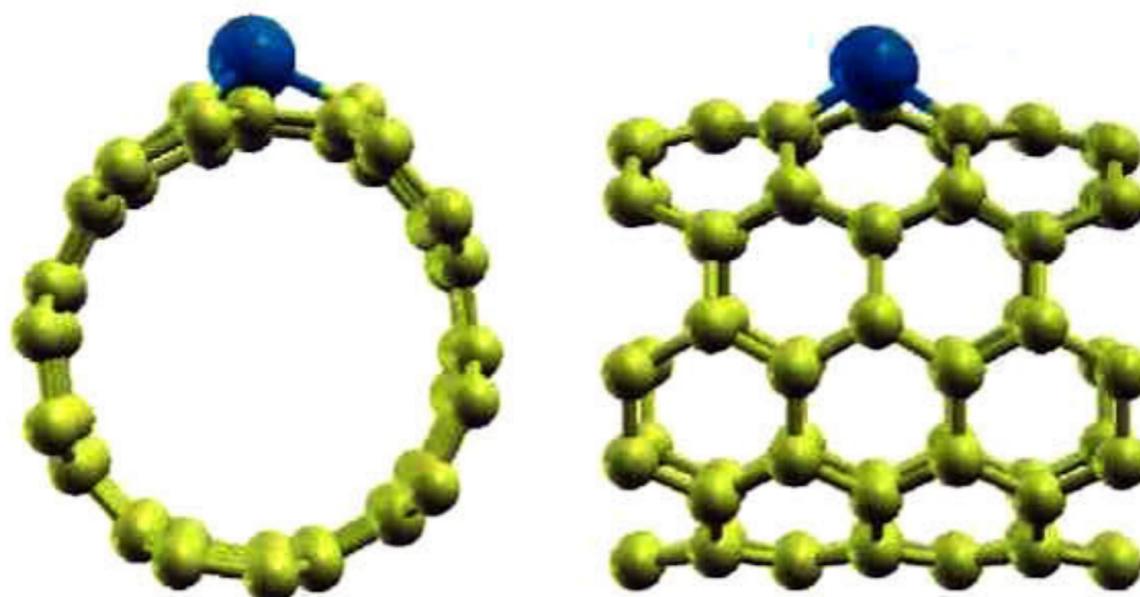


Figura 5.20 Estructura de mínima energía para un NTC tipo silla (5,5) dopado con un átomo de Al. Vista frontal y vista lateral.

Otro de los cambios estructurales importantes es la modificación en los ángulos de enlace. En la figura 5.21 puede observarse que los ángulos de enlace C-Al-C varían de 120° (distancia entre ángulos de enlace para la molécula orgánica trimetil aluminio) a 103.51° , mientras que la distancia entre C-Al oscila entre 1.85 y 1.91 Å, variando de 0.04-0.1 Å respecto a la distancia reportada para moléculas como la trimetil aluminio.

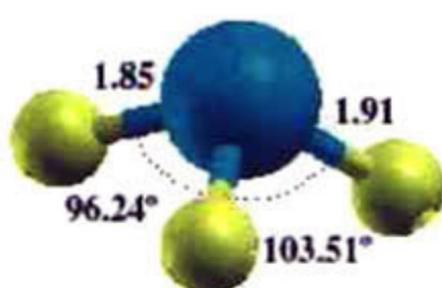


Figura 5.21 Ángulos de enlace C-Al-C y distancias de enlace C-Al para un NTC tipo silla (5,5).

En la figura 5.22 puede ser observada la estructura de mínima energía para el dopaje de un NTC tipo silla (5,5). El dopaje con K provoca una deformación mayor que en el caso de dopaje con P y con Al, esto es atribuido a la gran diferencia en radios atómicos entre el C y

el K (1.76 Å). Después de la relajación del sistema dopado, el átomo de K es desplazado una distancia de 2.3 Å fuera de la red del NT, mayor que en los casos anteriores. El diámetro de la circunferencia inicial varía de 6.84 Å, a 6.52 y 7.12 Å formando una elipse con una excentricidad de 0.4. La distancia de enlace C-K obtenida corresponde a 2.94 Å y 2.73 Å. En el caso de los enlaces C-C, éstos sufren una modificación en la distancia de enlace debido a que el átomo de K es desplazado de la red del NT en gran medida. La longitud de enlace C-C después de la relajación del sistema dopado es de 1.43-1.53 Å alrededor del átomo dopante.

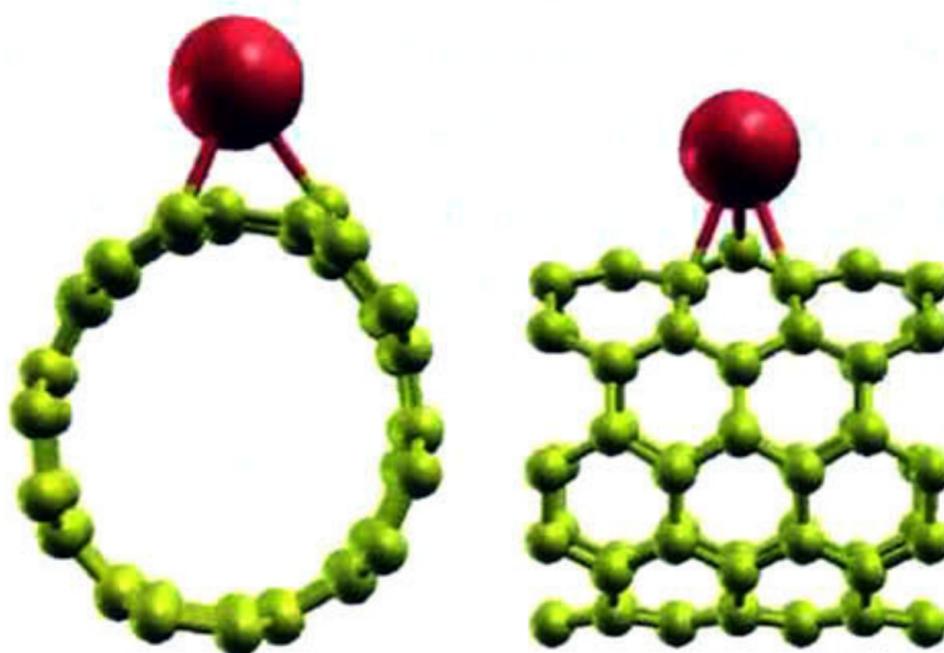


Figura 5.22 Estructura de mínima energía para un NTC tipo silla (5,5) dopado con un átomo de K. Vista frontal y vista lateral.

Los ángulos de enlace C-K-C obtenidos para este sistema dopado son de 40.44° y 59.1° como se muestra en la figura 5.23. En este caso el K está actuando con coordinación 4, y de esta manera se está enlazando a 3 átomos de C.

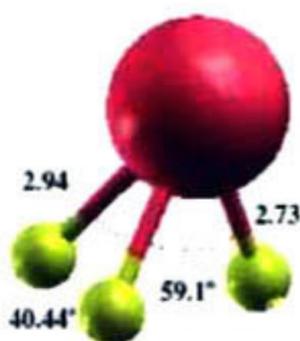


Figura 5.23 Ángulos de enlace C-K-C y distancias de enlace C-K para un NTC tipo silla (5,5).

Los cambios estructurales para los 3 sistemas dopados están resumidos en la tabla 5.7. Como puede ser observado en esta tabla, la menor energía de formación corresponde al dopaje con P, por lo cual es el sistema que experimentalmente tiene mayor posibilidad de ser obtenido. La energía de formación que se presenta en esta tabla, fue obtenida de acuerdo a la descripción dada en el capítulo de la metodología. Sin embargo, cabe hacer mención que esta energía es la necesaria para poner un átomo de P o de cualquiera de los elementos dopantes en el sistema de C. La energía de formación para el dopaje con P es de 1.008 eV mientras que para el Al es de 1.571 eV, éstos dos sistemas presentan mayor posibilidad de ser obtenidos ya que, la energía de formación para el dopaje con K es de 5.007 eV. La deformación estructural para el dopaje con P y con Al es muy similar, los cambios en la estructura no son tan notables como con el K, esto es atribuido a la gran diferencia entre radios (véase tabla 5.8). El cambio en excentricidad y el desplazamiento del átomo dopante fuera de la red del NT es muy cercano en ambos casos, mientras que para el K la deformación local es mayor.

Tabla 5.7 Propiedades estructurales y energía de formación para NTC tipo silla (5,5) dopados con P, Al y K.

Elemento dopante	Energía de formación (eV)	Cambio de excentricidad una vez dopado el sistema	Cambio en la longitud inicial de enlace C-C (1.42 Å)	Desplazamiento del átomo dopante fuera de la red de NT (Å)
Fósforo	1.008	0.28	1.41-1.45	0.864
Aluminio	1.571	0.29	1.44-1.46	0.866
Potasio	5.007	0.40	1.43-1.53	2.3

Tabla 5.8 Radios atómicos, electronegatividades y del C y de los elementos dopantes.

C y elementos dopantes	Radio atómico (Å)	Electronegatividad en la escala de Pauling
Carbono	0.67	2.55
Fósforo	0.98	2.19
Aluminio	1.18	1.61
Potasio	2.43	0.82

V.1b.1-2 Propiedades electrónicas de NTC tipo silla (5,5).

Una de las propiedades más importantes a ser estudiadas en NTC funcionalizados, son las propiedades electrónicas. Debido a la facilidad con la cual pueden ser modificadas estas propiedades, es de gran interés su estudio. Éstas dependen tanto del diámetro del NT como de la quiralidad que presentan, de acuerdo a esto, el comportamiento de los NT puede ser semiconductor, y en algunos casos pueden llegar a presentar superconductividad. Por ejemplo los NT tipo silla y los NT tipo zigzag, tienen acomodados los hexágonos de las partes extremas, de manera paralela al eje del tubo; lo cual, permite que dos terceras partes del tubo sean conductoras y el resto sea semiconductor. Por el contrario, los nanotubos que presentan cierto ángulo de torsión tienen una distribución de los hexágonos de manera lateral respecto al eje del tubo (dependiendo del ángulo de torsión). Por lo tanto, este tipo de acomodamiento dificulta el paso de electrones a las bandas de conducción.

Dentro de este trabajo, se llevó a cabo la caracterización electrónica de los NTC dopados, ya que se esperan cambios respecto a los NT sin dopaje, sobre todo en la distribución de electrones alrededor de los elementos dopantes. Una de las herramientas que nos ayudan a conocer el comportamiento electrónico de estos materiales una vez dopados es la función de localización electrónica (ELF, por sus siglas en inglés).

En la figura 5.24 puede ser observada dicha función en la cual es mostrado el carácter del enlace en un NT sin dopaje y en un NT dopado, además de la localización de los electrones

en el sistema. La figura 5.24a muestra que el valor de localización electrónica es mayor entre C-C (0.9980), por tanto se tiene un enlace de tipo covalente puro ya que los dos átomos de carbono están compartiendo un par electrónico. Una vez dopado el sistema, puede ser observado que los electrones están localizados entre los átomos de C y alrededor del átomo de P (figura 5.24b), por lo cual, el sistema será más reactivo en las zonas donde se localiza el átomo dopante tal como se esperaba. En este caso el carácter del enlace entre el C y el P es covalente puro ya que la diferencia entre las electronegatividades de cada átomo de acuerdo a la escala de Pauling es de 0.36.

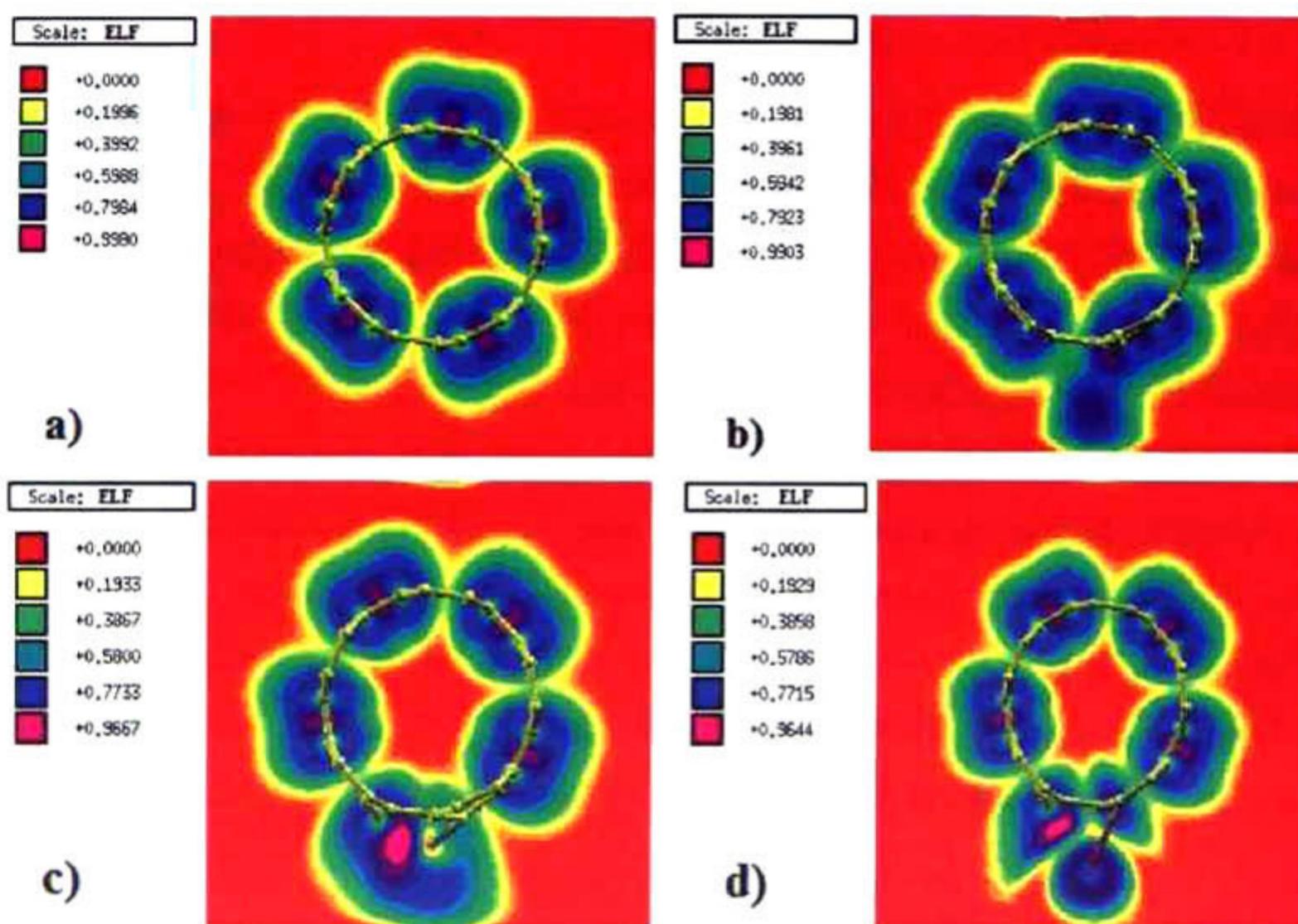


Figura 5.24 Función de localización electrónica para NTC tipo silla (5,5) (a) sin dopaje, (b) dopado con un átomo de P, (c) dopado con un átomo de Al y (c) dopado con un átomo de K.

En el caso de dopaje con un átomo de Al ocurre un comportamiento similar al de dopaje con un átomo de P, la localización de los electrones es a lo largo del enlace C-C y

alrededor del átomo de Al; sin embargo, los electrones son atraídos hacia el átomo de C más próximo al elemento dopante (Al), ya que, existe un enlace covalente polar C-Al y los electrones tienden a ser atraídos hacia el átomo más electronegativo (ver figura 5.24c). La diferencia de electronegatividad en este caso es de 0.94, por ello las cargas están más desplazadas hacia el C más cercano al aluminio dentro de la molécula del NT dopado. En la figura 5.24d es observada la función de localización electrónica para un NTC dopado con K, en este caso la localización de los electrones se da a lo largo del enlace C-C y alrededor del átomo dopante, pero en este caso el carácter del enlace C-K es de tipo iónico. De acuerdo a la escala de Pauling, la diferencia en electronegatividades entre el átomo de C y el átomo de K es de 1.75, por esta razón ocurre una transferencia de electrones, generándose este tipo de enlace.

Otra de las herramientas importantes en este estudio, es la densidad de estados electrónicos (DOS por sus siglas en inglés), la cual nos indica los cambios del sistema, en cuanto a disponibilidad o apetencia de electrones según el elemento dopante que se introduzca a la red del C.

En la figura 5.25, puede ser observado que para el caso del P se genera un incremento en la densidad de estados electrónicos alrededor de la energía de Fermi, modificándose las propiedades electrónicas del NTC sin dopaje. Inicialmente, el sistema presenta una distribución homogénea de los electrones sobre la red del NT o bien una deslocalización de los mismos. Por efecto del dopaje, el sistema incrementa la reactividad alrededor del P y éstas zonas se vuelven susceptibles a ataques nucleofílicos, ya que el P aumenta el número de portadores libres de carga negativa (electrones). La energía a la cual aparecen estos estados electrónicos es de 0.2 eV aproximadamente.

Cuando el sistema es dopado con Al, son generados huecos electrónicos alrededor de la energía de Fermi a diferencia del NT sin dopaje, por lo cual se genera un semiconductor tipo p, en el cual el número de portadores libres de carga positiva (huecos) es mayor. El Al en este caso está actuando como un átomo dopante de tipo “aceptor”, por lo tanto los átomos de C que han perdido un electrón son denominados “huecos” y de ésta manera el

sistema se vuelve más susceptible a ataques de tipo electrofílico, la aparición de los gap de energía se dan a 0.6 eV aproximadamente.

En el caso de dopaje con K, son generados estados electrónicos alrededor de la energía de Fermi generando una localización electrónica alrededor del átomo dopante, por lo tanto los electrones alrededor de la impureza están débilmente acoplados al sistema. Cuando un átomo de C es sustituido por el K, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del C, por lo cual el K está actuando como material donante ya que está cediendo algunos de sus electrones. De esta manera es generado un semiconductor tipo n, y como resultado del dopaje se tiene una abundancia de electrones en el sistema. La energía a la cual aparece este incremento en la densidad de estados es de 0.4 eV.

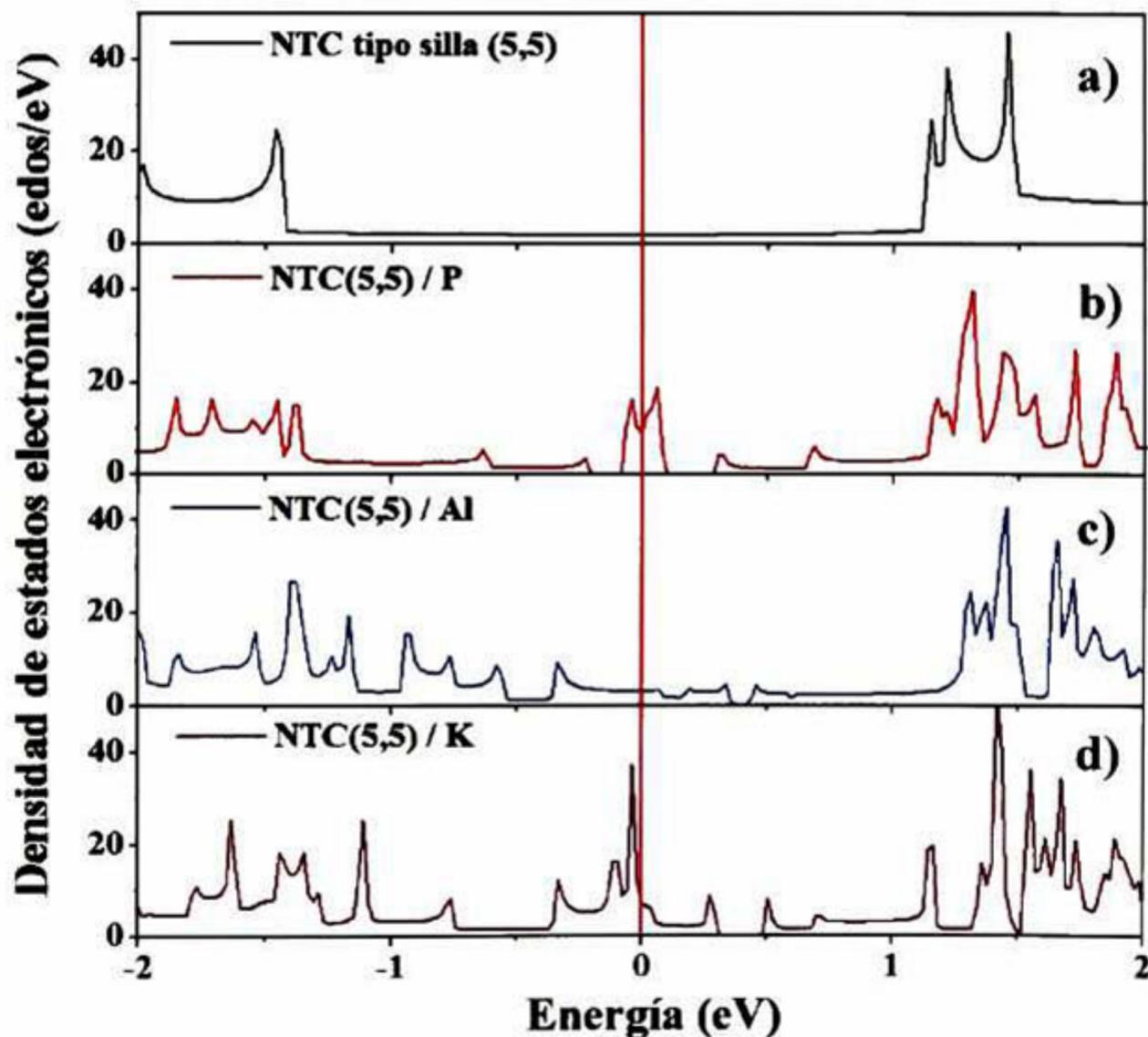


Figura 5.25 Densidad de estados electrónicos para (a) NTC tipo silla (5,5) sin dopaje, (b) dopados con un átomo de P, (c) dopados con un átomo de Al y (d) dopados con un átomo de K.

En la figura 5.26a es mostrada la estructura de bandas para un nanotubo tipo silla (5,5). Esta figura muestra la estructura de bandas típica de un metal. Pero, cuando los NT son dopados con P, se crean estados localizados atribuidos al electrón disponible del fósforo, cuando este forma enlaces con hibridación sp^3 (actúa con coordinación 4 y forma enlaces tipo trigonal piramidal). Los estados localizados y relacionados al electrón extra, aparecen como estados no dispersivos cercanos al nivel de Fermi. La forma que presenta dicha banda es como una línea sobre el nivel de Fermi (indicada por la flecha azul en la figura 5.25b). La introducción del fósforo a la red del NT no contribuye con electrones a la banda de conducción, por lo cual, no se ve afectado el carácter metálico de los NTC. Sin embargo se generan niveles donores alrededor de la energía de Fermi. La generación de esta banda es proyectada en la densidad de estados electrónicos como un pico pronunciado alrededor de la energía de Fermi, tal como se muestra en la figura 5.25b.

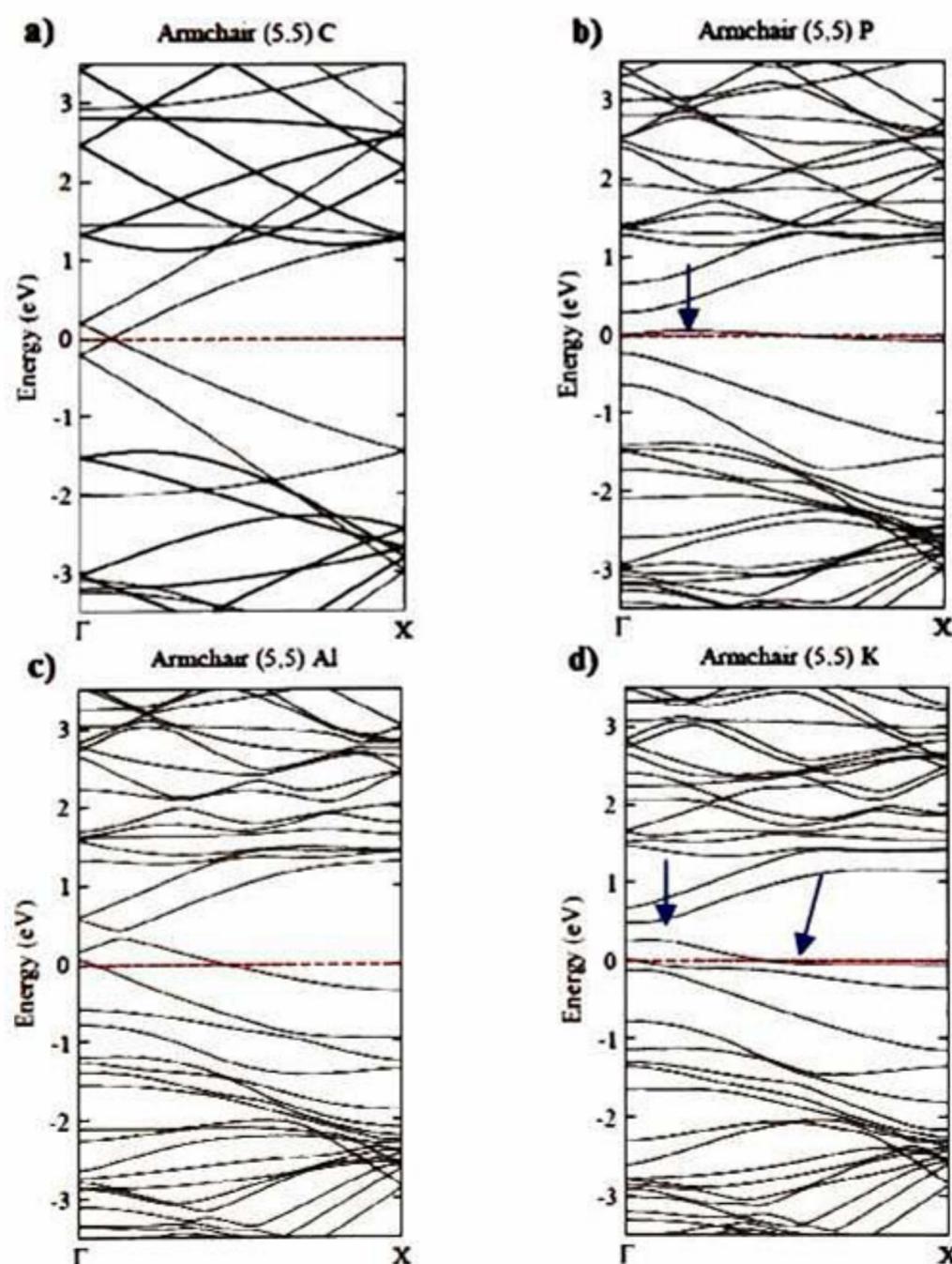


Figura 5.26 Estructura de bandas de un NTC tipo silla (5,5) (a) sin dopaje, (b) dopado con P, (c) dopado con Al y (d) dopado con K.

En la figura 5.26c se muestra la estructura de bandas de un NTC dopado con Al. En este caso, son generados estados localizados en la banda de valencia (indicado por la flecha azul), por lo cual, este elemento al ser introducido a la red de carbono, genera semiconductores tipo p. Esto quiere decir que tendrá un exceso de huecos electrónicos. Experimentalmente estos materiales pueden ser excelentes candidatos para la aplicación en sensores de gas.

Por otra parte, la estructura de bandas en el caso de dopaje con potasio, muestran la aparición de estados alrededor de la energía de Fermi. En este caso se generan estados en la banda de conducción, en este el dopaje es tipo n, ya que se tiene la presencia de un exceso de electrones en el sistema, por lo cual las zonas ricas en electrones serán susceptibles a ataques nucleofílicos.

El dopaje con los diferentes elementos forma estructuras deficientes o ricas en electrones, dependiendo del elemento que se introduzca a la red.

V.1b.2 Dopaje de nanotubos de carbono tipo zigzag (8,0).

V.1b.2-1 Propiedades estructurales.

En la figura 5.27 es mostrada la estructura de un NTC tipo zigzag (8,0) sin dopaje, en la cual puede observarse un tubo perfecto con excentricidad 0 y una distancia inicial entre C-C de 1.42 Å, y un diámetro antes del dopaje de 6.375 Å.

Cuando el sistema es dopado, toman lugar cambios estructurales tales como distancias C-C alrededor de los átomos dopantes, cambios en la curvatura del NT y cambios en los ángulos de enlace C-X-C, donde X es el elemento dopante.

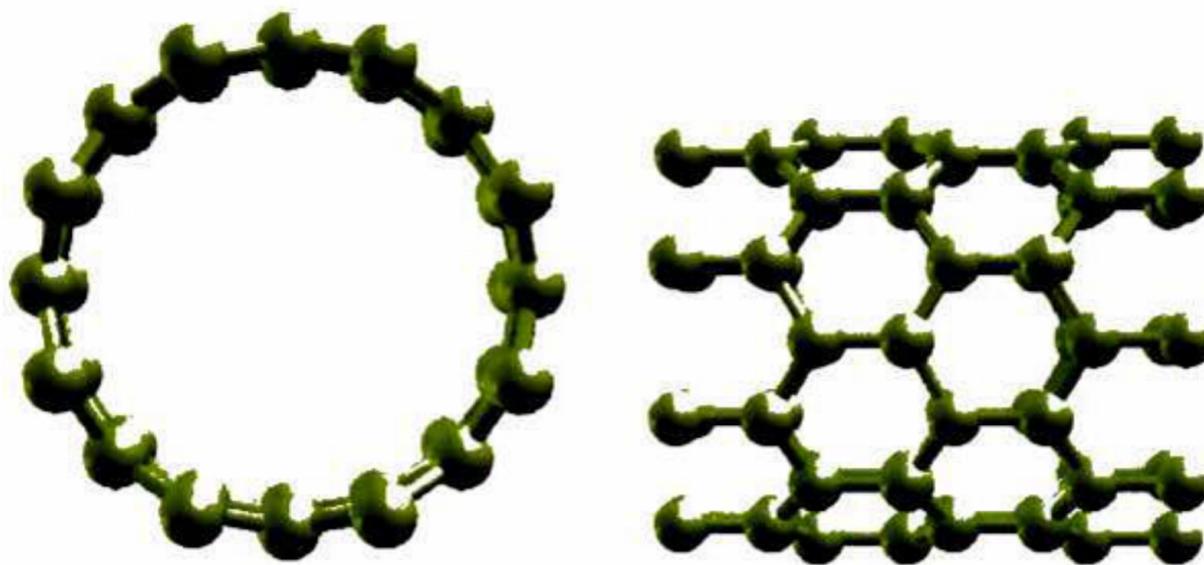


Figura 5.27 Estructura de mínima energía para un nanotubo tipo zigzag (8,0), vista frontal y vista lateral.

En la figura 5.28 es mostrada la estructura de mínima energía para el sistema de C dopado con un átomo de P. Como puede observarse, la estructura del NT tipo zigzag (8,0) sufre una deformación local una vez que la impureza entra en la red. El átomo dopante se desplaza 0.83 Å fuera de la red del NT y la distancia inicial entre C-C varía de 1.42 Å a distancias entre 1.35-1.45 Å. Estas distancias corresponden a las distancias entre los enlaces C-C que se encuentran localizados alrededor del átomo dopante.

La distancia C-P de teórica obtenida es de 1.80 Å y es estrechamente cercana a la distancia experimental reportada para moléculas orgánicas como la mostrada en la tabla 5.3. La diferencia entre la distancia experimental y la teórica corresponde a 0.6 Å. En esta figura también puede ser observada una deformación en la circunferencia del NTC, por lo cual, cambia la excentricidad de un valor inicial de 0 a 0.3 formando una elipse con un semieje menor de 6.20 Å y un semieje mayor de 6.55 Å. Este efecto puede ser atribuido a la introducción del átomo dopante a la red, ya que el tamaño entre el C y el P son diferentes. Por lo tanto, al ser introducido en la red de C, el sistema debe relajarse desplazando a la impureza fuera de la red y provocando una deformación local en el sistema.

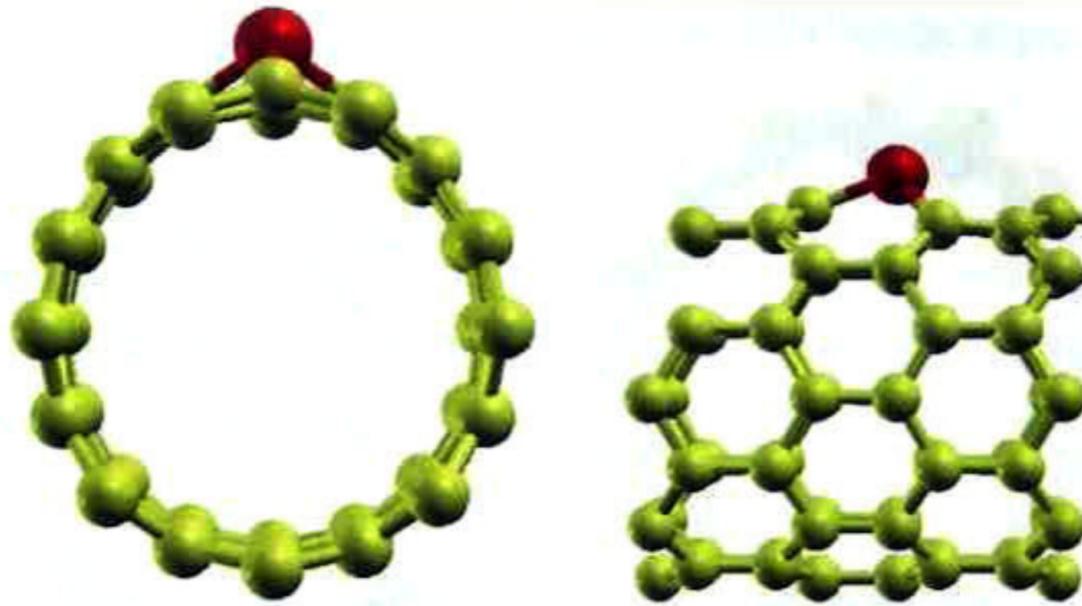


Figura 5.28 Estructura de mínima energía para un NT tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de P (vista frontal y vista lateral).

En la figura 5.29 son observados los ángulos de enlace C-P-C para este tipo de dopaje. Los ángulos de enlace obtenidos del cálculo para este sistema son de 100.39° y la distancia de enlace corresponde a 1.80 \AA , la cual es muy cercana a las distancias entre C-P reportadas para moléculas como fosfinas, metil, dimetil y trimetil fosfinas [117], que corresponde a 1.85 \AA . El ángulo típico para una hibridación sp^3 en el P es de 96.54° , por lo cual existe una disminución en el ángulo de enlace en el caso de un NT tipo silla (5,5) de 0.61° mientras que en el NT tipo zigzag (8,0) el ángulo de enlace aumenta 3.85° , debido a esto el desplazamiento del átomo dopante en este caso es menor, obteniéndose una deformación local mas pequeña para motivos de comparación.

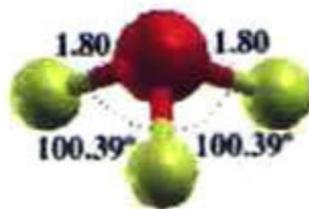


Figura 5.29 Ángulos de enlace C-P-C y distancias de enlace C-P, para un NTC tipo zigzag (8,0).

En la figura 5.30 es mostrada la estructura de mínima energía para un NTC tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de Al. En este caso de dopaje, el átomo de Al sale de la red del NT una distancia de 0.85 Å deformando localmente la estructura del NTC. El diámetro de la circunferencia inicial sufre una desviación cambiando la excentricidad del tubo de un valor de 0 a 0.31; generándose una elipse con un semieje menor de 6.32 Å y un semieje mayor de 6.65 Å. Los enlaces C-C alrededor del átomo dopante también sufren una modificación ocasionada por la introducción de la impureza al sistema; la longitud inicial de los enlaces C-C corresponde a 1.42 Å, y una vez relajado el sistema dopado las distancias C-C en las vecindades del átomo dopante varían de 1.35 a 1.45 Å. Mientras que, la distancia de enlace C-Al tiene un valor aproximado de 1.89 Å, valor cercano al reportado para moléculas orgánicas como trimetil aluminio (CH₃)₃Al que corresponde a 1.95 Å [117] (ver figura 5.31).

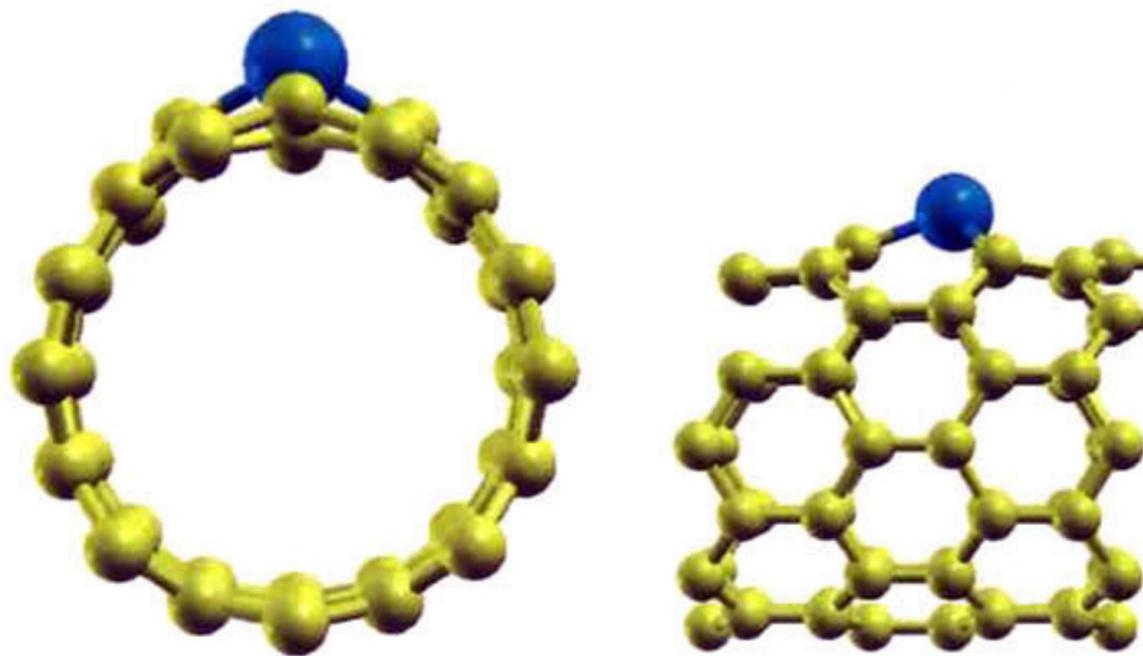


Figura 5.30 Estructura de mínima energía para un NT tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de Al (vista frontal y vista lateral).

En la figura 5.31 se observan los ángulos de enlace C-Al-C para el dopaje con un átomo de Al. Los ángulos de enlace varían de 120°, que es el ángulo de enlace típico C-Al-C

reportado para moléculas orgánicas como el trimetil aluminio, a 101.7° , ángulo obtenido del cálculo teórico después de que el sistema es relajado hasta su mínima energía.

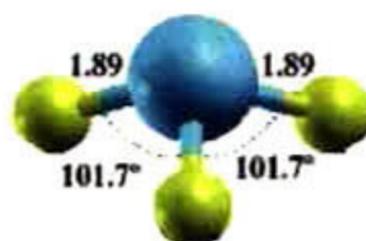


Figura 5.31 Ángulos de enlace C-Al-C y distancias de enlace C-Al, para un NTC tipo zigzag (8,0).

En la figura 5.32 puede ser observada la estructura de mínima energía para el dopaje de un NTC tipo zigzag (8,0). El dopaje con K provoca una deformación local mayor que en el caso de dopaje con P y con Al, esto es atribuido a la gran diferencia en radios atómicos entre el C y el K (ver tabla 5.8). Después de la relajación del sistema dopado, el átomo de K es desplazado una distancia de 2.1 \AA fuera de la red del NT, mayor que en los casos anteriores. El diámetro de la circunferencia inicial varía de 6.375 \AA , a 6.22 y 6.51 \AA determinando de esta manera el semieje menor y mayor de una elipse respectivamente, por lo cual la excentricidad varía de un valor inicial de 0 a 0.3. La distancia de enlace C-K obtenida teóricamente tiene un valor de 2.76 \AA . En el caso de los enlaces C-C, éstos sufren una modificación en la distancia de enlace debido a que el átomo de K es desplazado de la red del NT en gran medida. La longitud de enlace C-C después de la relajación del sistema dopado es de 1.40 - 1.46 \AA alrededor del átomo dopante.

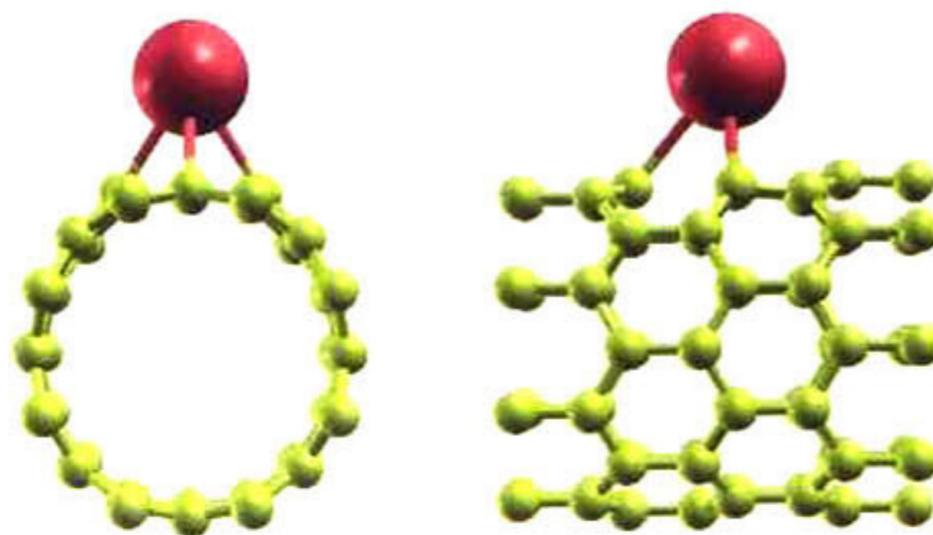


Figura 5.32 Estructura de mínima energía para un NT tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de K (vista frontal y vista lateral).

Los ángulos de enlace C-K-C obtenidos para este sistema dopado son de 51.65° . En este caso el K está actuando con coordinación 4, y por esta razón se está enlazando a 3 átomos de C.

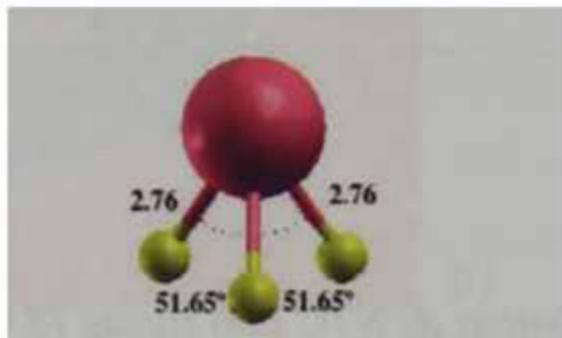


Figura 5.33 Ángulos de enlace C-K-C y distancias de enlace C-K, para un NTC tipo zigzag (8,0).

Los cambios estructurales para un NTC tipo zigzag (8,0) dopados con los diferentes elementos dopantes están resumidos en la tabla 5.9. Como puede ser observado en esta tabla, la menor energía de formación corresponde al dopaje con P, comparado con el valor para un NTC tipo silla (5,5), este valor es menor, por lo cual este tipo de dopaje tiene mayor posibilidad de ser obtenido para un NT tipo zigzag (8,0). La energía de formación para el dopaje con P es de 0.889 eV mientras que para el Al es de 1.647 eV, cuyo valor es mas grande que en el caso de un NTC tipo silla, por lo tanto la posibilidad de dopaje con Al es menor en el sistema zigzag. En el caso del K la energía de formación es mayor que en el caso de dopaje con P y con Al, teniendo una diferencia en energías de 4.318 eV respecto a la energía de formación del P. A manera de comparación, el cambio en excentricidad en los 3 casos de dopaje es muy similar, mientras que el desplazamiento del átomo dopante fuera de la red del NT es muy cercano en el caso del P y del Al, mientras que para el K la deformación local es mayor.

Tabla 5.9 Propiedades estructurales y energía de formación para NTC tipo zigzag (8,5) dopados con P, Al y K.

Elemento dopante	Energía de formación (eV)	Cambio de excentricidad una vez dopado el sistema	Cambio en la longitud inicial de enlace C-C (1.42 Å)	Desplazamiento del átomo dopante fuera de la red de NT (Å)
Fósforo	0.889	0.30	1.35-1.45	0.83
Aluminio	1.647	0.31	1.35-1.46	0.85
Potasio	5.207	0.30	1.40-1.46	2.10

V.1b.2-2 Propiedades electrónicas de NTC tipo zigzag (8,0).

Debido a la dependencia del diámetro y forma de los NTC, fueron estudiadas las propiedades electrónicas de los mismos para determinar su comportamiento.

El estudio fue realizado sobre NTC dopados y sin dopar, ya que se esperan cambios respecto al dopaje. Uno de los cambios esperados es el cambio en la distribución de los electrones en el sistema. La herramienta que nos ayudan a conocer el comportamiento electrónico de estos materiales una vez dopados es la función de localización electrónica (ELF, por sus siglas en ingles).

En las figuras siguientes puede ser observada dicha función en la cual es mostrado el carácter del enlace en un NT sin dopaje y en un NT dopado, además de la localización de los electrones en el sistema. La figura 5.34a y 5.34b muestran que el carácter del enlace C-C es de tipo covalente puro; ya que de acuerdo a la escala de localización electrónica entre C y C se encuentra la mayor presencia electrónica (0.9430) indicando con esto que los dos átomos de carbono están compartiendo un par electrónico.

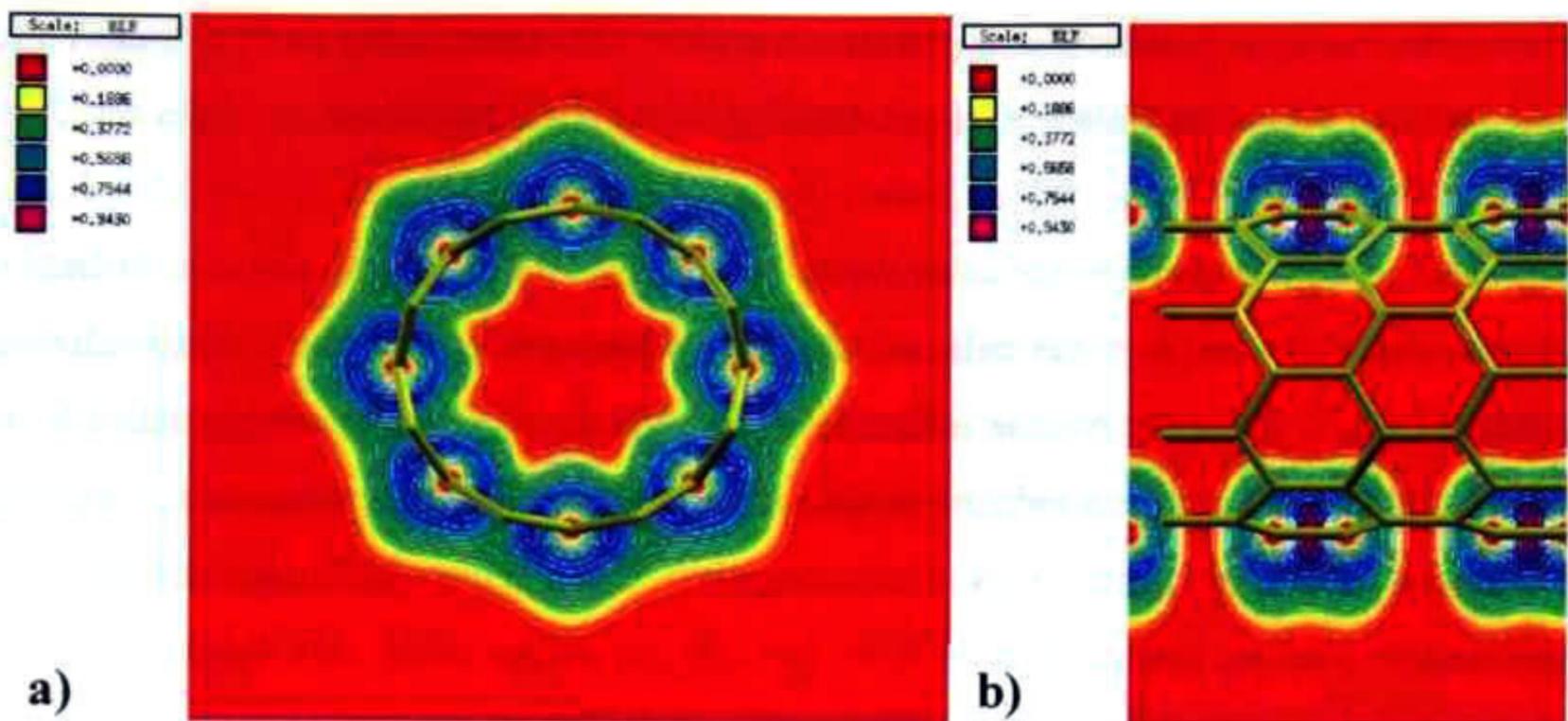


Figura 5.34 Función de localización electrónica para un NT tipo zigzag (8,0) sin dopaje, (a) vista perpendicular al eje del nanotubo y (b) vista lateral.

Una vez dopado el sistema, es observado que los electrones están localizados entre los átomos de C y sobre el átomo de P (figura 5.35), por lo cual, el sistema será más reactivo en las zonas alrededor del átomo dopante y actuará como un elemento donador. En este caso el carácter del enlace entre el C y el P es covalente puro ya que la diferencia entre las electronegatividades del átomo dopante y del carbono de acuerdo a la escala de Pauling es de 0.36.

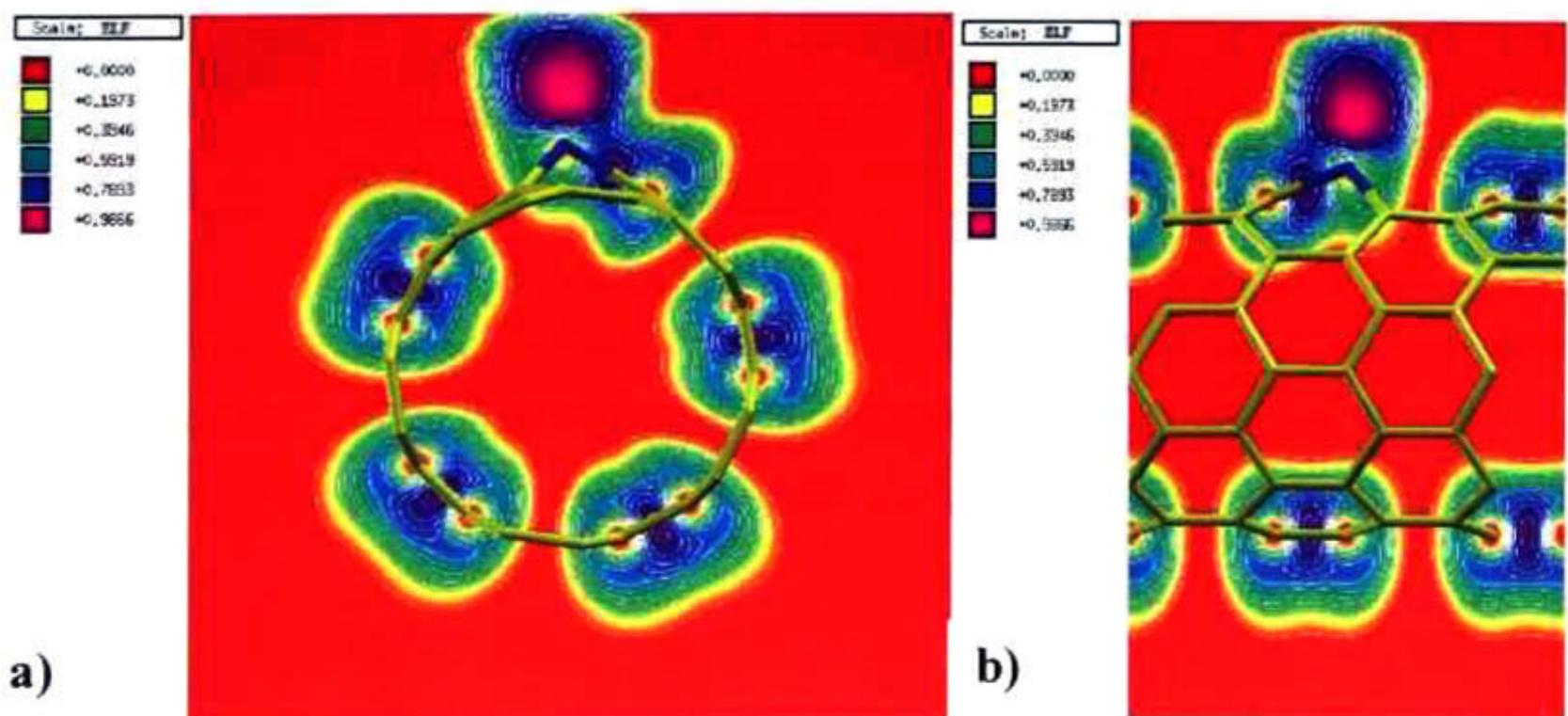


Figura 5.36 Función de localización electrónica para NTC tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de P (a) vista perpendicular al eje del nanotubo y (b) vista lateral.

En el caso de dopaje con un átomo de Al, la localización de los electrones es a lo largo de los enlaces C-C y a lo largo del enlace C-Al; sin embargo, la mayor escala de localización electrónica no se da exactamente a la mitad del enlace sino que es desplazada hacia el átomo de C, ya que existe un enlace covalente de tipo polar C-Al y los electrones tienden a ser atraídos hacia el átomo más electronegativo (ver figura 5.37). La diferencia de electronegatividad en este caso es de 0.94, por ello las cargas están más desplazadas hacia el C más cercano al aluminio dentro de la molécula del NT dopado. El Al en este caso está actuando como un elemento aceptor, por lo cual, la zonas alrededor de él serán susceptibles a ataques de tipo electrofílico.

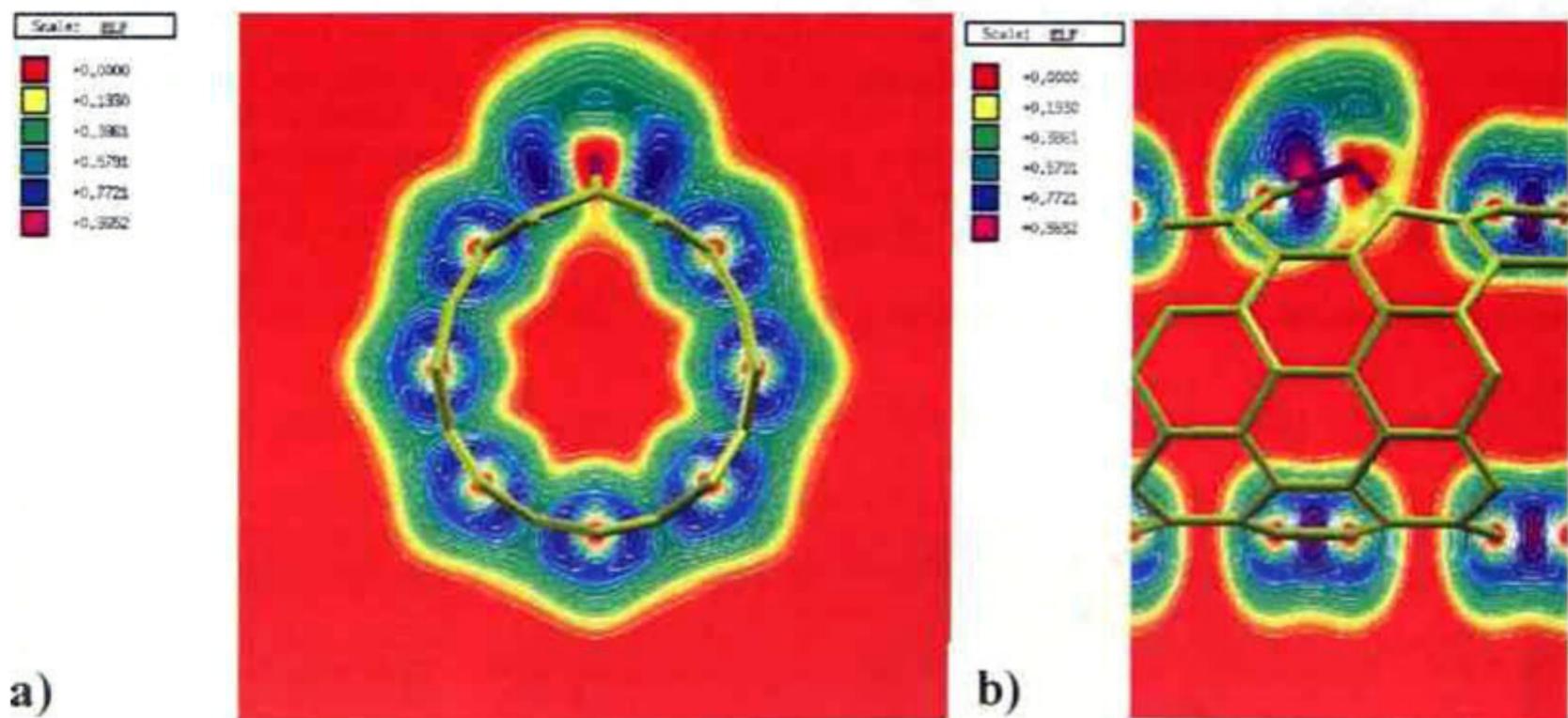


Figura 5.37 Función de localización electrónica para NTC tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de Al (a) vista perpendicular al eje del nanotubo y (b) vista lateral.

En la figura 5.38 es observada la función de localización electrónica para un NTC dopado con K, en este caso la localización de los electrones se da a lo largo de los enlaces C-C y alrededor del átomo dopante, pero en este caso el carácter del enlace C-K es de tipo iónico. De acuerdo a la escala de Pauling, la diferencia en electronegatividades entre el átomo de C y el átomo de K es de 1.75, por esta razón ocurre una transferencia completa de electrones, generándose este tipo de enlace. El enriquecimiento electrónico del sistema una vez dopado es muy evidente, y dependiendo del elemento dopante se pueden generar sistemas ávidos o con exceso de electrones.

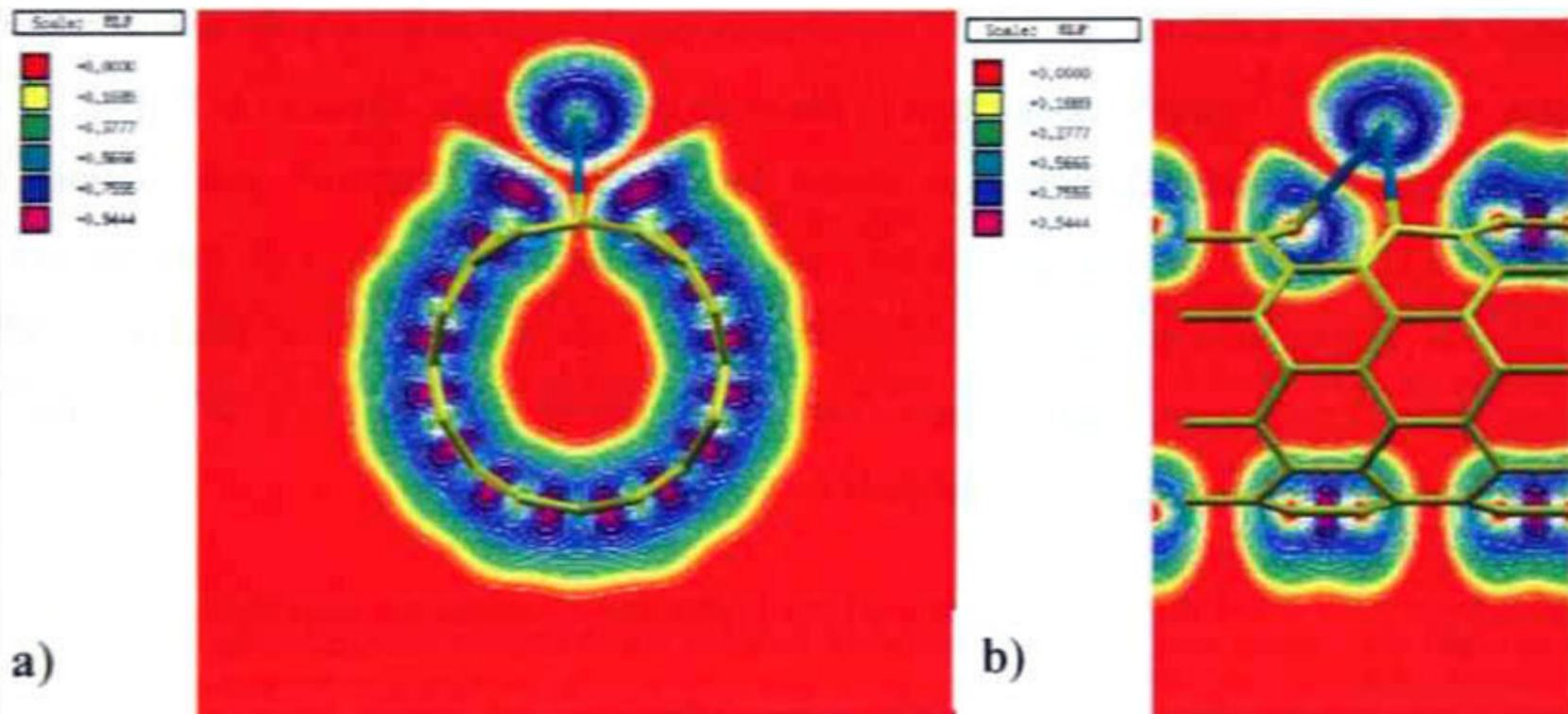


Figura 5.38 Función de localización electrónica para NTC tipo zigzag (8,0) dopado con un átomo de K (a) vista perpendicular al eje del nanotubo y (b) vista lateral.

Otra de las herramientas importantes en el estudio de las propiedades electrónicas, es la densidad de estados electrónicos (DOS por sus siglas en inglés), la cual nos indica los cambios del sistema, en cuanto a disponibilidad o apetencia de electrones según el elemento dopante que se introduzca a la red del C.

En la figura 5.39, se muestra la densidad de estados típica de un nanotubo semiconductor localizándose la banda prohibida aproximadamente a 0.6 eV. Una vez que el NT es dopado, se observa que para el caso del P se forma un nivel donador alrededor de la energía de Fermi, modificándose las propiedades electrónicas del NTC sin dopaje. Por efecto del dopaje, el sistema incrementa la reactividad de forma localizada y las zonas alrededor de la impureza se vuelven susceptibles a ataques nucleofílicos, ya que el P aumenta el número de portadores libres de carga negativa (electrones). La energía a la cual aparecen estos estados electrónicos es de 0.2 eV aproximadamente.

Cuando el sistema es dopado con Al, son generados huecos electrónicos alrededor de la energía de Fermi a diferencia del NT sin dopaje, por lo cual se genera un semiconductor tipo p, en el cual el número de portadores libres de carga positiva (huecos) es mayor. El Al en este caso está actuando como un átomo dopante de tipo “aceptor”, por lo tanto los átomos de C que han perdido un electrón son denominados “huecos” y de ésta manera el sistema se vuelve más susceptible a ataques de tipo electrofílico. Por lo cual, el sistema optara por aceptar electrones. Estos resultados tienen relación con la función de localización electrónica para este tipo de NT.

En el caso de dopaje con K, son generados estados electrónicos alrededor de la energía de Fermi generándose una localización electrónica alrededor del átomo dopante, por lo tanto los electrones alrededor de la impureza están débilmente acoplados al sistema. Cuando un átomo de C es sustituido por el K, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del C, por lo cual el K está actuando como material donante ya que está cediendo algunos de sus electrones. De esta manera es generado un semiconductor tipo n, y como resultado del dopaje se tiene una abundancia de electrones en el sistema.

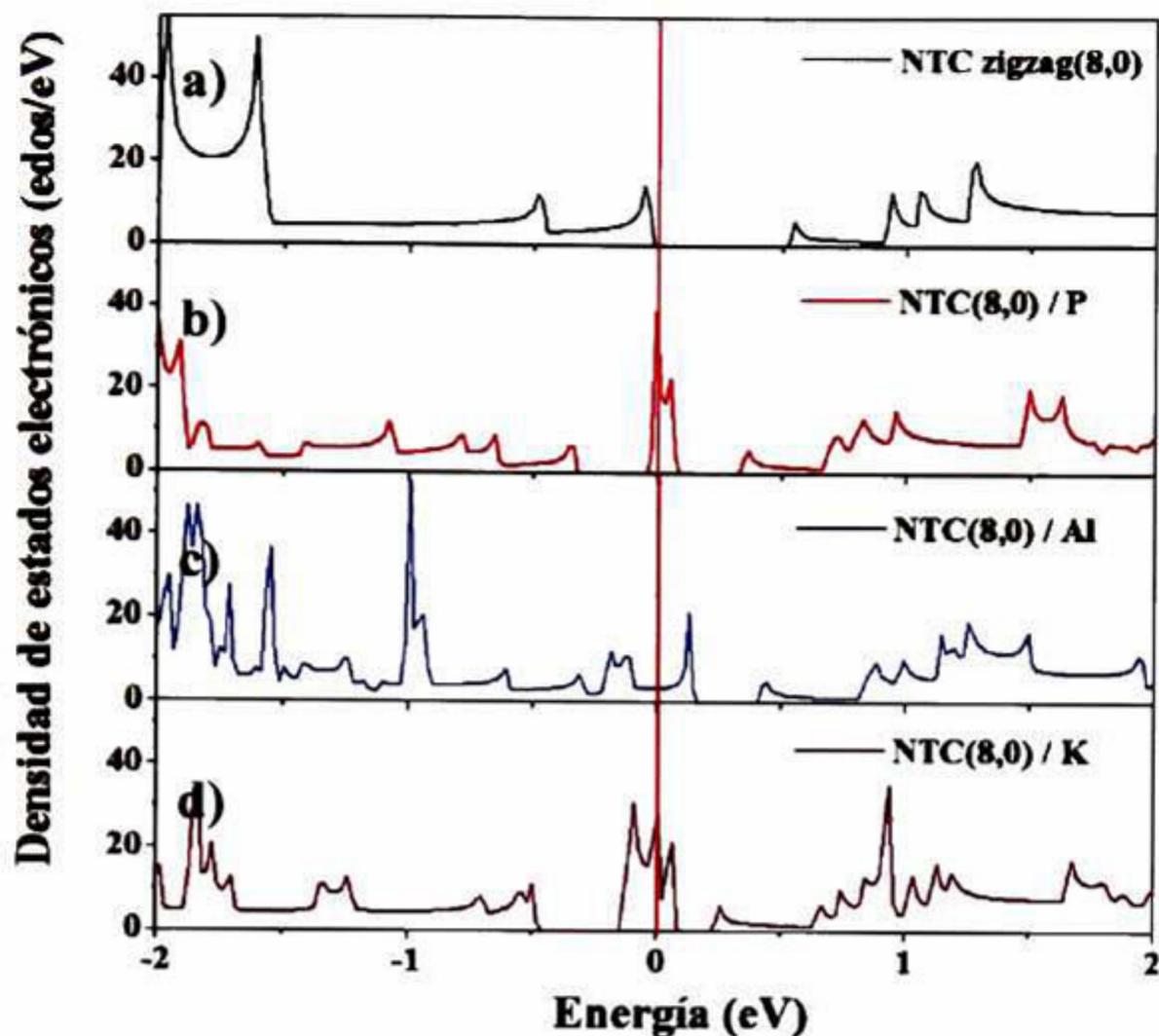


Figura 5.39 Densidad de estados electrónicos para (a) NTC tipo zigzag (8,0) sin dopaje, (b) dopado con un átomo de P, (c) dopado con un átomo de Al y (d) dopado con un átomo de K.

En la figura 5.40a es mostrada la estructura de bandas típica de un NTC tipo zigzag (8,0) con carácter semiconductor, con un gap de energía de 0.7 eV aproximadamente. La introducción del fósforo a la red del NT tipo zigzag (8,0), tampoco contribuye con electrones a la banda de conducción, caso similar al dopaje con P sobre NTC tipo silla (5,5) por lo cual, no se ve afectado el carácter semiconductor de los NTC. Sin embargo se generan niveles donores alrededor de la energía de Fermi. La generación de esta banda es proyectada en la densidad de estados electrónicos como un pico pronunciado alrededor de la energía de Fermi, tal como se muestra en la figura 5.39b.

En el caso del dopaje de un NT tipo zigzag (8,0) con aluminio, aparecen estados localizados en la banda de valencia (indicada por la flecha azul en la figura 5.40c) desviándose el nivel de Fermi. Por lo tanto, el aluminio actuará como un elemento aceptor.

Por consiguiente, los NT generados a través de este tipo de dopaje contendrán una deficiencia de electrones (presencia de huecos), de esta manera, estos sitios serán susceptibles a ataques de tipo electrofílico como fue observado en el estudio de la densidad de estados electrónicos. Para el dopaje de un NTC tipo zigzag (8,0) con K (figura 5.40d), ocurre la aparición de una banda muy cercana al nivel de Fermi, comportamiento similar al observado con P. La generación de estados es de tipo donador, y de acuerdo a estudios anteriores de la estructura electrónica, estos estados localizados se encontrarán alrededor de los átomos dopantes. De acuerdo al tipo de dopante introducido a la red, pueden ser generadas estructuras ricas o deficientes en electrones, de acuerdo a la aplicación que se requiera.

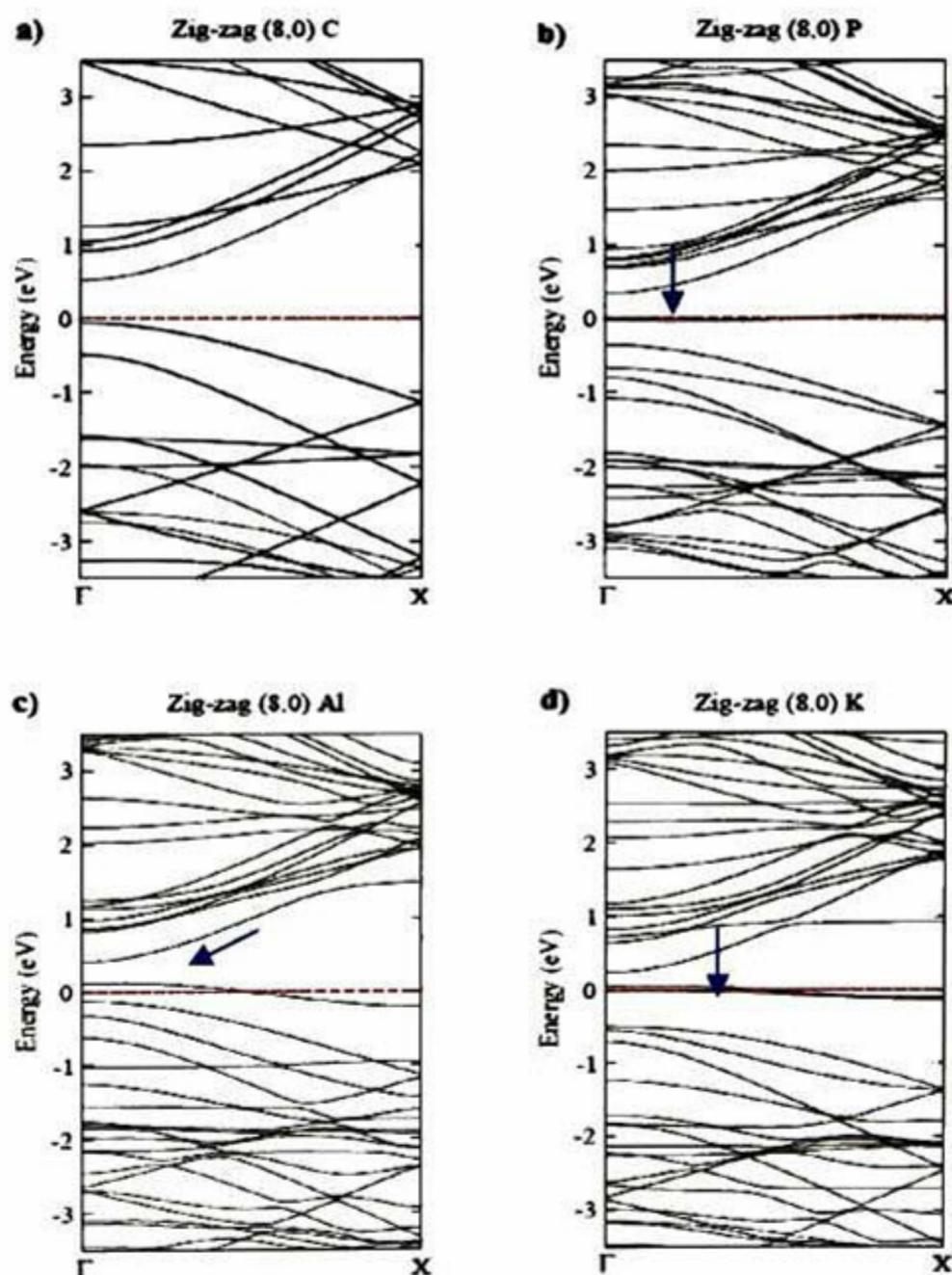


Figura 5.40 Estructura de bandas de un NTC tipo zigzag (8,0) (a) sin dopaje, (b) dopado con P, (c) dopado con Al y (d) dopado con K.

V.2 Resultados etapa experimental

V.2a Proceso de crecimiento de NTC por el método PLICVD.

Una de las primeras propuestas para el crecimiento de los NTC, se basó en el soporte de las partículas catalizadoras mediante el proceso sol-gel, sobre sustratos de cuarzo. Los sustratos utilizados para soportar el catalizador se modificaron superficialmente y se caracterizaron por las técnicas de SEM y perfilometría; mientras que, las muestras de NTC obtenidas por medio de la técnica PLICVD, se caracterizaron por espectroscopía Raman, perfilometría y TEM.

Antes de crecer los nanotubos sobre el sustrato, fue caracterizada la superficie de este por microscopia electrónica de barrido para determinar la morfología del catalizador y la rugosidad de la superficie modificada.

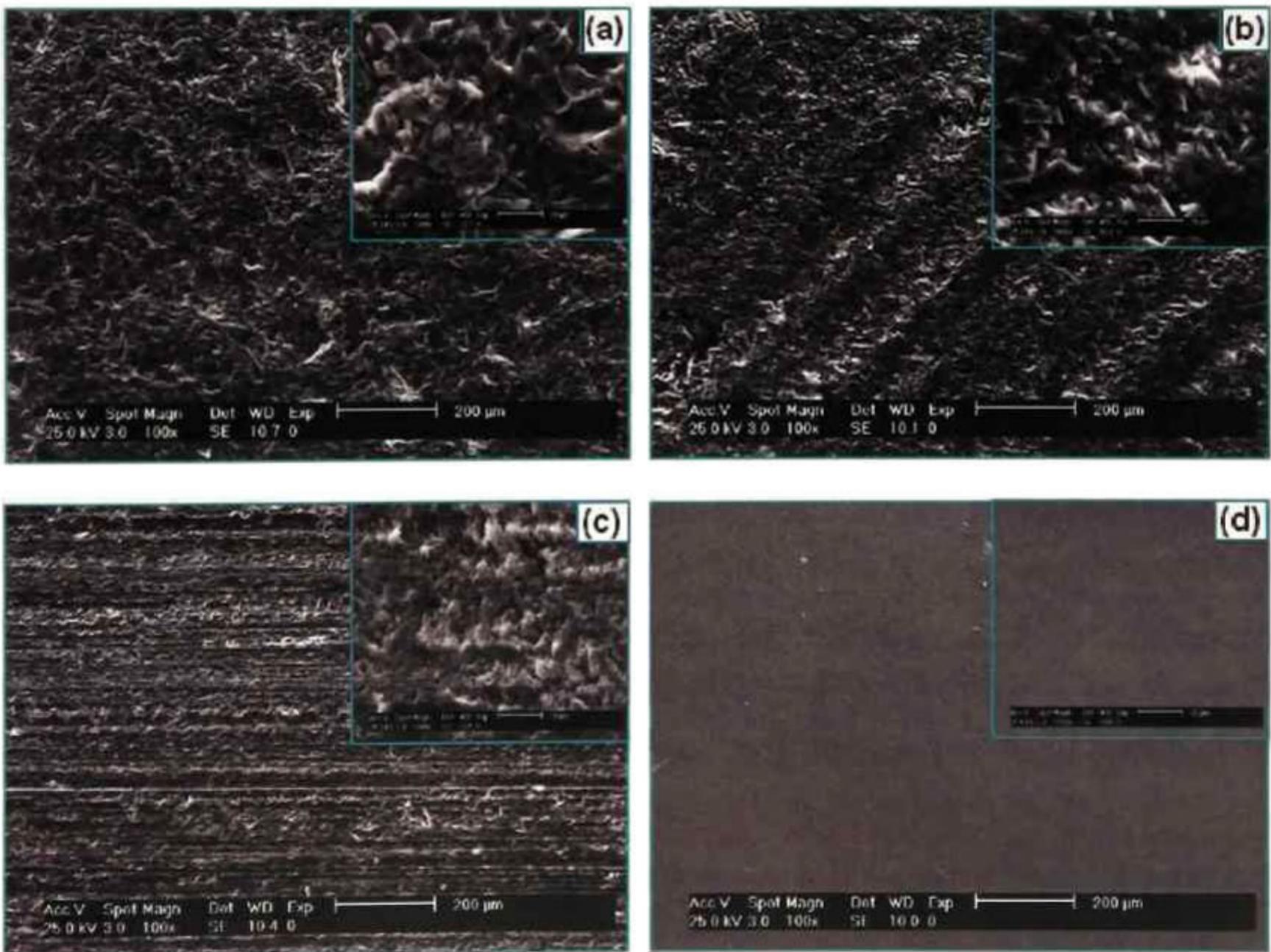


Figura 5.41 Micrografía de la rugosidad generada por diferentes métodos modificadores de superficie. Las micrografías del lado superior izquierdo fueron tomadas a 1000 X para examinar la rugosidad de la muestra. (a) Método de bombardeo con arena (sand-blast), (b) rayado con punta de diamante, (c) rayado con lija de agua número 180 y (d) tratamiento con ácido fluorhídrico.

En la figura 5.41 son mostradas las micrografías para los sustratos modificados de manera superficial. La figura 5.41a muestra una rugosidad aleatoria debido a que el bombardeo del sustrato con arena (sand-blast) no tiene una dirección preferencial, golpea al sustrato y se dispersa en todas direcciones. Aquí, podemos observar que se generan cavidades y aristas sobre el sustrato, estas aristas son formadas principalmente por la fractura del cuarzo en su superficie, sin embargo este bombardeo no es homogéneo. En las cavidades generadas, suponemos que el catalizador es depositado y de esta manera se generan puntos activos o de mayor área superficial donde los nanotubos crecerán. En el caso del rayado con punta de diamante, las líneas generadas son paralelas a lo largo del sustrato y el desgaste de la superficie es similar al generado por el método de bombardeo con arena (sand-blast), pero en este caso podemos seleccionar zonas específicas (ver figura 5.41b). La aplicación de desbaste con lija de agua, generó líneas paralelas como en el caso anterior pero la formación de aristas es menor que en los casos preliminares, esperando con éste resultado una rugosidad menor; pero más homogénea, como se aprecia de la figura (figura 5.41c). La figura 5.41d muestra las micrografías para la modificación de superficie con ácido fluorhídrico, en este caso aparentemente no tenemos rugosidad, se observa una superficie lisa. Por esta técnica se obtuvo de manera visual una aproximación de la rugosidad generada y aparentemente la mayor fue la formada por el método de bombardeo con arena (sand-blast).

Para corroborar los resultados sobre rugosidad obtenidos por microscopia electrónica de barrido, los sustratos fueron caracterizados con un perfilómetro DekTak II como fue descrito en la metodología.

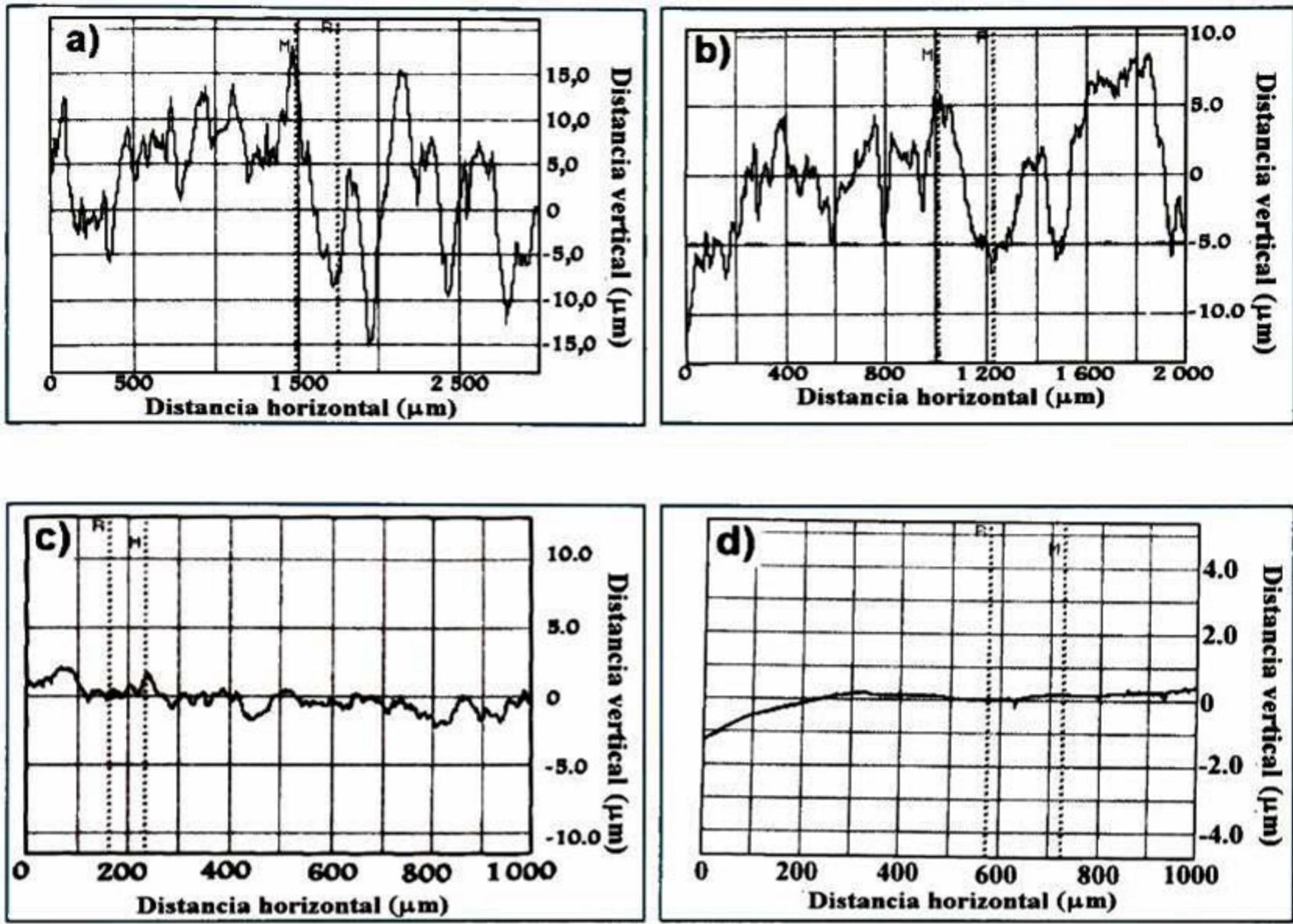


Figura 5.42 Perfiles de rugosidad obtenidos mediante un perfilómetro DekTak II. Rugosidad del sustrato modificado por el método de: (a) bombardeo con arena (sand-blast), (b) rayado con punta de diamante, (c) rayado con lija de agua y (d) ataque con ácido fluorhídrico.

En la figura 5.42 se pueden observar los perfiles de rugosidad para los sustratos modificados superficialmente por diferentes métodos. El perfil de la figura 5.42a arroja una rugosidad promedio de $13.12 \mu\text{m}$ en una longitud de $3 \mu\text{m}$ para el método de bombardeo con arena (sand-blast). La rugosidad del sustrato modificado por el método de rayado con punta de diamante fue de $4.05 \mu\text{m}$, mientras que para el método de desbaste con lija fue de $1.15 \mu\text{m}$. Por otra parte, al aplicar el método de ataque con ácido fluorhídrico se generó una

rugosidad promedio de 18 nm, por esta razón en la micrografía 5.41d se observa una superficie lisa. Las rugosidades mostradas en las micrografías del MEB concuerdan perfectamente con los resultados obtenidos por el perfilómetro; siendo la mayor rugosidad, la generada por el método de bombardeo con arena (sand-blast), por esta razón las aristas son más pronunciadas.

Los nanotubos crecidos sobre los diferentes sustratos se caracterizaron mediante dos técnicas principales que son Espectroscopía Raman y Microscopia electrónica de transmisión.

V.2a.1 Espectroscopía Raman

El crecimiento de NTC mediante el proceso PLICVD se realizó sobre sustratos de cuarzo, depositando el catalizador por el proceso sol-gel, ya descrito en el capítulo de la metodología.

En esta sección son mostrados los mejores resultados obtenidos por este proceso (PLICVD), sin embargo, se realizaron pruebas preliminares en las cuales se probaron diferentes concentraciones del catalizador para crecer los NTC (véase tabla 5.10)

Tabla 5.10 Concentraciones y tiempos de reacción utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono a partir del método PLICVD cuando se utiliza acetona como precursor.

Concentración del catalizador	Tiempo de reacción (min)
0.2M	90
0.3M	90
0.5M	110
1M	110

La figura 5.43 muestra que para una mayor concentración del catalizador la calidad de los NTC es mejor. En el caso de concentraciones 0.5 y 1M la relación entre las bandas D y G es de 0.586 y 0.637 respectivamente, mientras que para las concentraciones 0.3 y 0.2 M los valores son de 0.759 y 1.09. La baja calidad reflejada en valores por arriba de 0.45 es atribuida al depósito de carbón amorfo en las paredes y a la cantidad de defectos presentes. De lo que puede concluirse que a un mayor tiempo de reacción se favorece la formación de las paredes del nanotubo y por tanto, esto se refleja en una mejor calidad de los mismos, permitiendo la disminución de defectos e impurezas.

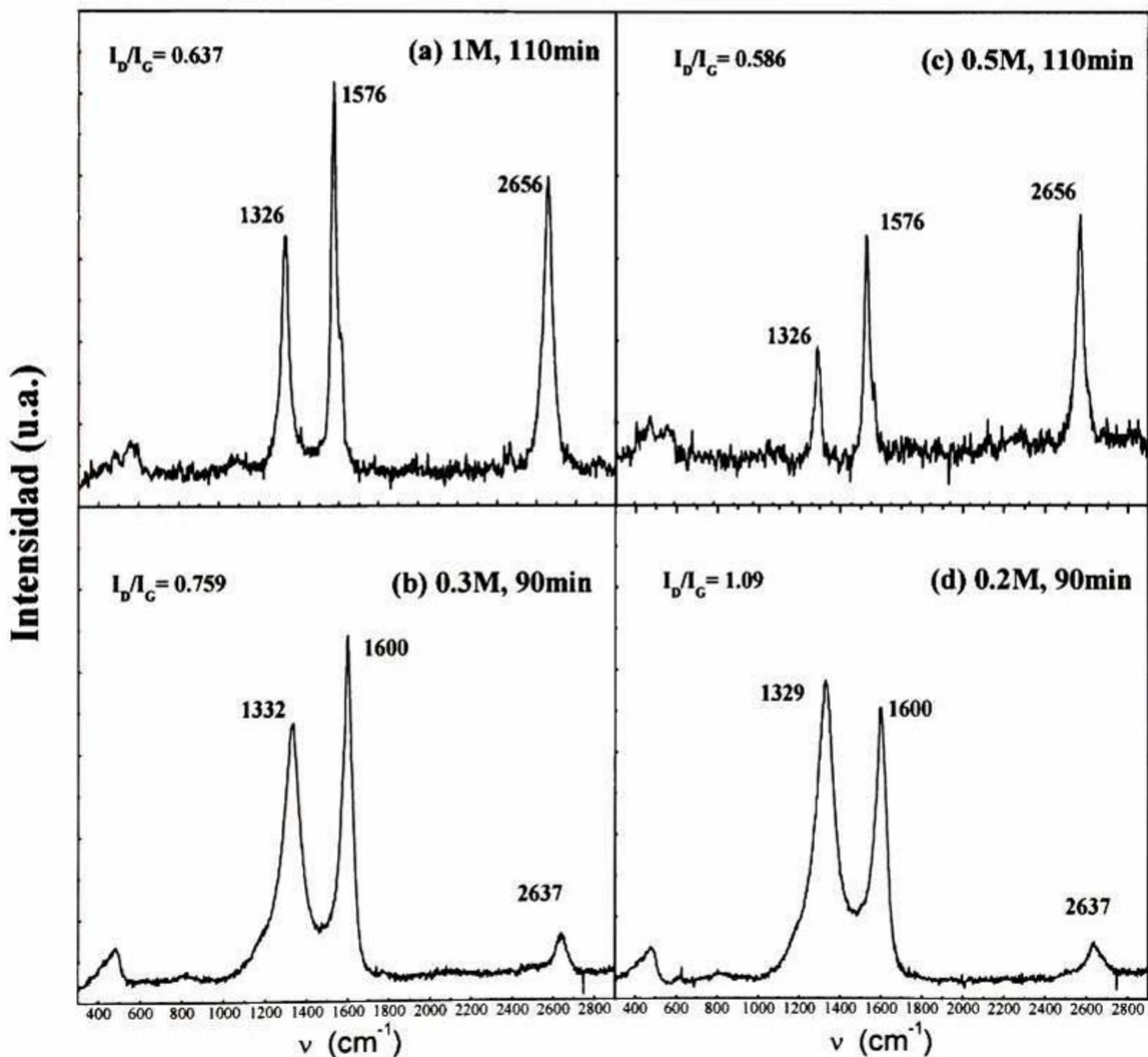


Figura 5.43 Comparación de los espectros Raman de las muestras obtenidas por el método PLICVD utilizando acetona como precursor, reducción con H_2 , $T_{reacción} = 900^\circ C$, catalizador: nitrato de níquel, (a) concentración: 1M, $t_{reacción} = 110min$, (b) concentración: 0.5M, $t_{reacción} = 110min$, (c) concentración: 0.3M, $t_{reacción} = 90min$, (d) concentración: 0.2M, $t_{reacción} = 90min$.

A partir de los resultados de las pruebas preliminares, se decidió trabajar con la concentración de catalizador correspondiente al 1M, para la cual los mejores resultados obtenidos se presentan en la figura 5.44.

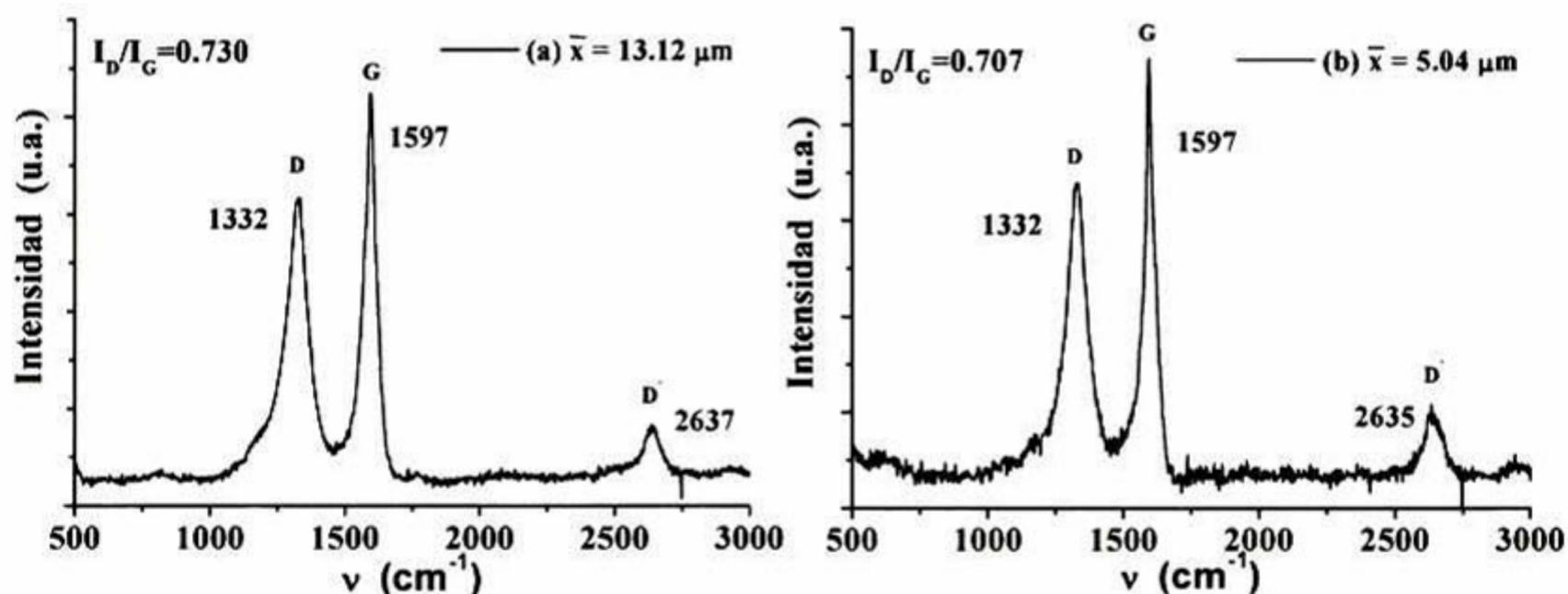


Figura 5.44 Espectros Raman de NTC crecidos por la técnica PLICVD usando acetona como precursor y níquel como catalizador, así como, diferentes modificaciones de la superficie del sustrato. $T_r = 900^\circ C$, $t_r = 90 min$. (a) Rugosidad del sustrato generada por bombardeo con arena (sand-blast) = 13.12 μm , (b) Rugosidad del sustrato generada por el método de rayado con una punta de diamante = 5.04 μm .

Como puede observarse en la figura 5.44, los espectros (a) y (b) muestran la presencia de NTC, como se denota a partir de las bandas D y G definidas a 1332 y 1597 cm^{-1} respectivamente, que son las bandas representativas de estos materiales. La anchura de la banda D da idea de la pureza y de los defectos (y/o vacancias) en la red del nanotubo, entre más ancha sea más impuros y con más defectos son los NTC. Esto también se justifica con el valor de la relación entre las bandas D y G, ya que si se obtiene un valor menor a 0.45, los nanotubos tienen pocas impurezas y las paredes del mismo están mejor grafitizadas (entiéndase que contienen menos defectos en la red). Por el contrario, valores por arriba de 0.45 y muy cercanos a la unidad, predicen la obtención de nanotubos con baja calidad o bien que las paredes no están bien definidas a causa de defectos en la misma.

La cantidad de NTC depositada sobre cada uno de los sustratos en general fue pequeña pero observable, ya que existe un cambio de coloración en los mismos tornándose de transparente antes del dopaje a negro una vez que se lleva a cabo el crecimiento.

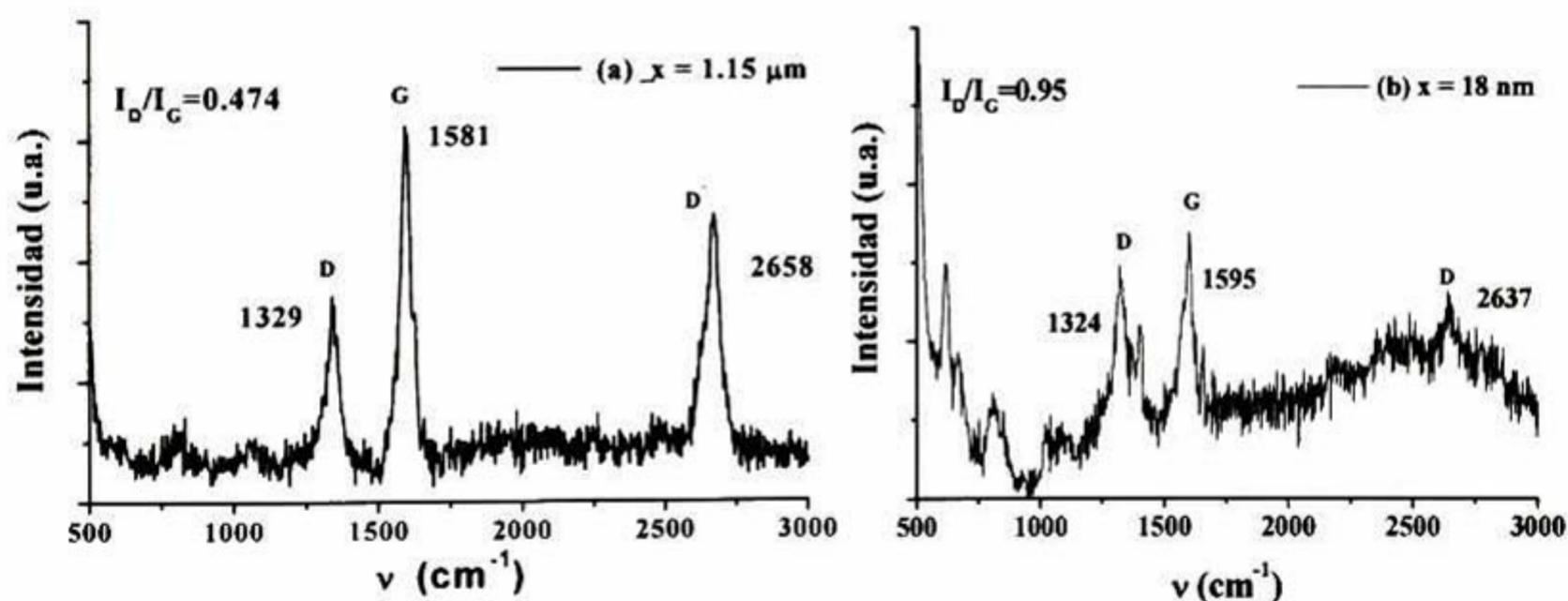


Figura 5.45 Espectros Raman de NTC crecidos por la técnica PLICVD usando acetona como precursor y níquel como catalizador, así como, diferentes modificaciones en la superficie del sustrato. $T_r = 900^\circ \text{ C}$, $t_r = 90 \text{ min}$. (a) Rugosidad aproximada obtenida por

desbaste con lija de agua = 1.15 μm , (b) rugosidad aproximada del sustrato generada por ataque con ácido fluorhídrico = 18 nm.

En la figura 5.45 pueden observarse las bandas características de los NTC, mismas que fueron observadas en la figura 5.44. El espectro de la figura 5.45a indica la presencia de nanotubos de carbono con una baja cantidad de defectos de acuerdo a la relación entre las bandas D y G (0.474). Del espectro mostrado en la figura 5.45b se deduce que existe la presencia de defectos en la red del nanotubo, ya que la relación entre bandas es de 0.95. Por tanto, esta muestra es de baja calidad conteniendo una cantidad de defectos considerables en sus paredes, ya sean vacancias o presencia de carbón amorfo. Esto indica de manera clara, que el tipo de preparación que se le dé al sustrato juega un papel muy importante en la cantidad y en la calidad de NTC que pudieran obtenerse.

Aunque en el caso de desbaste se observa la presencia de nanotubos de mayor calidad (relación entre bandas D y G = 0.474, figura 5.45a), la cantidad obtenida es mínima en comparación con los casos en los cuales la rugosidad es mayor (ver figuras 5.44a y 5.44b). Los nanotubos crecidos sobre los sustratos modificados son NT de pared múltiple con una gran variedad de diámetros. Por tanto, el ancho medio de las bandas será mayor cuando se tenga una diversidad de diámetros presentes en la muestra.

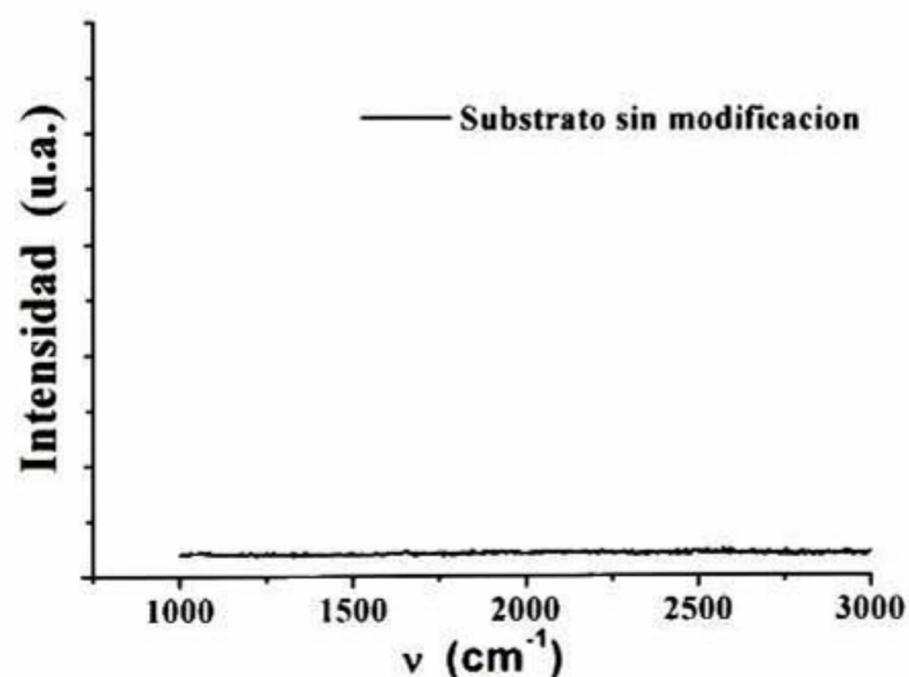


Figura 5.46 Espectro Raman de NTC crecidos por la técnica PLICVD usando acetona como precursor y níquel como catalizador, sin modificación superficial del sustrato. $T_r = 900^\circ \text{C}$, $t_r = 90 \text{ min}$.

De acuerdo a la caracterización por microscopia Raman utilizando sustratos con poca rugosidad, como el caso de un tratamiento superficial con ácido fluorhídrico y en el caso de un sustrato sin tratamiento, no hubo formación de nanotubos (ver figura 5.46).

Las muestras de NTC fueron caracterizadas por medio de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) para determinar la estructura de los mismos y poder corroborar que los modos de vibración Raman son realmente de nanotubos de carbono y no de otras estructuras. La preparación de las muestras fue descrita en el capítulo de la metodología.

En la figura 5.47 se observan las imágenes obtenidas por de microscopia electrónica de transmisión de los NTC obtenidos mediante el proceso PLICVD. Los nanotubos obtenidos tienen una longitud de $0.8 \mu\text{m}$ a $1.3 \mu\text{m}$ con un diámetro entre 30 y 40 nm. Por lo anterior puede decirse que se trata de nanotubos pequeños de pared múltiple y de punta cerrada. Otra característica importante cuando se utilizan sustratos tratados por el método de bombardeo con arena es la obtención de nanotubos en X y Y.

En la figura 5.47a se observa la formación de un nanotubo tipo “Y”, mientras que en la figura 5.47b se ve claramente la formación de uniones tipo “X”. Esto explica la alta relación entre las bandas D y G en los espectros Raman. La presencia de los defectos que dan origen a la formación de estas estructuras no lineales se ve reflejado en la banda D localizada a 1320 cm^{-1} y en la banda de segundo orden localizada a 2640 cm^{-1} aproximadamente. Estas estructuras son de especial interés debido a que se trata de uniones covalentes entre dos nanotubos, y no de nanotubos superpuestos.

Este tipo de uniones comenzaron a estudiarse recientemente por Romo-Herrera y colaboradores [118], haciendo estudios teóricos y creando “nanoredes”. Las arquitecturas

de las redes en tres dimensiones pueden actuar para soportar el esfuerzo unidireccional. Además, se espera que mejoren el comportamiento de los aerogeles de carbono debido a su baja densidad de masa, a las porosidades y a su elevada área superficial.

Imágenes de uniones similares son reportadas por estos autores [118] al utilizar un sistema semejante al CVD, involucrando polvo de niqueloceno y tiofeno en una atmósfera de argón.

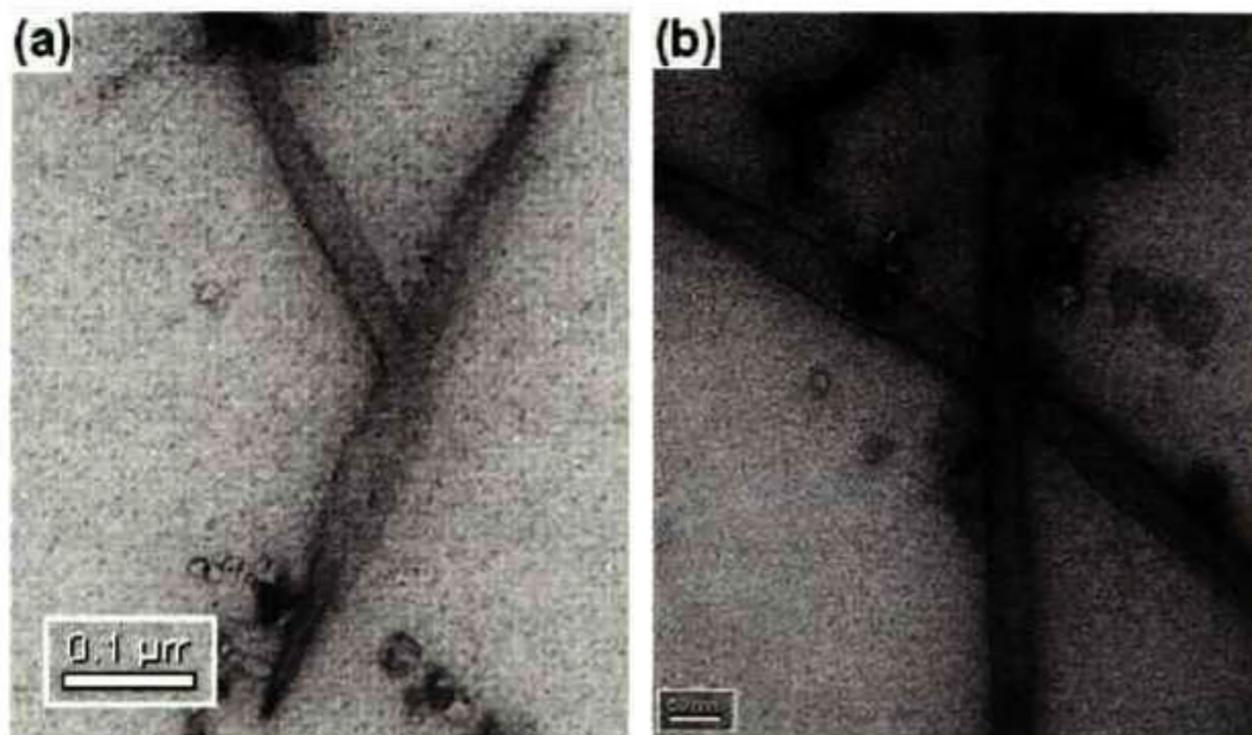


Figura 5.47 Micrografías de NTC crecidos en un reactor PLICVD, en un tiempo de 93 minutos a una temperatura de 900° C, con acetona como precursor, sobre sustratos tratados por el método de bombardeo con arena.

El diámetro no varía significativamente a la mitad de los nanotubos, pero gradualmente se vuelven más angostos al acercarse al fin de éste. En algunas imágenes de nanotubos pueden observarse partículas dentro del nanotubo las cuales pueden corresponder al catalizador. Es posible que los nanotubos crezcan desde la base y terminen con el catalizador en la punta como se predice en los mecanismos de crecimiento propuestos por diferentes autores [1, 119-123]. Varios nanotubos podrían generarse a partir de una misma partícula de

catalizador y crecer en diferentes direcciones, tal como la estructura mostrada en la figura 5.48.

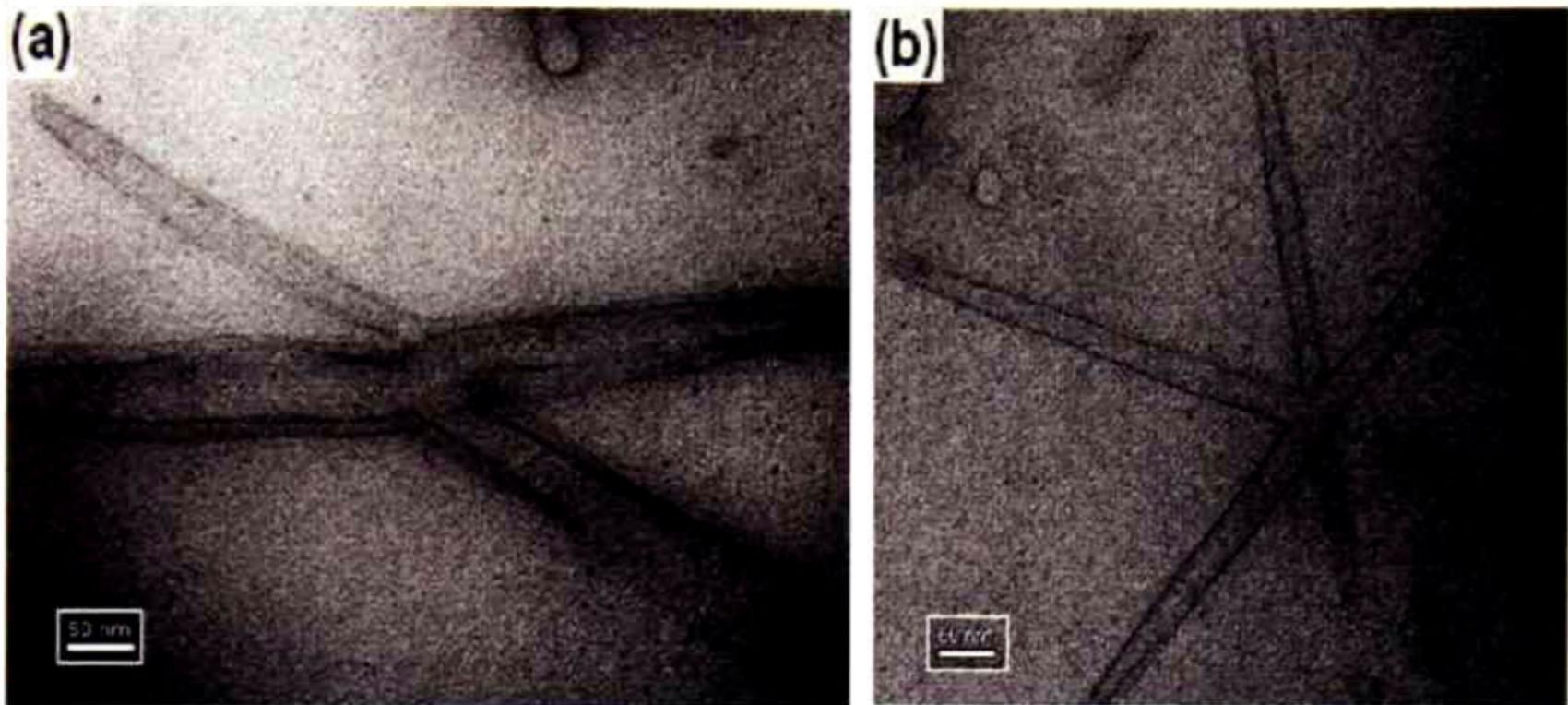


Figura 5.48 Micrografías de NTC crecidos en un reactor PLICVD, en un tiempo de 93 minutos a una temperatura de 900°C , con acetona como precursor, sobre sustratos tratados por el método de rayado.

La figura 5.48a muestra una estructura importante en la que, un nanotubo de pared múltiple se separa en dos al haber una curvatura “anormal” de los nanotubos interiores. Los nanotubos mostrados en la figura 5.48 fueron sintetizados en las mismas condiciones que los que se muestran en la figura 5.47, con la diferencia de que éstos fueron depositados sobre un sustrato de cuarzo rayado. En la figura 5.49 puede observarse el crecimiento de NTC sobre sustratos de cuarzo modificados por ataque con ácido fluorhídrico. Como puede ser observado en estas micrografías, las paredes del NTC no están bien definidas, por lo cual, el crecimiento de estas estructuras no fue favorecido, el diámetro que se muestra en la micrografía 5.49b varía desde 50 nm hasta 100 nm, y también pueden observarse restos de carbón amorfo alrededor de estas estructuras formadas.

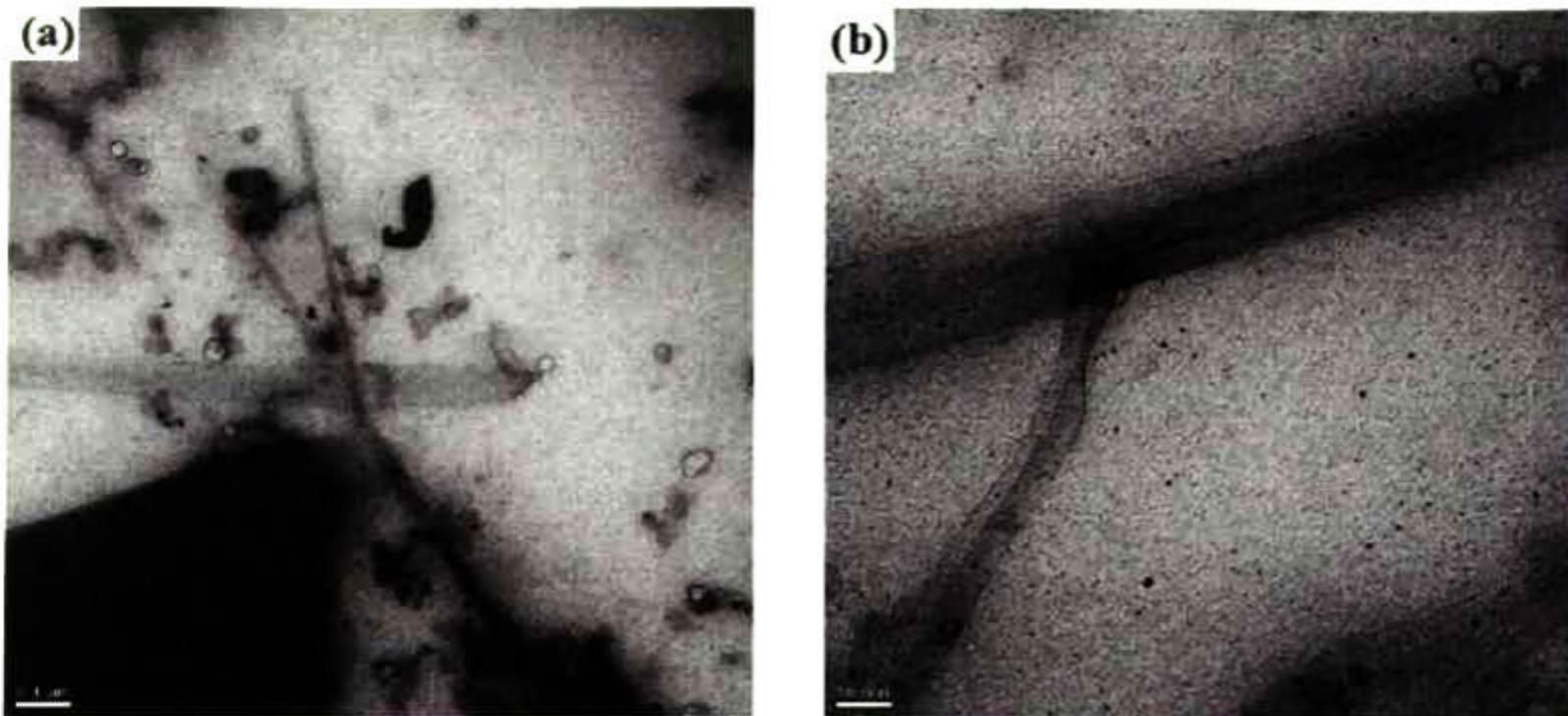


Figura 5.49 Imágenes de TEM tomadas de los nanotubos obtenidos a partir del proceso PLICVD, utilizando acetona como precursor, níquel como catalizador y un sustrato de cuarzo tratado con ácido fluorhídrico.

En la figura 5.50 son mostrados 2 esquemas en los cuales se propone un método de crecimiento de los NTC a partir de la modificación superficial del sustrato. En la figura 5.50a se propone el crecimiento a partir de un aglomerado del catalizador, en el cual se ilustra su formación a partir de varias partículas que conforman el cluster. A partir de esta propuesta se cree que las partículas están acomodadas en los valles generados por la modificación de superficie lo cual ayuda a que estas partículas estén sobre el sustrato de manera heterogénea. Posiblemente cuando un nanotubo comienza su crecimiento, puede encontrar en su camino a otro nanotubo y de alguna manera llegan a unirse uno con otro generando estas estructuras con ramas secundarias y formaciones tipo X y tipo Y. También existe la posibilidad de que el catalizador quede dentro del nanotubo y modificar el crecimiento lineal de los mismos.

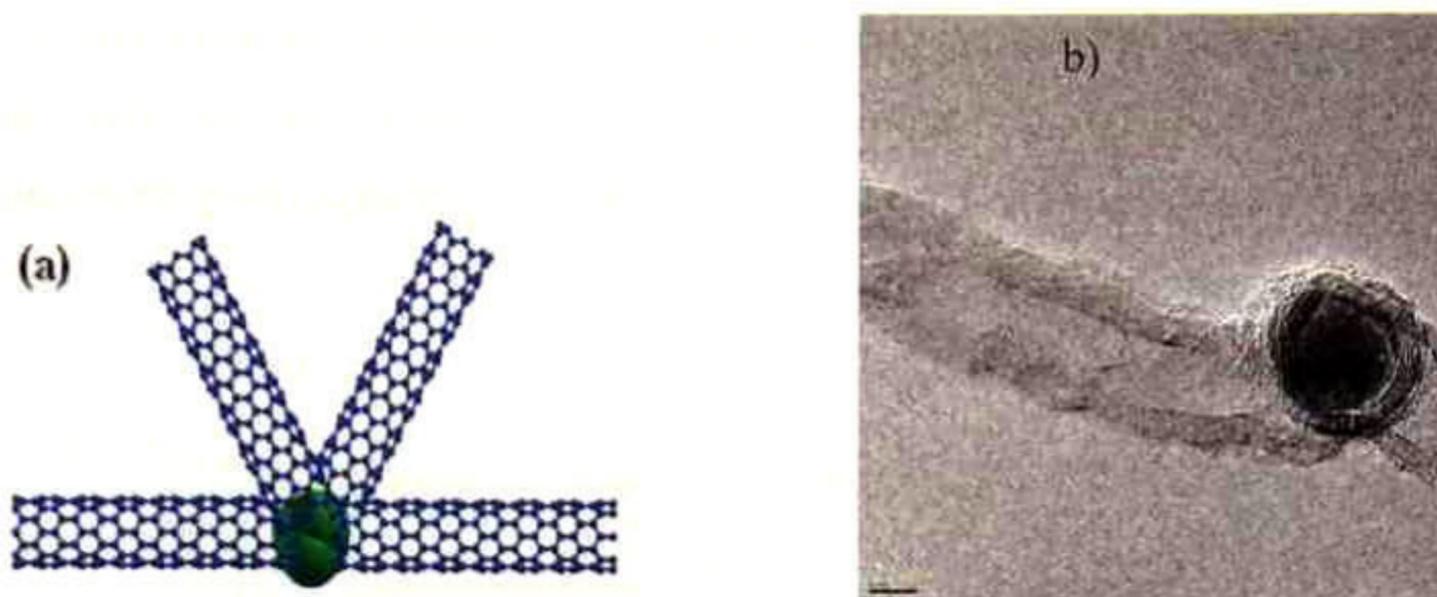


Figura 5.50 Mecanismo de crecimiento para los NTC obtenidos por el proceso PLICVD, utilizando acetona como precursor, níquel como catalizador y sustratos de cuarzo modificados por diferentes métodos. a) Mecanismo propuesto, b) imagen de TEM donde se muestra el crecimiento a partir de una partícula catalizadora.

Debido a la configuración del reactor PLICVD, el catalizador fue empleado como película; sin embargo, el área superficial del mismo se vio disminuida y por tanto la productividad de los NT fue baja.

V.2b Proceso de crecimiento por depósito químico de gas.

Las condiciones de crecimiento por medio de este proceso ya fueron descritas en la sección de metodología. Sin embargo, los parámetros utilizados en los diferentes experimentos se resumen en la tabla 5.11.

Tabla 5.11 Variables usadas en el proceso de crecimiento de NTC por depósito químico de gas.

Catalizador	% catalizador	Precursor de C	Flujo del precursor de C (LPM)	Temperatura (°C)	Tiempo de depósito (min)
Ni	50	CH ₄	0.5	700	5 min
Ni	10	CH ₄	0.5	800	30 min
Ni	30	CH ₄	0.5	800	30 min
Ni	50	CH ₄	0.5	800	30 min
Ni	50	CH ₄	0.5	800	30 min
Ni	50	CH ₄	0.5	900	30 min
Co	50	CH ₄	0.5	800	30 min
Fe	50	CH ₄	0.5	800	30 min
Mo	50	CH ₄	0.5	800	30 min
Ni/Mo	85/15	CH ₄	0.5	800	30 min
Ni/Mo	70/30	CH ₄	0.5	800	30 min
Ni/Mo	50/50	CH ₄	0.5	800	30 min
Fe/Co	50/50	CH ₄	0.5	800	30 min
Fe/Co	85/15	CH ₄	0.5	800	30 min
Fe/Co	70/30	CH ₄	0.5	800	30 min
Mo/Co	50/50	CH ₄	0.5	800	30 min
Mo/Co	15/85	CH ₄	0.5	800	30 min
Mo/Co	30/70	CH ₄	0.5	800	30 min
Fe/Mo	85/15	CH ₄	0.5	800	30 min
Fe/Mo	70/30	CH ₄	0.5	800	30 min
Co/Ni	70/30	CH ₄	0.5	800	30 min
Ni/Fe	50/50	CH ₄	0.25	800	30 min
Ni/Fe	85/15	CH ₄	0.25	800	30 min
Ni/Fe	70/30	CH ₄	0.25	800	30 min

En esta tabla, es mostrada la serie de experimentos que se llevaron a cabo con la finalidad de establecer las condiciones óptimas del proceso de obtención de NTC y elegir el mejor catalizador y las variables de proceso óptimas para la producción y dopaje de los NTC. Las variables fijas fueron el tipo de precursor (CH_4), la aplicación de vacío y la temperatura (800°C), sin embargo se realizó una prueba a 700° y a 900°C para estudiar el efecto de la temperatura por arriba y por debajo de 800°C y una prueba sin vacío para observar los cambios posibles en la obtención de NT. En cuanto al porcentaje de catalizador, fueron estudiados 3 diferentes porcentajes en peso de óxidos del metal catalizador, los cuales son 10, 30 y 50%. También se estudiaron diferentes combinaciones de catalizadores individuales los cuales son Ni, Mo, Co y Fe, pero solo son mostrados los mejores resultados para las diferentes combinaciones tomando en cuenta aquellas condiciones en las cuales se tuvo una buena productividad de NTC y una buena calidad de los mismos.

V.2b.1 Determinación del porcentaje del catalizador.

En el caso de los catalizadores individuales, la determinación del porcentaje de catalizador óptimo, se realizó en base a los resultados obtenidos a partir del análisis por SEM realizado a las diferentes muestras. En la figura 5.51 podemos observar que para porcentajes de óxidos del catalizador respecto a la sílice gel de 10 y 30 %, las micrografías muestran una producción de NTC muy baja respecto al 50 por ciento de óxidos del metal catalizador. Esto es atribuido a la disponibilidad de catalizador y a su exposición a la superficie del soporte. Para un 10% de óxidos metálicos respecto a la sílice, puede ser observado en la figura 5.51a que la cantidad de partículas catalizadoras expuestas a la superficie es muy baja y la producción de NTC también lo es. Cabe resaltar que antes del proceso de crecimiento de los NTC se realizó la reducción de los óxidos metálicos a metal. De esta manera, es muy posible que la alta producción de NTC se deba a que se obtuvieron una gran cantidad de partículas metálicas de tamaño nanométrico, una vez que se eliminó el oxígeno de los óxidos.

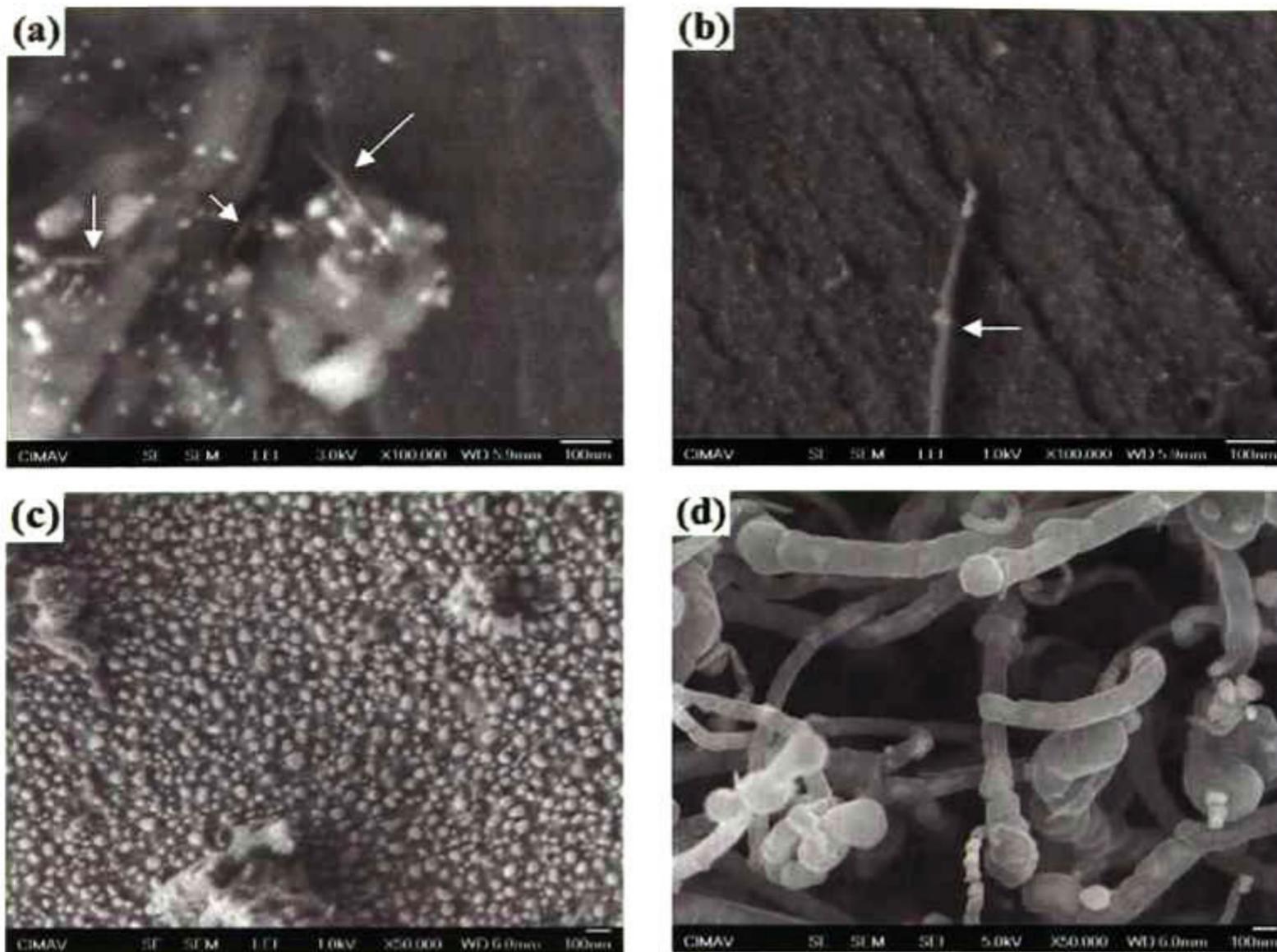


Figura 5.51 Cantidad de NTC crecidos a partir de diferentes porcentajes de óxidos del metal catalizador respecto al porcentaje de sílice gel. (a) 10% de óxidos de níquel (baja producción de NTC), (b) 30% de óxidos de níquel (baja producción de NTC), (c) 50% de óxidos de níquel, (d) alta producción de NTC crecidos con 50% de óxidos de níquel.

En la figura 5.51b, es observada una cantidad mayor de partículas sobre la sílice, sin embargo, no es suficiente para tener una alta productividad de NTC. La cantidad de partículas del catalizador son suficientes y presentan una mayor área de superficie cuando se tiene un 50% de óxidos del metal catalizador respecto a la sílice gel; así mismo, la productividad de NTC es muy buena como es mostrado en la figura 5.51d. Por lo tanto, de aquí en adelante el porcentaje usado es de 50% del óxido del metal catalizador respecto a la sílice gel. En cuanto a la influencia de la temperatura por debajo y por arriba de 800°C , fue

observado que la producción de NT es muy poco favorecida a 700° C, ya que se observan menos NT crecidos, mientras que a 900° C, la producción de NT no se ve afectada ni favorecida (es muy similar al crecimiento a 800° C). Al utilizar una mayor temperatura se estaría aplicando de manera innecesaria mayor energía al sistema, por ésta razón la temperatura se fijó en 800° C. Con base en los resultados experimentales, la producción de NTC se ve favorecida aplicando vacío al sistema como se muestra en la figura 5.52a y 5.52b (sin vacío y con vacío respectivamente). Sin vacío es claramente observado que los NTC no son favorecidos en su crecimiento.

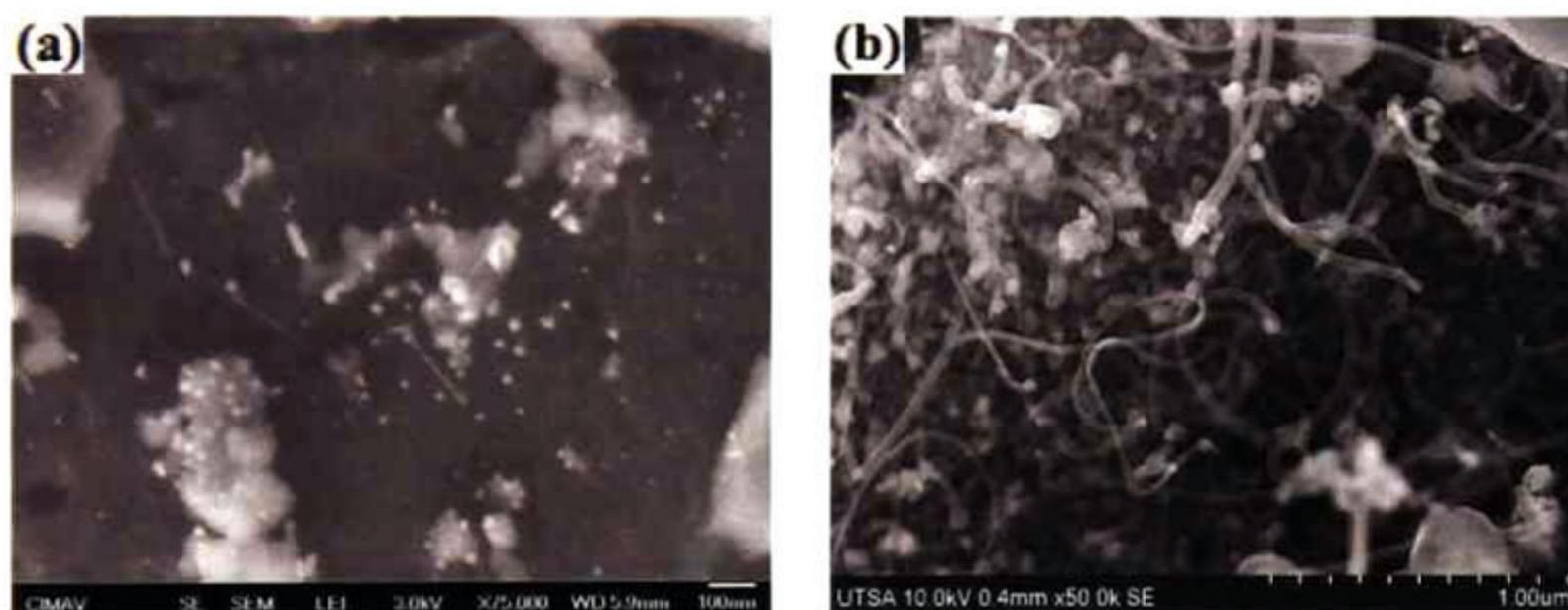


Figura 5.52 Micrografías que muestran el crecimiento de NTC (a) sin aplicación de vacío y (b) aplicando vacío.

V.2b.2 Determinación del tipo de catalizador.

Para determinar el mejor catalizador que debiera utilizarse en la producción y dopaje de nanotubos, se realizó primero el estudio de los catalizadores individuales y posteriormente las posibles combinaciones entre ellos. Lo que se buscó principalmente fue obtener nanotubos de tipo lineal para observar más fácilmente las posibles curvaturas generadas por efecto del dopaje, tal como se predice teóricamente. Además, de una alta productividad de los mismos para darle aplicación a este tipo de sistemas.

V.2b.3 Producción de nanotubos de carbono utilizando níquel como catalizador

Antes de crecer los NTC se realizó un estudio de formación de los óxidos de níquel que servirán como precursor en la formación de nanopartículas metálicas necesarias para el crecimiento de los tubos. En la siguiente tabla (tabla 5.12) se muestra la energía de formación a diferentes temperaturas y la constante de equilibrio para la formación de los óxidos de níquel calculado mediante el uso del software HSC, versión 4.1.

Tabla 5.12 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención de óxidos de níquel a partir de nitrato de níquel hexahidratado partiendo de la reacción $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NiO} + 2\text{HNO}_{3(g)} + 5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Temperatura (° C)	Energía de formación ΔG (kcal)	Constante de equilibrio K
100	18.285	1.948E-011
200	12.636	1.456E-006
300	6.167	4.451E-003
400	-1.023	2.149E+000
500	-8.845	3.166E+002
600	-17.236	2.063E+004
700	-26.144	7.444E+005
800	-35.525	1.720E+007

De acuerdo al análisis de los datos reportados, la reacción para la oxidación del níquel a partir del precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ se ve notablemente favorecida a temperaturas mayores a los 600° C. Esta fue la temperatura a la que se realizó la oxidación de las muestras de catalizador en una mufla de laboratorio. En la figura 5.53 se muestra una microfotografía de las nanopartículas de óxido de níquel, cuyas dimensiones se sitúan en el rango de 18-50 nm.



Figura 5.53 Micrografía SEM que muestra el tamaño de las partículas de óxido de níquel soportadas sobre la sílice.

Para corroborar que la temperatura elegida para el proceso de oxidación es la adecuada, se realizó un análisis por DRX, para el catalizador con composición 50%NiO–50%SiO₂ obtenido a 600° C. En el espectro de difracción de RX (figura 5.54) puede observarse un hombro entre 15 y 35 grados el cual corresponde a la sílice amorfa [124], que actúa como soporte del catalizador; así mismo, son apreciados picos a 43.57°, 50.73°, 74.60° y 90.54° los cuales corresponden al NiO y que tienen coherencia con los picos reportados en el apéndice 1A.

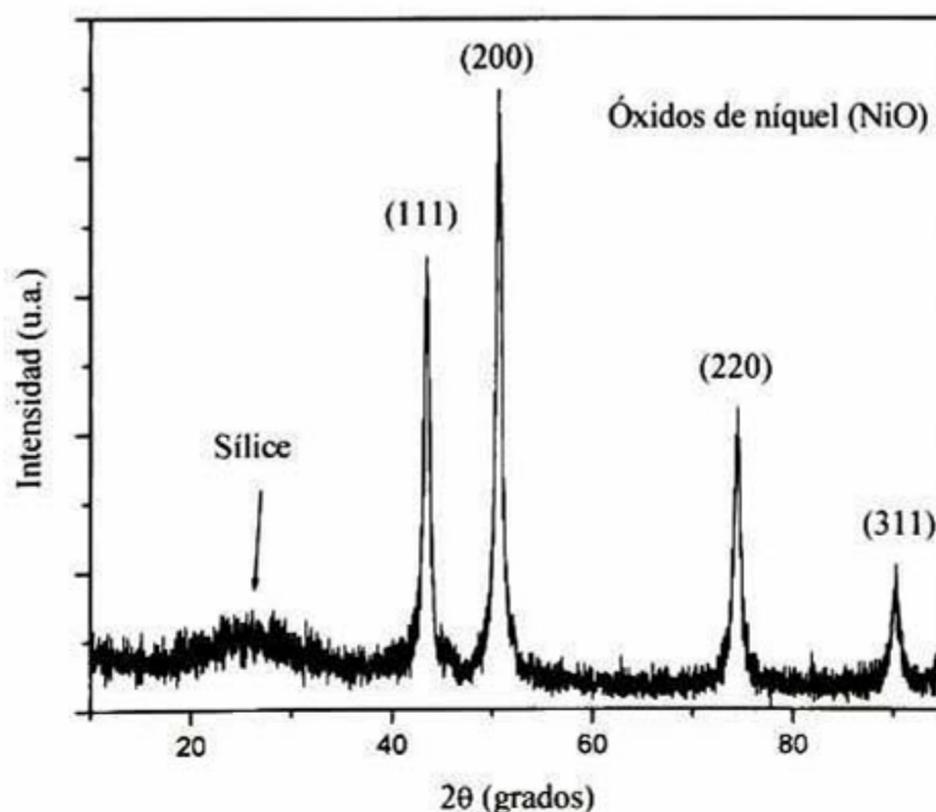


Figura 5.54 Espectro de difracción de RX para un catalizador con composición 50%NiO-50%SiO₂, tratado a 600° C.

En la tabla 5.13 son mostradas las energías de formación y las constantes de equilibrio (obtenidas utilizando también el software HSC, versión 4.1) a diferentes temperaturas del níquel metálico a partir de la reducción de NiO en presencia de hidrógeno.

Tabla 5.13 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención níquel metálico a partir de óxidos de níquel en base a la reacción de reducción $\text{NiO} + \text{H}_{2(\text{g})} = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.

Temperatura (° C)	Energía de formación ΔG (kcal)	Constante de equilibrio K
0	-3.771	1.042E+003
100	-4.939	7.819E+002
200	-6.000	5.909E+002
300	-6.943	4.444E+002
400	-7.814	3.444E+002
500	-8.639	2.768E+002
600	-9.424	2.285E+002
700	-10.176	1.930E+002
800	-10.902	1.661E+002

De los datos reportados en la tabla anterior, se aprecia que la reacción de reducción del óxido de níquel (NiO) a níquel metálico (Ni), se ve altamente favorecida a la temperatura de 800° C seleccionada para el crecimiento de los NTC. Se tomó entonces la decisión de reducir los óxidos de níquel a una temperatura de 800° C y posteriormente a esa misma temperatura realizar el crecimiento de los NTC para no tener que incrementar los tiempos de obtención de los mismos. Teóricamente se aprecia que a la temperatura seleccionada se tiene una energía de formación alta para el níquel metálico. Sin embargo, al igual que en la formación de NiO, para tener la seguridad de que realmente se formó el Ni metálico,

posteriormente se caracterizaron por difracción de rayos X, polvos obtenidos en el proceso de reducción. En la figura 5.55, es mostrado el espectro de difracción de RX en el cual se observa un hombro entre 15 y 35° atribuido a la sílice amorfa, y varios picos localizados a 52.17°, 61.01° y 91.76° atribuidos al níquel metálico de acuerdo a los datos reportados en el apéndice 1A. Por tanto, la temperatura a la cual se están tratando los óxidos de níquel es la adecuada para formar las partículas del catalizador.

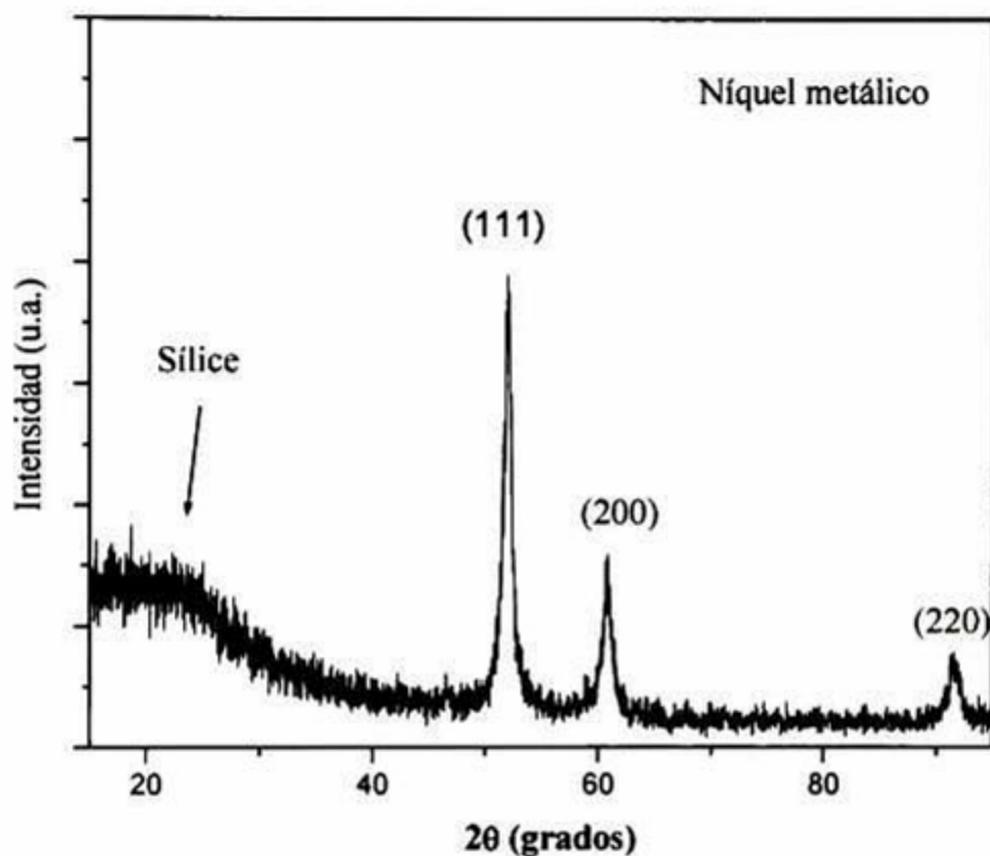


Figura 5.55 Espectro de difracción de RX para la reducción de óxidos de níquel soportados sobre una matriz de sílice.

Después de haber obtenido los óxidos de níquel y la reducción de los mismos se realizó el crecimiento de los NTC dentro del reactor de acuerdo a la secuencia de pruebas mostrada en la tabla 5.11. Los nanotubos obtenidos se caracterizaron utilizando primeramente espectroscopía Raman. De acuerdo a las bandas características de éstos materiales y a la relación de intensidad entre las bandas D y G se determinó el grado de grafitización de las paredes del nanotubo, así como, la presencia de defectos en la red de los mismos. En la figura 5.56 es mostrado el espectro Raman característico de los NTC. La banda de vibración G, característica de los NTC, está localizada a 1572 cm^{-1} , dicha banda es la

correspondiente a la vibración fundamental (de primer orden) de elongación tangencial, mientras que la banda D, (denominada de esta manera por su nombre en inglés “Disorder induced”) se atribuye a los defectos que puede contener el NT en la red y a las impurezas presentes, como ya se había mencionado anteriormente; dicha banda está localizada a 1320 cm^{-1} .

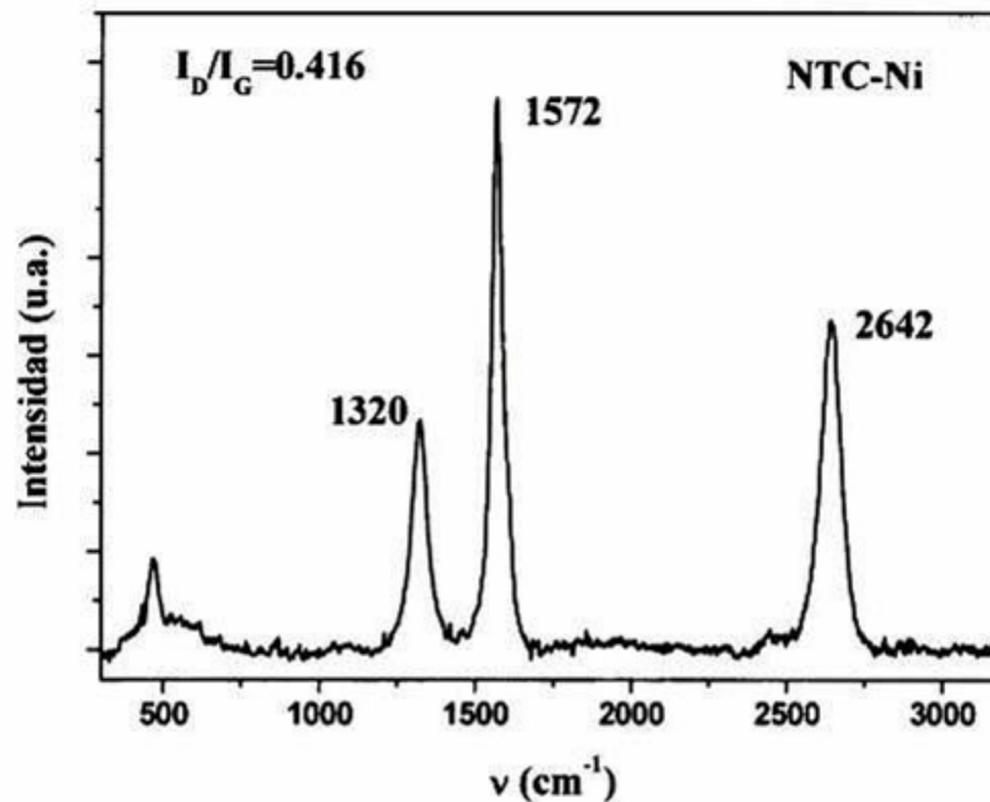


Figura 5.56 Espectro Raman para NTC crecidos a partir de 50% de óxidos de níquel, soportado sobre sílice gel.

La banda localizada a 2642 cm^{-1} corresponde al segundo orden de la banda D y al igual que la banda D, D' se atribuye a defectos e impurezas en las paredes del nanotubo. La relación de intensidad entre la banda D y G tiene un valor aproximado de 0.416, lo cual indica que los NTC crecidos a partir de níquel son de buena calidad.

En la figura 5.57 son mostrados los NTC crecidos a partir de Ni como catalizador. Como puede ser observado, la productividad de NTC es alta. El crecimiento de estas estructuras es aproximadamente de forma lineal y corresponde a un mecanismo de crecimiento en el cual

la partícula catalizadora queda en la punta del tubo (véase figura 5.57b). Estos resultados son similares a los obtenidos por Huang en su estudio sobre el efecto de diferentes catalizadores sobre el crecimiento de NT [125]. Él realiza la comparación con Ni, Co y Fe. De los cuales, el níquel produce NTC alineados respecto al Co y al Fe.

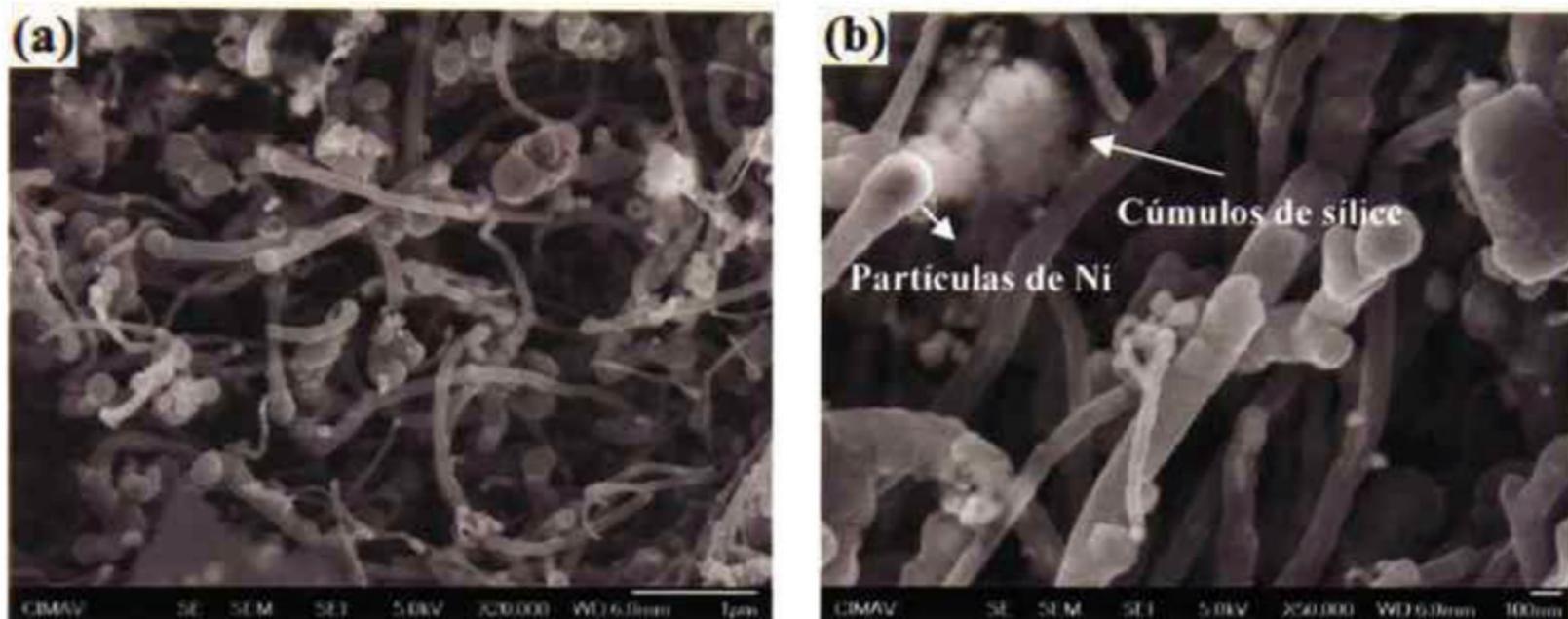


Figura 5.57 Micrografías de SEM de NTC crecidos a partir de Ni como catalizador.

Se realizó un microanálisis de RX por energía dispersiva (EDS) para comprobar si la partícula en la punta del nanotubo es níquel y si los cúmulos que aparecen de color blanco en la muestra son restos de sílice (figura 5.57b). En la figura 5.58a puede ser observada el área de microanálisis, la cual se sitúa en la punta del nanotubo. Por medio del perfil de variación de concentración (figura 5.58b), se pudo identificar gráficamente la concentración del níquel, así como de sílice y C presente en NTC. Las concentraciones en % en peso y % atómico son reportadas en la tabla 5.14.

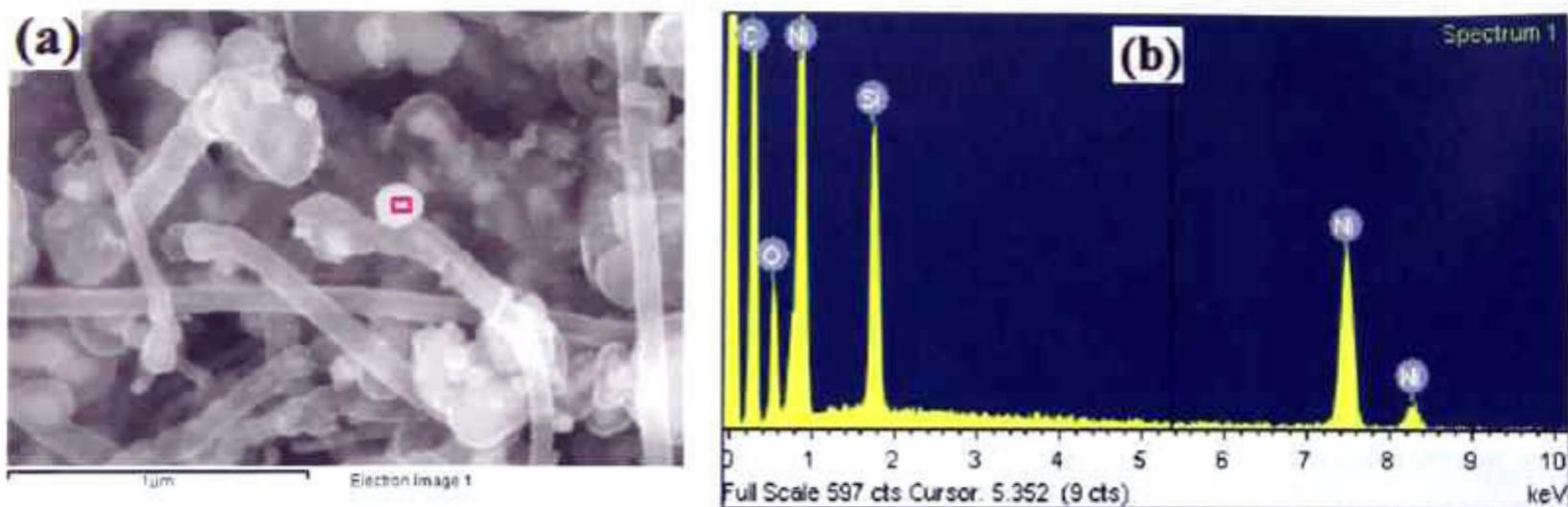


Figura 5.58 (a) Micrografía de SEM que muestra el área seleccionada para microanálisis sobre una partícula de níquel ubicada en la punta del NTC. (b) Perfil de la variación de concentración de los elementos presentes en el área de microanálisis seleccionada.

Tabla 5.14 Porcentaje en peso y por ciento atómico de los elementos presentes en el área de microanálisis de la imagen 5.58a.

Elemento	% en peso	% atómico
C	42.89	69.70
O	10.06	12.28
Si	6.57	4.56
Ni	40.48	13.46
Total	100.00	100.00

En la figura 5.59 es mostrado el análisis estructural por TEM de los NTC crecidos a partir de níquel como catalizador. El diámetro externo que presentan los NTC es de 85.05 nm aproximadamente, mientras que el diámetro interno es de 23.61 nm. Algunos autores sugieren que este diámetro (diámetro interno) es apropiado para aplicaciones en almacenamiento de moléculas como hidrógeno [55]. El análisis de la figura 5.59 muestra que los NT tienen aproximadamente 69 capas hacia cada lado del nanotubo; éstas están

separadas una de otra aproximadamente de 0.34 nm (distancia correspondiente a la separación entre láminas de grafeno en el grafito). Por lo tanto, existe una fuerza de enlace tipo Van der Waals entre los tubos concéntricos de acuerdo a la definición de un nanotubo multipared. Éste análisis se basa en la metodología desarrollada por Gommès y colaboradores en la cual, después de algunos tratamientos numéricos, la sección transversal del NT puede ser analizada usando un modelo basado en la ley de Lambert.

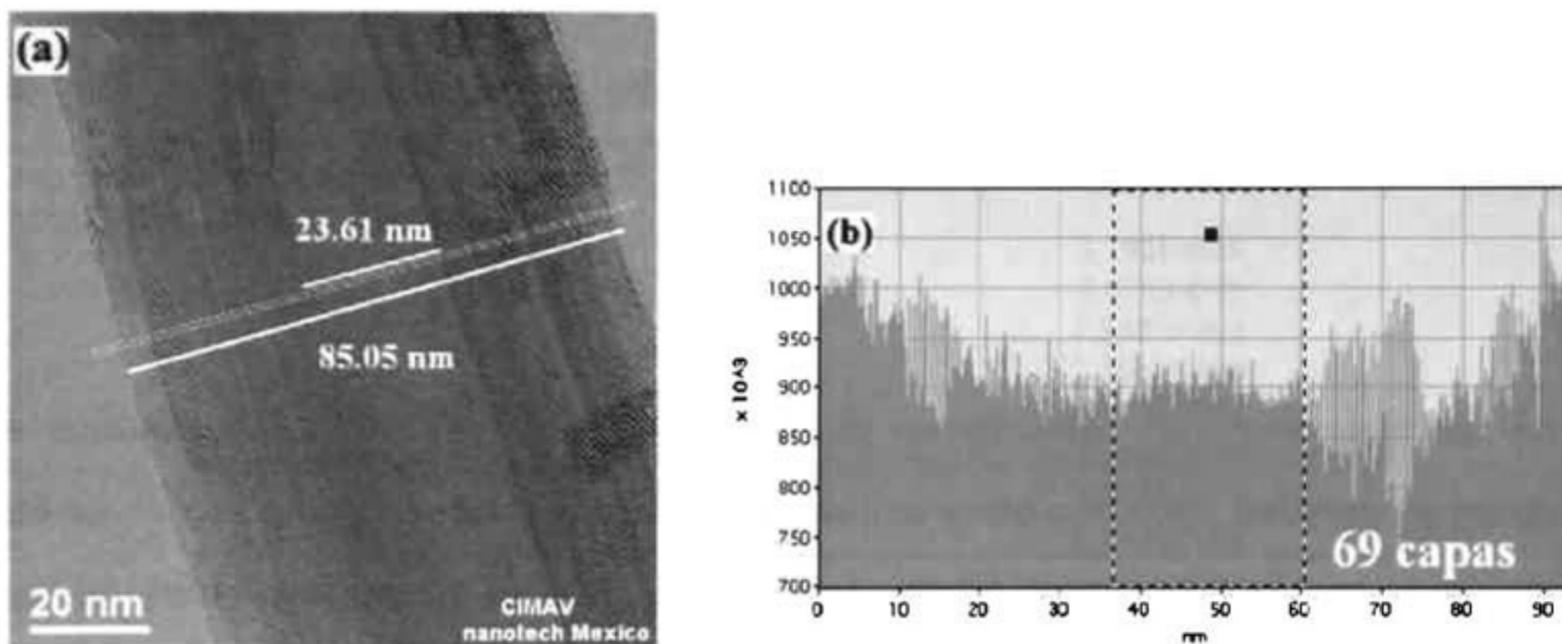


Figura 5.59 (a) Imagen de TEM, mostrando un análisis del diámetro y (b) esquema de perfiles mostrando el número de capas de un NTC crecido a partir de níquel.

Para eliminar los restos de catalizador y los cúmulos de sílice, fue aplicado un proceso de purificación como fue descrito en la parte de la metodología. En la figura 5.60 es claramente observada la eliminación de níquel en las puntas de los NT crecidos, así como los restos de sílice que aparecían contaminando a los nanotubos. En estas imágenes puede ser apreciada más claramente la productividad a partir de la aplicación de níquel como catalizador.

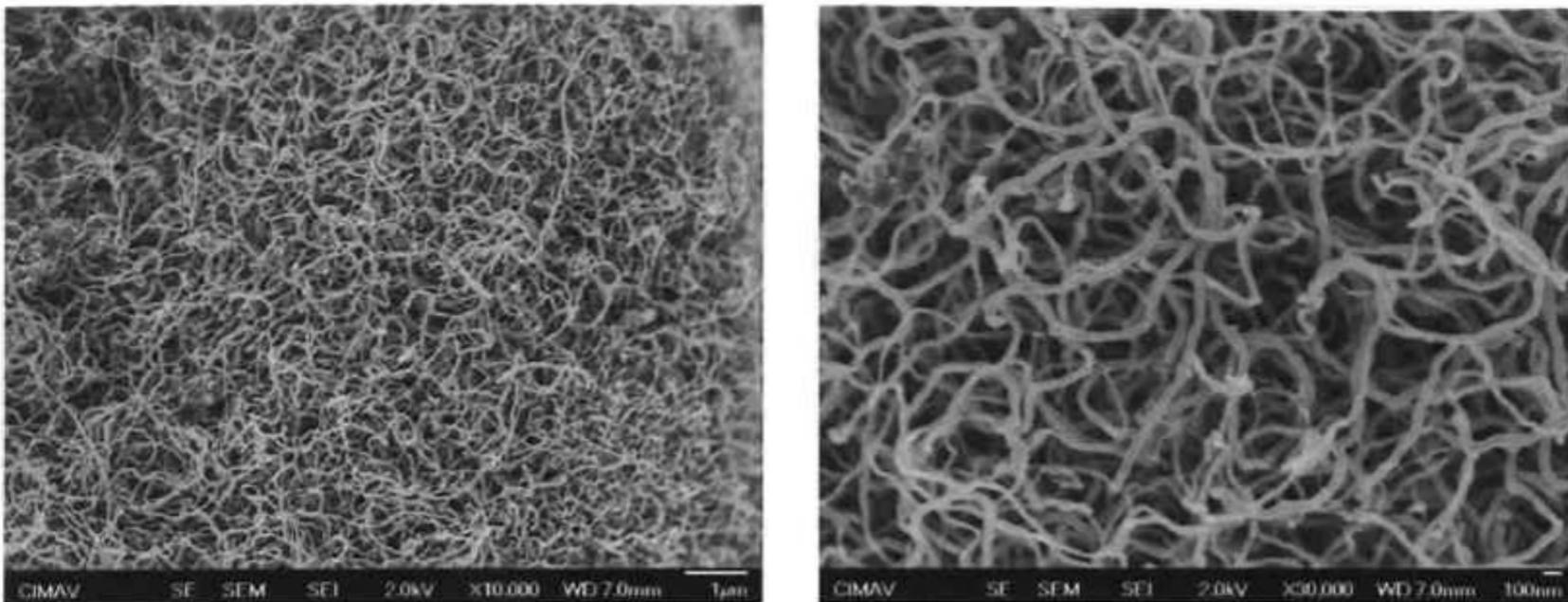


Figura 5.60 Imagen SEM de NTC crecidos con Ni como catalizador después de ser purificados.

Otra de las observaciones importantes de estas imágenes es que los nanotubos al ser purificados se enredan unos con otros debido a la aplicación de agitación mecánica durante la remoción de los contaminantes. El catalizador es eliminado aproximadamente en un 95% mientras que la sílice es eliminada por completo. Por lo cual, este proceso será aplicado de aquí en adelante.

V.2b.4 Producción de nanotubos de carbono utilizando cobalto como catalizador.

El crecimiento de los NTC también fue estudiado a partir del Co como catalizador. Al igual que en el níquel, primero se estudiaron las temperaturas a las cuales se forma el óxido de cobalto y posteriormente las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la reducción del mismo para formar las nanopartículas catalizadoras. En la tabla 5.15 pueden observarse los valores de temperatura y constantes de equilibrio para la formación de óxidos de cobalto, partiendo de nitrato de cobalto hexahidratado como precursor. Puede verse en dicha tabla que la reacción de oxidación se lleva a cabo desde los 300° C, temperatura a la cual la energía de formación tiene un valor de -12.34 kcal, con un valor de la constante de

equilibrio de 5.080E+00. Por lo tanto la temperatura a la cual se trabajó, debe ser suficiente para tener óxidos de cobalto presentes.

Tabla 5.15 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención de óxidos de cobalto a partir de nitrato de cobalto hexahidratado partiendo de la reacción $6\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 12\text{HNO}_{3(\text{g})}$.

Temperatura (° C)	Energía de formación ΔG (kcal)	Constante de equilibrio K
100	40.113	3.192E-024
200	17.474	8.475E-009
300	-4.418	4.840E+001
400	-25.899	2.565E+008
500	-47.128	2.103E+013
600	-68.165	1.156E+017
700	-89.027	9.895E+019
800	-109.720	2.222E+022

Para verificar que los óxidos de cobalto fueron formados a la temperatura elegida, se realizó un estudio por difracción de RX. En el patrón de difracción de la figura 5.61, puede observarse el hombro característico de la sílice entre 15 y 35 grados aproximadamente correspondiente a la sílica gel que sirve como soporte de las partículas catalizadoras, los picos atribuidos a los óxidos de cobalto aparecen a 22.09°, 36.47°, 43.06°, 45.06° y 52.53°, estos corresponden a óxidos de cobalto en fase cúbica simple de acuerdo a la referencia del apéndice 1A.

El diámetro promedio de las nanopartículas de Co_3O_4 dentro de la matriz de sílice fue calculado a partir de ancho medio del pico más intenso del espectro de difracción, de acuerdo a la ecuación de Scherrer [126]. Ésta ecuación (ecuación 5.1) permite hacer un estimado del diámetro promedio de las partículas cuando dicho tamaño oscila de 0 hasta un máximo de 50 nanómetros:

$$D = (0.9\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (5.1)$$

donde, λ es la longitud de onda de la radiación característica para el Cu ($K\alpha_1$) = 1.5405 Å, β es el ancho medio del pico de difracción más intenso, θ es el ángulo de difracción y D es el diámetro promedio calculado. Por lo tanto, el diámetro promedio obtenido para estas partículas es de 29 nm aproximadamente.

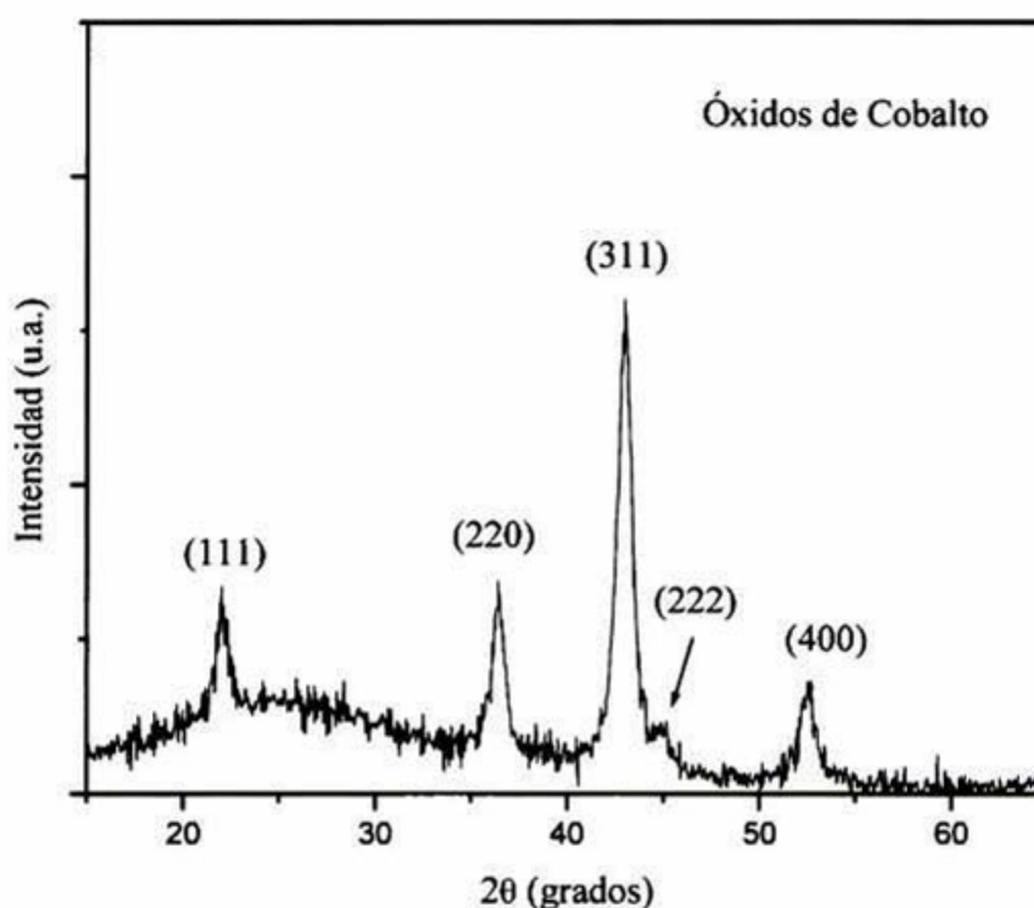


Figura 5.61 Espectro de difracción de RX para el catalizador con composición 50%Co₃O₄-50%SiO₂, tratado a 600° C.

Así como fueron determinadas las temperaturas de obtención de los óxidos de cobalto, se realizó el estudio de reducción de los mismos para obtener el Co metálico. En la tabla 5.16 son reportados los valores de energía de formación y constantes de equilibrio a diferentes temperaturas.

Tabla 5.16 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención níquel metálico a partir de óxidos de níquel en base a la reacción de reducción $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_{2(g)} = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Temperatura (° C)	Energía de formación ΔG (kcal)	Constante de equilibrio K
0	-27.292	6.892E+021
100	-32.212	7.371E+018
200	-36.893	1.103E+017
300	-41.360	5.922E+015
400	-45.638	6.582E+014
500	-49.777	1.180E+014
600	-53.768	2.880E+013
700	-57.613	8.707E+012
800	-61.323	3.088E+012

De acuerdo a los datos reportados en la tabla anterior la energía libre de formación a 800° C es negativa y el valor de la constante de equilibrio es mayor a 1, lo cual indica que la reacción ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_{2(g)} = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$) se llevará a cabo de izquierda a derecha produciéndose de esta manera las partículas de Co.

Después de obtener las partículas de Co, fueron crecidos los NT dentro del reactor. En la figura 5.62, son mostradas las bandas características de los nanotubos. La banda G atribuida a los materiales de C se localiza a 1571 cm^{-1} , mientras que la banda atribuida a los defectos en la red esta localizada a 1345 cm^{-1} y a 2686 cm^{-1} . También debe notarse que la relación entre las bandas D y G es de 0.26, por lo tanto se espera que la calidad de estos nanotubos sea buena. Para verificar esto se realizó la caracterización de los mismos por SEM y TEM.

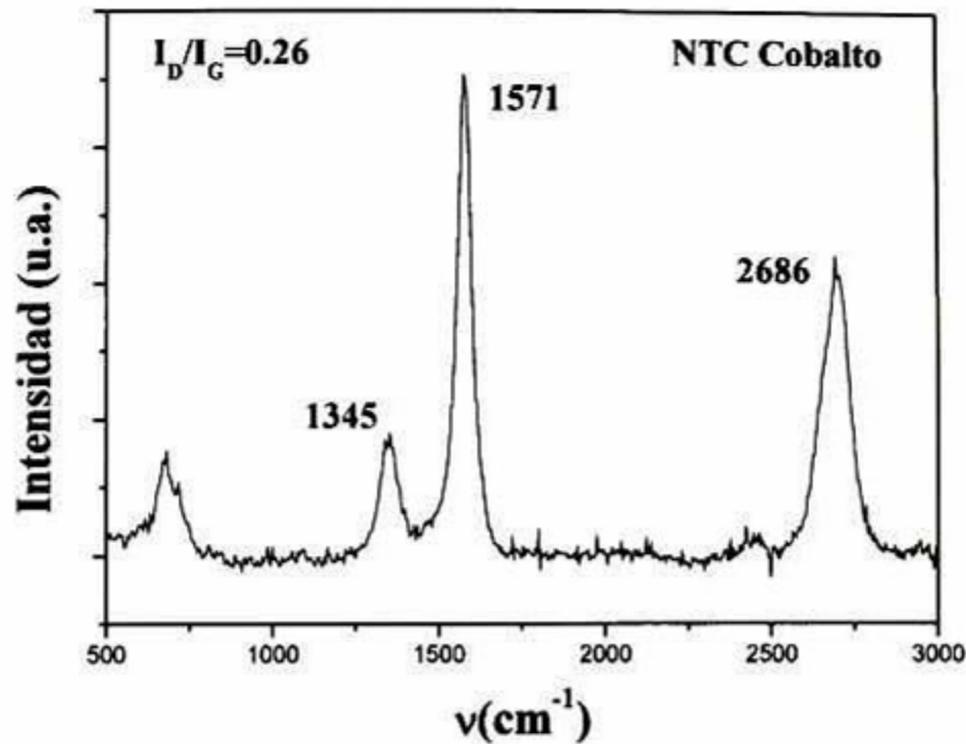


Figura 5.62 Espectro Raman para NTC crecidos a partir de cobalto ($50\%Co_3O_4-50\%SiO_2$).

En la figura 5.63 no se observa una gran densidad de nanotubos crecidos como en el caso del crecimiento con níquel (figura 5.63a). Por otro lado, en la figura 5.63b se muestra un nanotubo entre restos de sílice y catalizador que aparentemente no reaccionó. El nanotubo que se observa tiene un diámetro aparentemente más pequeño que los crecidos con níquel, por lo tanto existen dos diferencias entre el crecimiento con níquel y con Co. Con níquel la productividad es mayor mientras que con Co, los nanotubos son crecidos con diámetros menores.

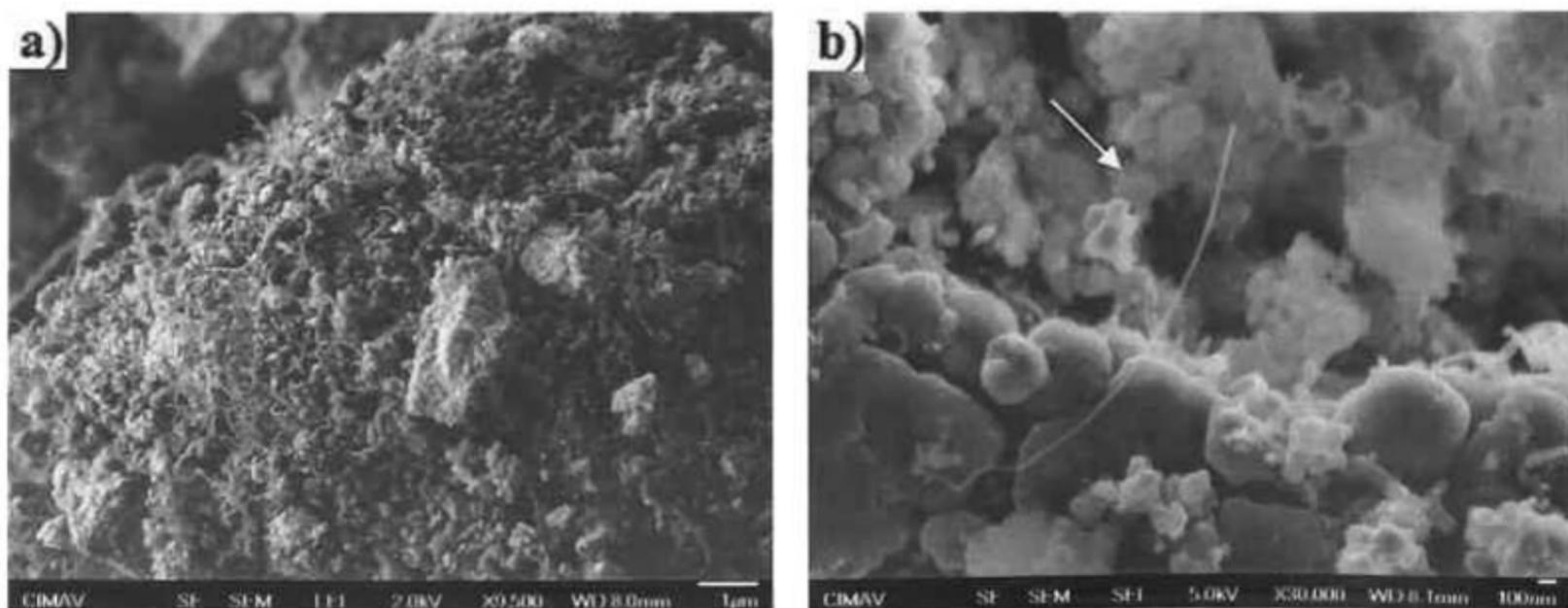


Figura 5.63 Imágenes de SEM correspondientes a NTC crecidos con Co soportado sobre sílice. (a) Nanotubos crecidos sobre un cúmulo de sílice.

Para confirmar los tamaños de diámetro obtenidos y en número de capas en los nanotubos, se realizó una caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión. En la figura 5.64 puede ser apreciado que el número de capas es reducido en comparación con el crecimiento aplicando níquel (69 capas). En este caso el menor número de capas observado es de 4 (obsérvese la figura 5.64a) y 10 capas (ver figura 5.64b). Para el nanotubo de 4 capas el diámetro interno es de aproximadamente 6.5 nm mientras que el diámetro externo corresponde a 8 nm; mientras que para el nanotubo con 10 capas el diámetro externo e interno son 12 y 5nm respectivamente, también debe observarse que el nanotubo es cerrado de la punta (figura 5.64b). Éste tipo de nanotubos crecidos con pocas paredes da explicación al resultado obtenido en la relación de las bandas D y G.

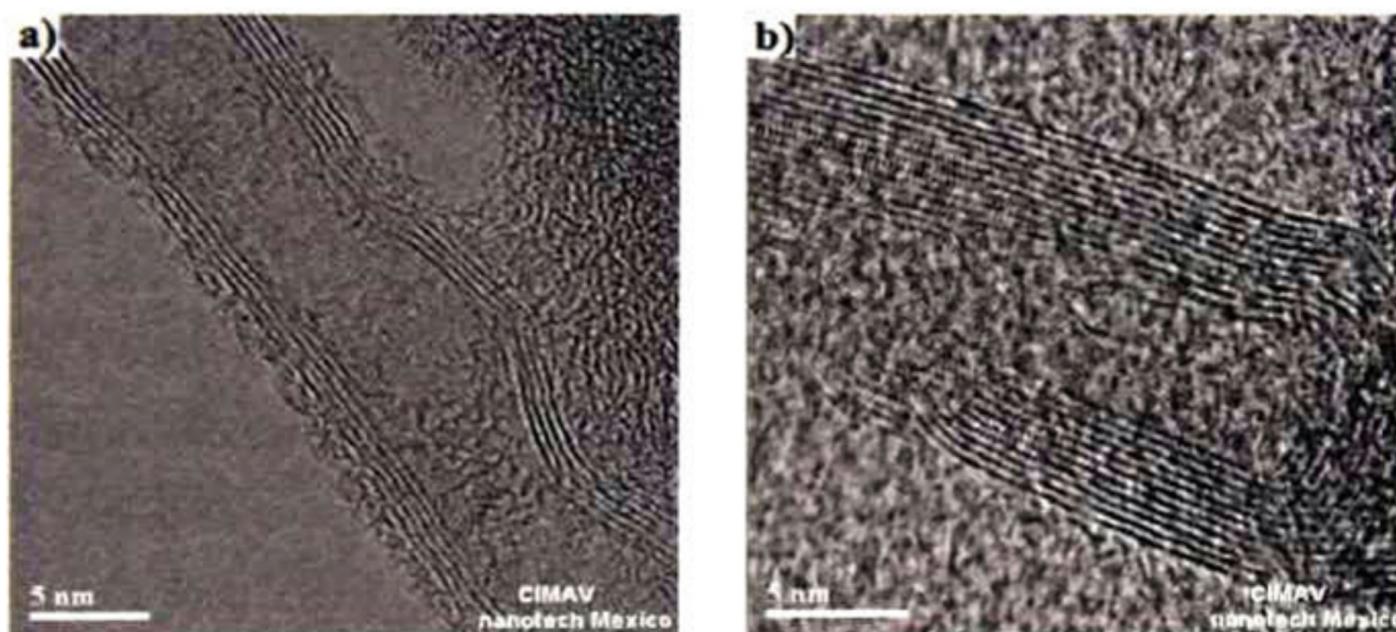


Figura 5.64 Imágenes de TEM en las cuales se muestra el número de capas de nanotubos crecidos a partir de Co como catalizador, (a) nanotubo con 4 capas, (b) 10 capas.

En la imagen 5.65 es mostrado el análisis sobre dos nanotubos crecidos en las mismas condiciones que los anteriores. Los diámetros exteriores miden entre 42.12 y 27.22 nm

mientras que los radios interiores oscilan entre 9.16 y 9.5 nm. Los diámetros interiores son grandes y pueden tener una buena aplicación en el almacenamiento de moléculas al interior de ellos.

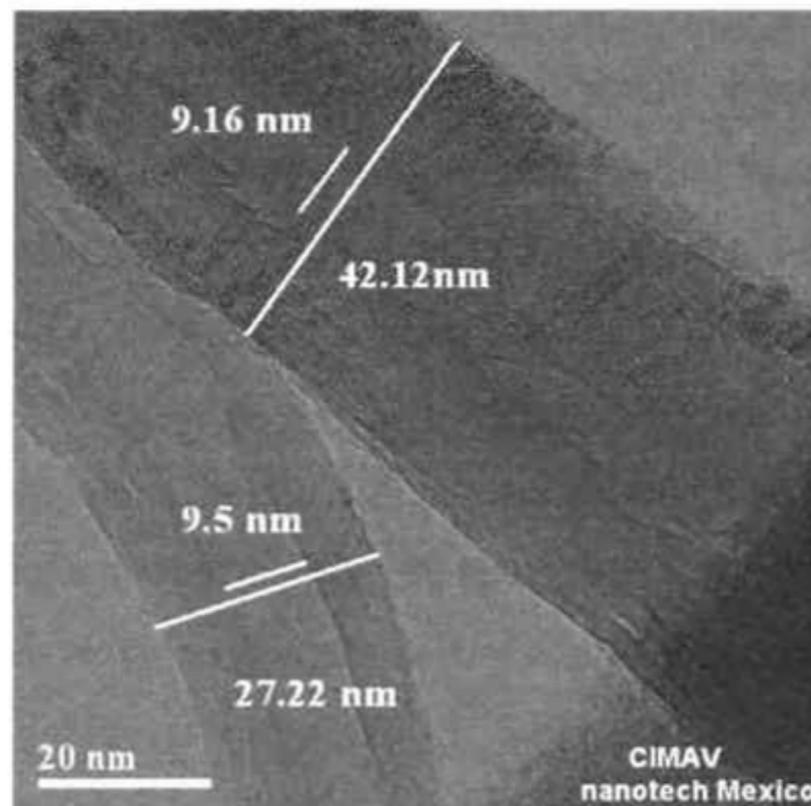


Figura 5.65 Imagen de TEM en la cual son mostrados los diámetros internos y externos de 2 nanotubos crecidos aplicando Co como catalizador.

Una vez que los nanotubos son purificados para eliminar los restos de sílice y de partículas catalizadoras, podemos observar que se ve una mayor densidad de nanotubos, ya que, antes de la purificación estaban opacados por la cantidad de sílice presente en la muestra, pero la cantidad observada después de la purificación sigue siendo mucho mayor en el caso del crecimiento con níquel (figura 5.60). Sin embargo, aún quedaron cúmulos de sílice como es observado en la figura 5.66a (cúmulo en la parte inferior derecha). Aparentemente fue eliminado el catalizador casi en un 90%, algunas de las partículas más brillantes observadas en la figura 5.66a corresponden al Co; una observación mas, es que al purificar los nanotubos, las partículas que se encontraban en la punta fueron eliminadas. En la figura 5.66b en la parte superior pueden ser observados dos nanotubos abiertos una vez que el Co es eliminado.

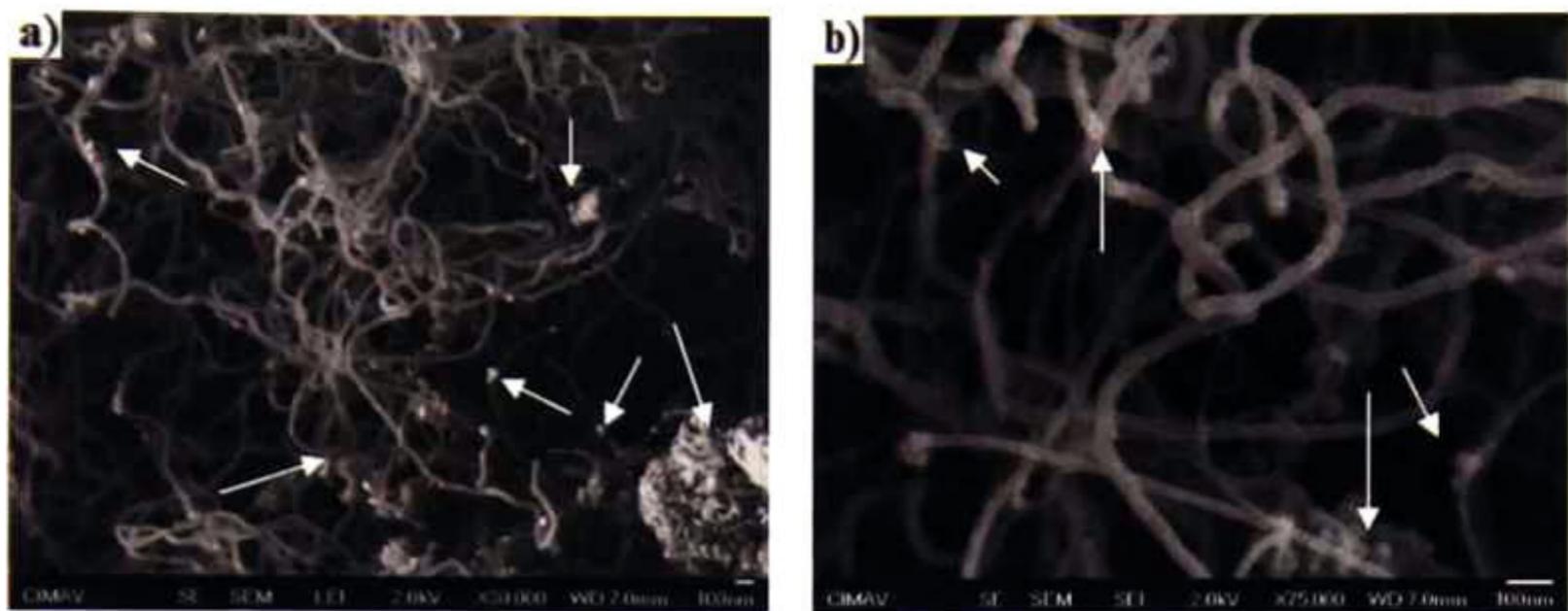


Figura 5.66 Imagen SEM de NTC crecidos con Co como catalizador después de ser purificados.

En comparación con el níquel, la productividad con el cobalto es baja, pero los nanotubos que se obtienen son de menor diámetro y su longitud es de aproximadamente $2.5 \mu\text{m}$, sin embargo, algunos están enredados y su longitud puede llegar a medir más. Estos nanotubos tienen la característica de tener pocas paredes y crecen más desordenados que con el níquel. Los resultados obtenidos tienen similitud con los reportados en el estudio de Huang [125], en los cuales el crecimiento con cobalto se da de manera desordenada y los diámetros son menores que los obtenidos con níquel, tal y como se obtuvo en el presente trabajo. Una de las razones por las cuales este autor atribuye la formación de los tubos con estructura menos alineada, es a la segregación de carbono, la cual puede ser extremadamente lenta, y consecuentemente esto da lugar a la generación de defectos en las paredes del nanotubo, por lo tanto, los tubos crecen torcidos. Otra de las posibles razones, es debido a una reducida actividad del catalizador sobre los sitios activos alrededor de la periferia del catalizador durante el crecimiento del nanotubo. Por lo cual, el Co puede exhibir una actividad catalítica no uniforme y una segregación de carbono.

V.2b.5 Producción de nanotubos de carbono utilizando hierro como catalizador.

Otro de los catalizadores usados para el crecimiento de NTC es el hierro. En la tabla 5.17 son mostradas las temperaturas de oxidación para el hierro a partir de nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(l)}$). En esta tabla se observa que la formación de óxidos de hierro se lleva a cabo a partir de 600°C con una constante de equilibrio mayor a 1. Para determinar la formación de los óxidos de hierro a partir de la reacción $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_{3(g)}$, se realizó un análisis por difracción de RX (ver figura 5.67).

Tabla 5.17 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención de óxidos de cobalto a partir de nitrato de cobalto hexahidratado partiendo de la reacción $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_{3(g)}$.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Energía de formación ΔG (kcal)	Constante de equilibrio K
100	25.871	7.019E-016
200	1.958	1.246E-001
300	-24.163	1.639E+009
400	-52.310	9.652E+016
500	-82.312	1.860E+023
600	-114.015	3.470E+028
700	-147.280	1.199E+033
800	-181.966	1.151E+037

En la figura 5.67 es mostrado el patrón de difracción para los óxidos de hierro, en el cual, es observado el hombro característico de la sílice del soporte elaborado por el proceso sol-gel, localizado entre 15 y 35 grados [124], así mismo, son apreciados picos en 34 y 54° aproximadamente los cuales corresponden a la hematita (Fe_2O_3) de acuerdo a la referencia [127]. Cabe señalar que estos picos deben aparecer con mayor intensidad, sin embargo, se presenta oclusión del hierro y una mala difusión del oxígeno ocasionada por la altura de la cápsula de porcelana en la cual se llevo a cabo el tratamiento (solo se ésta oxidando el material que está mas expuesto a la superficie). Otro factor, es que el proceso de oxidación

se dio en una atmósfera parcialmente oxidante, debido a la presencia de algunos orgánicos como carbono e hidrógeno (productos de la descomposición de alcohol).

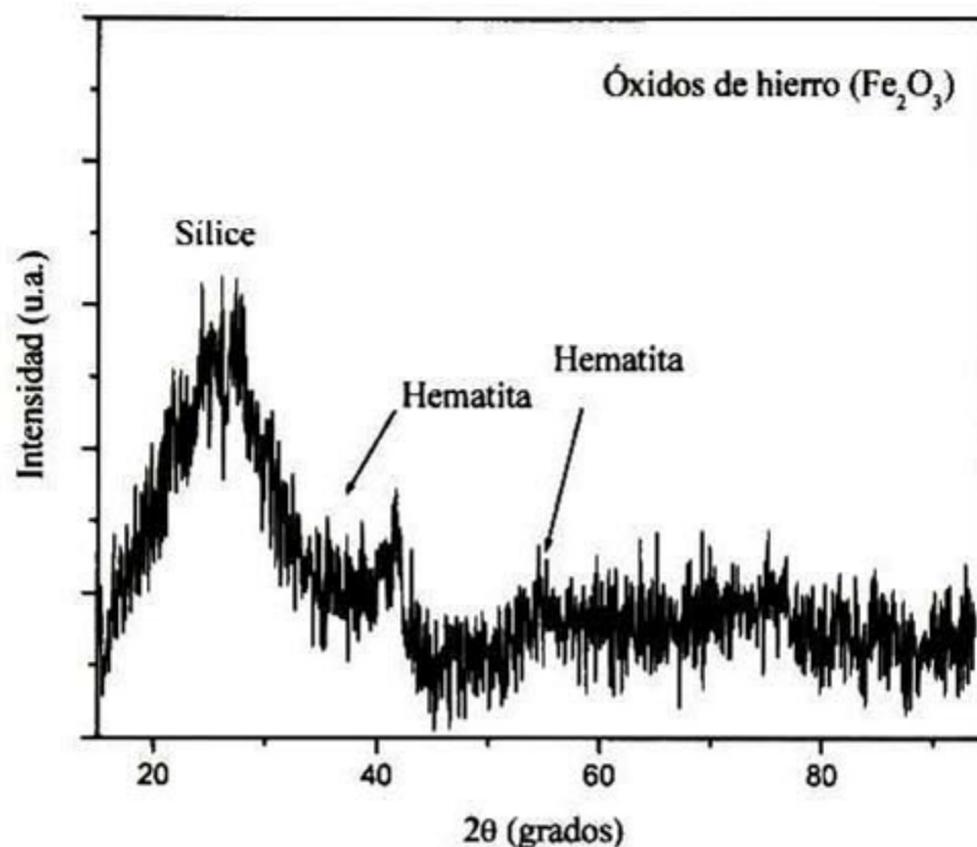


Figura 5.67 Patrón de difracción de RX para el catalizador con composición 50%Fe₂O₃-50%SiO₂ tratados a 600° C.

El tamaño de las partículas de óxidos de hierro oscila entre 15 y 50 nm como es mostrado en el recuadro de la figura 5.68. Mientras que dentro del círculo pueden observarse aglomerados mayores a 100 nm.

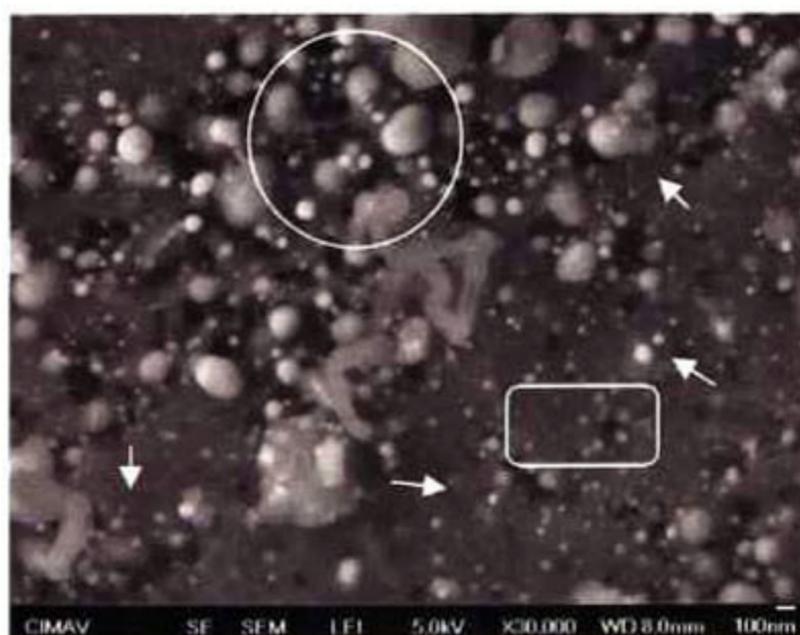


Figura 5.68 Imagen de SEM para las nanopartículas de Fe₂O₃ soportadas sobre sílice sol-gel.

De la misma manera como fueron determinadas las temperaturas de formación de los óxidos de hierro, fue realizado el estudio de reducción de los mismos para obtener el hierro metálico. En la tabla 5.18 son reportados los valores de energía de formación y constantes de equilibrio a diferentes temperaturas. De las cuales, podemos observar que 600° C es la temperatura a partir de la cual se empiezan a reducir los óxidos de hierro.

Tabla 5.18 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención hierro metálico a partir de óxidos de hierro en base a la reacción de reducción: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_{2(g)} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Temperatura (° C)	Energía de formación ΔG (kcal)	Constante de equilibrio K
0	14.371	3.169E-012
100	11.067	3.295E-007
200	8.066	1.879E-004
300	5.330	9.277E-003
400	2.821	1.213E-001
500	0.510	7.177E-001
600	-1.636	2.568E+000
700	-3.654	6.618E+000
800	-5.582	1.370E+001

Tomando en consideración los resultados de la tabla anterior, se decidió reducir los óxidos de hierro a la temperatura de 800° C, que es también la temperatura a la cual se realizó el crecimiento de los nanotubos. De acuerdo con la misma tabla, a esta temperatura se tiene

una energía de formación favorable para que la reacción se lleve a cabo; por lo cual, hay la seguridad de que se formarán partículas de hierro metálico. Dentro del mismo proceso, después de la producción de las partículas catalizadoras, se procedió a la obtención de los NTC, por el método de depósito químico de gas. En la figura 5.69, se muestra el espectro Raman para los NTC obtenidos. En este caso la banda G se localiza a 1580 cm^{-1} , la banda D a 1345 cm^{-1} y la banda de segundo orden (D') a 2703 cm^{-1} . La relación entre las bandas D y G tiene un valor de 0.65, lo cual es indicativo, en comparación con el níquel y con el cobalto, que la calidad de los NTC obtenidos con éste catalizador es baja. Lo anterior significa que las paredes de los NTC contienen defectos, carbón amorfo o alguna otra impureza ajena al sistema.

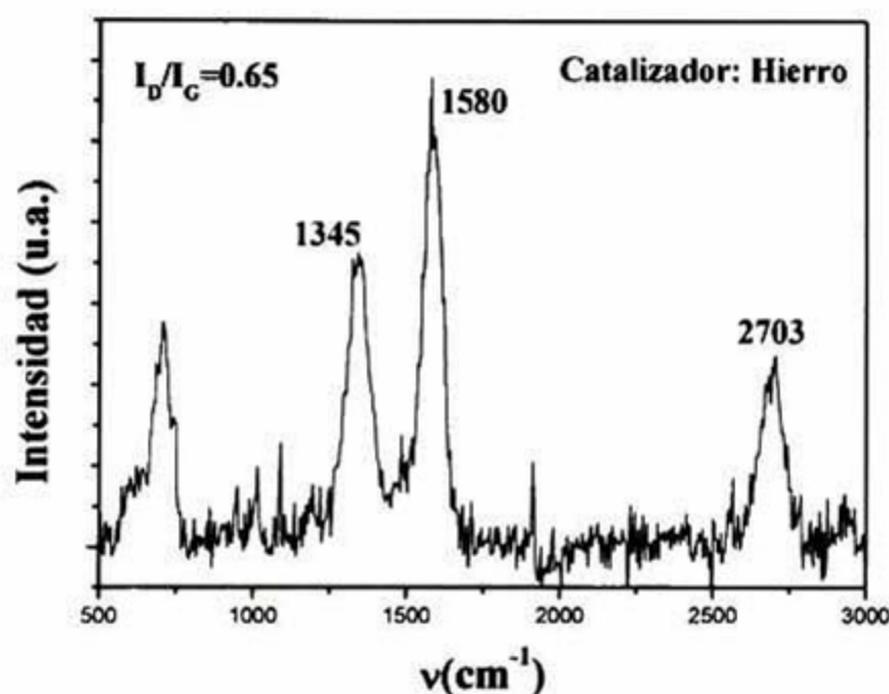


Figura 5.69 Espectro Raman para NTC crecidos a partir de hierro ($50\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $50\%\text{SiO}_2$).

En la figura 5.70 se presentan los NTC crecidos a partir de Fe como catalizador. Se puede apreciar que la productividad de NTC es relativamente baja si se compara con la productividad de NTC crecidos con Ni y Co (figuras 5.57 y 5.63 respectivamente). El crecimiento de estas estructuras se da de manera enredada y al igual que en los casos anteriores la partícula catalizadora queda en la punta del nanotubo (estas partículas se observan como puntos brillantes en los extremos de los NTC en la figura 5.70). De acuerdo

a los resultados obtenidos por Huang [125], el crecimiento con Fe se da de manera no lineal al igual que en el caso de crecimiento con Co, tal como se discute en ése trabajo.

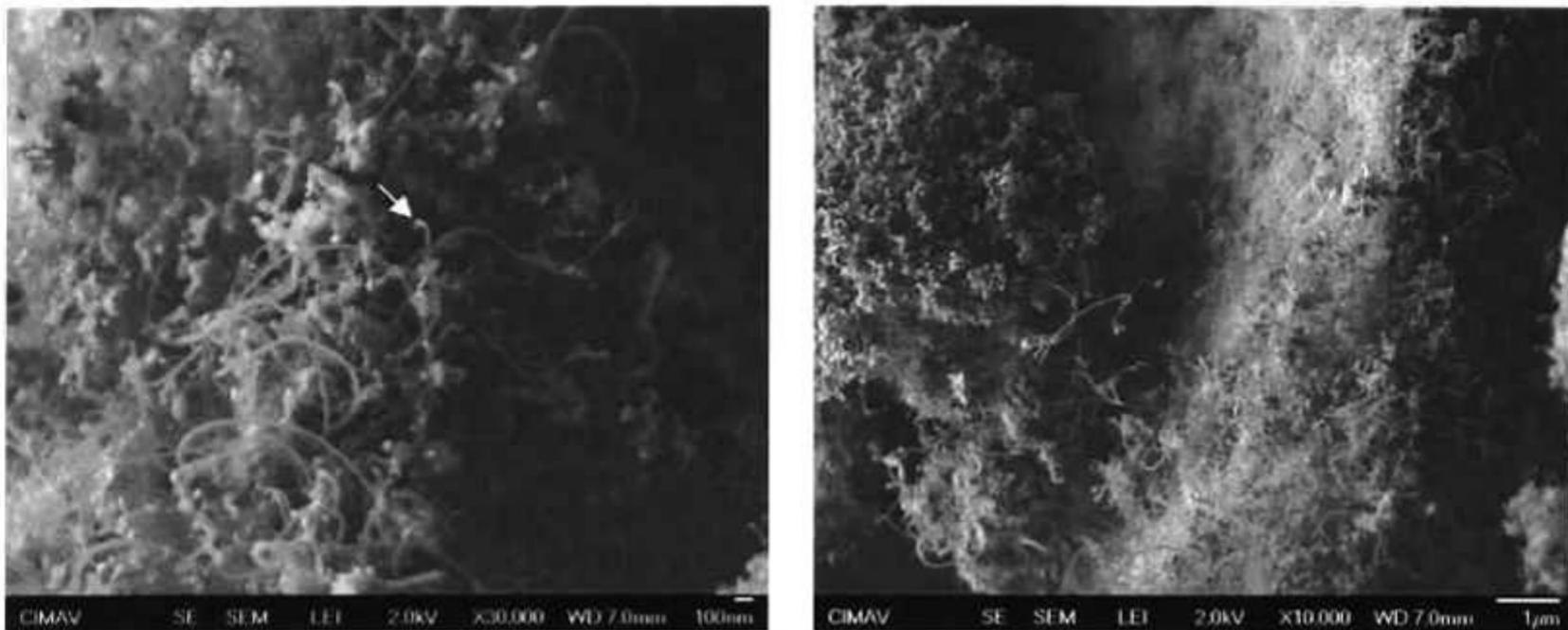


Figura 5.70 Imágenes de SEM correspondientes a NTC crecidos con partículas de Fe soportadas sobre sílice.

En la figura 5.71 se muestra el análisis estructural por TEM de los NTC crecidos a partir de hierro como catalizador. El diámetro externo que presentan los NTC es de 45.81 nm aproximadamente, mientras que el diámetro interno es de 12.35 nm. De acuerdo a la figura 5.71b se tienen aproximadamente 57 capas hacia cada lado del nanotubo, las cuales están separadas una de otra aproximadamente de 0.34 nm. Dicha distancia corresponde a la separación entre láminas de grafeno en el grafito, por tanto existe una fuerza de enlace tipo Van der Waals entre los nanotubos concéntricos de acuerdo a la definición de un nanotubo multipared. Otro efecto observado en la figura 5.71a es que el crecimiento del NT no es de tipo lineal, esto posiblemente se atribuye a la presencia de partículas catalizadoras encapsuladas en el NTC.

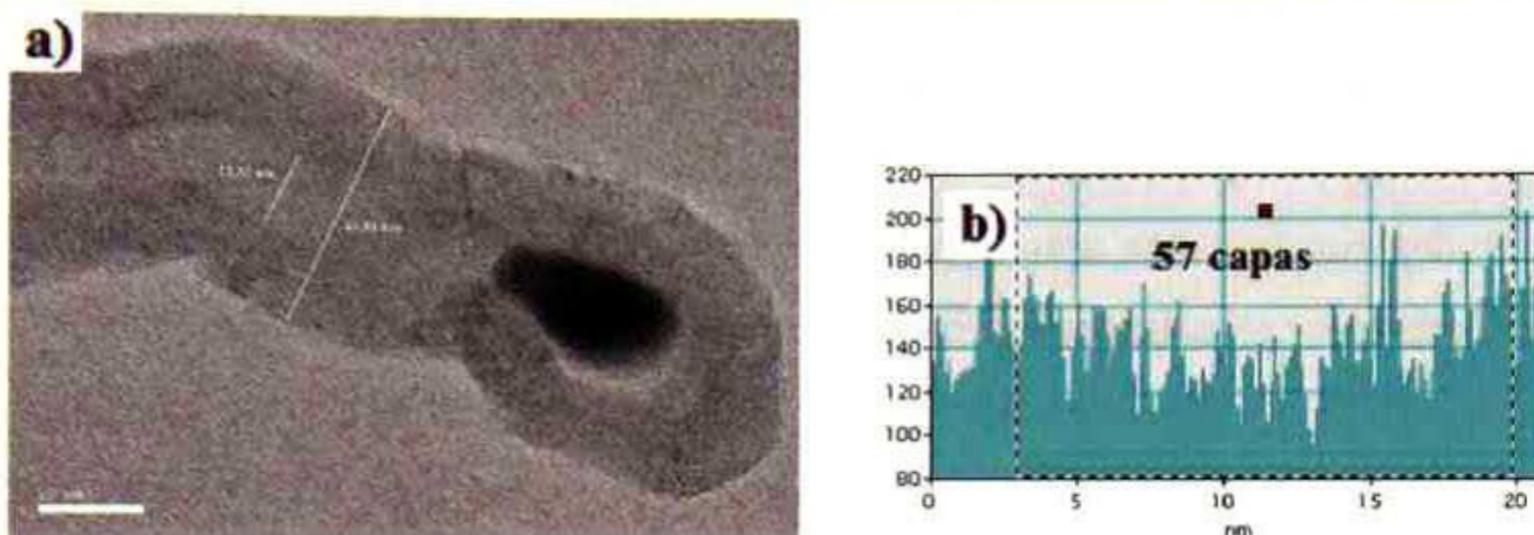


Figura 5.71 Análisis estructural de NTC crecidos a partir de hierro como catalizador. (a) Imagen de TEM en la cual se muestra el diámetro externo e interno del NTC, (b) esquema de perfiles mostrando el número de capas presentes.

Adicionalmente, en la figura 5.71a se aprecia la presencia de una partícula de hierro encapsulada dentro del nanotubo. En años recientes, se publicaron diversos trabajos donde se discuten las propiedades de estos sistemas, entre ellas se destacan las propiedades ferromagnéticas del hierro. Esta propiedad puede verse afectada por la formación de óxidos, pero al estar encapsulado el hierro dentro del NTC, aquél se recubre por el carbono que lo rodea y de esta manera se evita su oxidación y posibles contribuciones antiferromagnéticas. Lo anterior confiere a estos sistemas una potencial aplicación como nanoestructuras en el ámbito computacional [40-43].

V.2b.6 Producción de nanotubos de carbono utilizando molibdeno como catalizador.

Se evaluó también la utilización del Mo como catalizador en el crecimiento de los NTC. A partir del molibdato de amonio se obtuvo directamente el óxido de éste metal sin necesidad de dar un tratamiento de oxidación a elevadas temperaturas como en el caso de los catalizadores anteriores (Ni, Co, Fe). El molibdato de amonio, de acuerdo a la referencia

[128], se descompone a la temperatura de 190° C. Posteriormente el óxido se reduce desde temperaturas relativamente bajas, como se muestra en la tabla 5.19. El tamaño de partícula del óxido de molibdeno se muestra en la figura 5.72. Dentro de recuadro blanco, se observan partículas con tamaños aproximados de 15 a 20 nm; mientras que dentro del círculo rojo se muestran aglomerados sobre cúmulos de sílice de aproximadamente 150 nm.



Figura 5.72 Imagen de SEM para las nanopartículas de MoO_3 soportadas sobre sílice sol-gel (50% MoO_3 - 50% SiO_2). Círculo rojo: aglomerados de óxidos de molibdeno con sílice. Recuadro blanco y flecha: partículas con tamaños entre 15 y 20 nm.

En la tabla 5.19 se muestran la energía libre de Gibbs y las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas para la reacción de reducción del óxido metálico ($\text{MoO}_3 + \text{H}_{2(g)} = \text{Mo} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$). De los datos de la tabla se aprecia que la reacción de reducción del óxido de molibdeno (MoO_3) a molibdeno metálico (Mo) se ve altamente favorecida a la temperatura de 800° C. Se decidió entonces, al igual que en los casos anteriores, realizar la reducción del óxido de molibdeno a la temperatura de 800° C y posteriormente a esa misma temperatura realizar el crecimiento de los NTC; esto con el propósito de no incrementar los diferentes tiempos de tratamiento para la obtención de los mismos. Teóricamente se aprecia

que a la temperatura seleccionada se tiene una energía de formación alta para la formación de molibdeno metálico.

Tabla 5.19 Energías de formación a diferentes temperaturas y valor de la constante de equilibrio para la obtención molibdeno a partir del óxido de molibdeno de acuerdo a la reacción de reducción $\text{MoO}_3 + \text{H}_{2(g)} = \text{Mo} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Temperatura (° C)	Energía de formación ΔG (kcal)	Constante de equilibrio K
0	-3.486	6.154E+002
100	-6.410	5.684E+003
200	-9.078	1.561E+004
300	-11.532	2.499E+004
400	-13.805	3.037E+004
500	-15.920	3.166E+004
600	-17.893	3.014E+004
700	-19.741	2.715E+004
800	-21.475	2.365E+004

En la figura 5.73 se muestra el espectro Raman para los NTC crecidos a partir de partículas metálicas de molibdeno. Las bandas D y G características de este material de carbono, aparecen aproximadamente a una frecuencia de 1342 y 1575 cm^{-1} respectivamente, mientras que la banda D' (doble resonancia de la banda D) aparece a 2690 cm^{-1} . En este espectro también se muestra la relación entre las bandas D y G, la cual tiene un valor de 0.90 indicando que el NTC obtenido contiene impurezas; o bien, que no se formaron completamente las paredes y por tanto se tienen vacancias presentes.

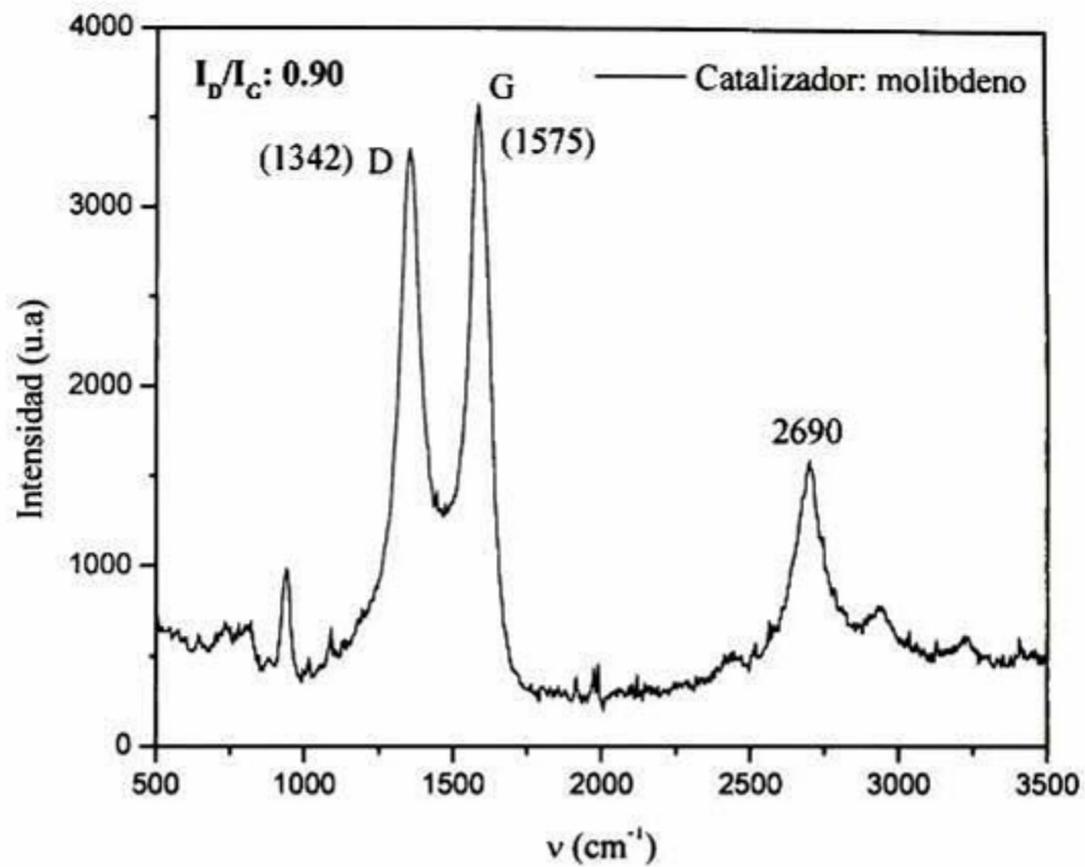


Figura 5.73 Espectro Raman para los NTC crecidos a partir de molibdeno como catalizador.

En la figura 5.74 se muestra el crecimiento de los NTC a partir de molibdeno, donde se aprecia que la productividad también es baja respecto al níquel (figura 5.57) y el crecimiento no es de tipo lineal. Una de las posibles razones es que las partículas metálicas quedaron cubiertas por la matriz de sílice gel y el área superficial expuesta al precursor de carbono fue muy baja. Por otra parte, la temperatura a la cual se crecieron los NTC tal vez no fue suficiente para que todo el catalizador contenido en el soporte reaccionara con el precursor. De acuerdo a lo reportado en varios artículos, el crecimiento de NTC a partir de molibdeno como precursor se lleva a cabo a temperaturas por arriba de 800° C dependiendo del precursor de carbono utilizado [129].

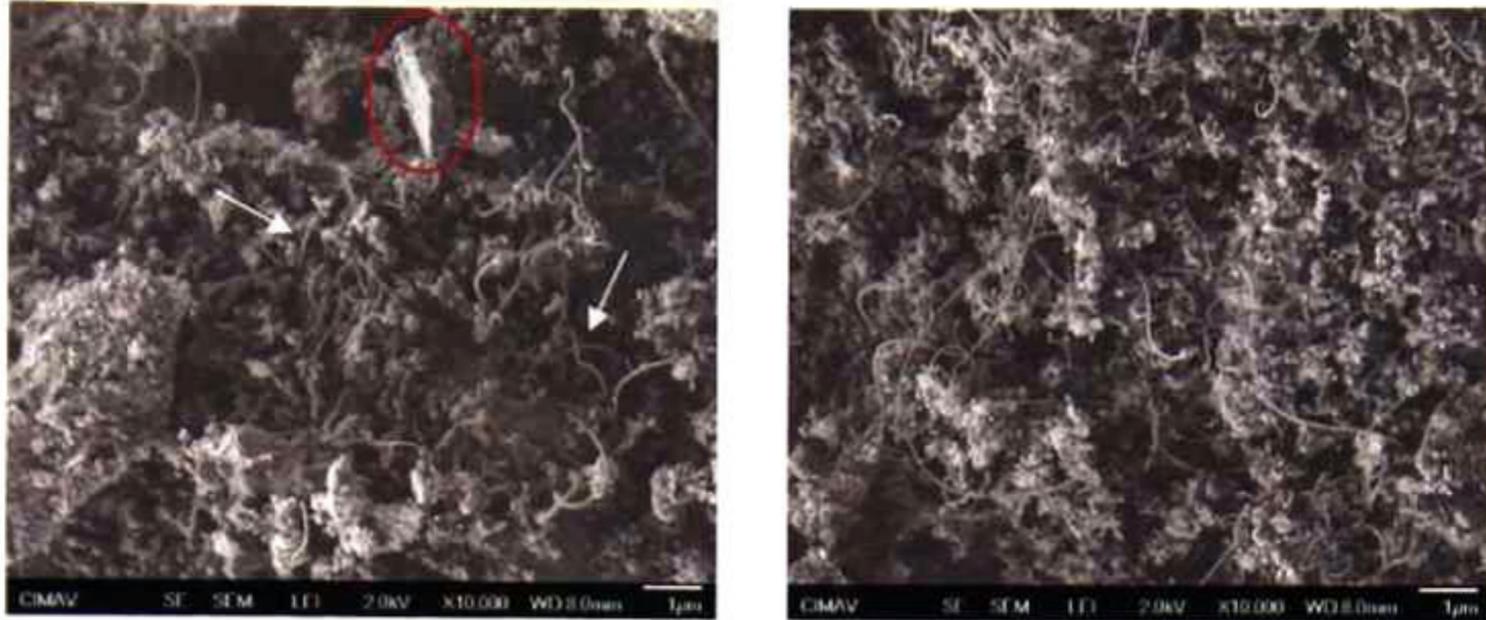


Figura 5.74 Imágenes de SEM correspondientes a NTC crecidos a partir de molibdeno soportado sobre sílice (50% MoO_3 - 50% SiO_2).

El diámetro de los NTC crecidos a partir de molibdeno oscila entre 64.8 y 70 nm aproximadamente; pero también se observan NTC con diámetros mayores (ver en la figura 5.75, NTC resaltado con la flecha). Las muestras obtenidas del crecimiento de NTC con éste catalizador, al igual que con hierro y cobalto, contienen muchas impurezas de sílice. En este caso, no es conveniente aplicar el proceso de purificación como en el caso del níquel, la razón, es que la cantidad de NTC obtenidos es muy baja y la cantidad recuperada después de la purificación es menor al 15% del peso inicial de la muestra sometida a purificación (muestra inicial: soporte + catalizador + NTC crecido). Una de las posibles razones por las cuales la producción de NTC fue baja, es que el catalizador quedó inmerso en la sílice y por tanto, fueron pocos los sitios activos que quedaron expuestos en la superficie.

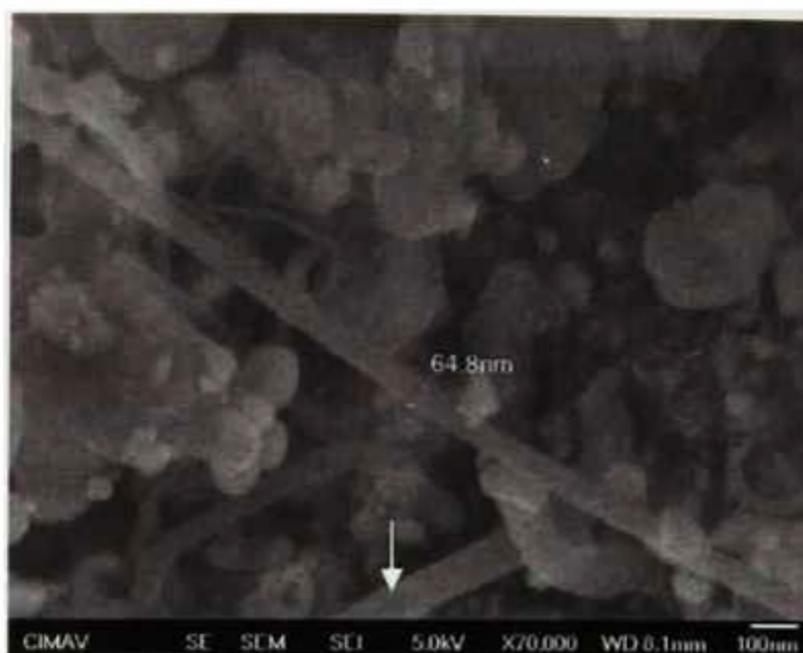


Figura 5.75 Imagen de SEM mostrando un NTC al centro donde se observa que el diámetro externo promedio oscila alrededor de los 64.8 nm.

V.2b.7 Producción de nanotubos de carbono utilizando Níquel Molibdeno como catalizador.

Dentro de los catalizadores utilizados para el crecimiento de NTC, también fueron consideradas las posibles combinaciones entre los catalizadores individuales (Ni, Co, Fe, Mo); sin embargo, solo se presentan los resultados de la combinación más representativa. Para la oxidación y reducción de los óxidos en este catalizador binario, fueron empleadas las temperaturas designadas para los catalizadores individuales. Considerando lo anterior, el proceso de oxidación se realizó a 600° C y el proceso de reducción a 800° C (temperatura de crecimiento de los NTC). En el patrón de difracción de rayos X de la figura 5.76, son mostrados los picos característicos de los óxidos de molibdeno y de una aleación de los catalizadores individuales.

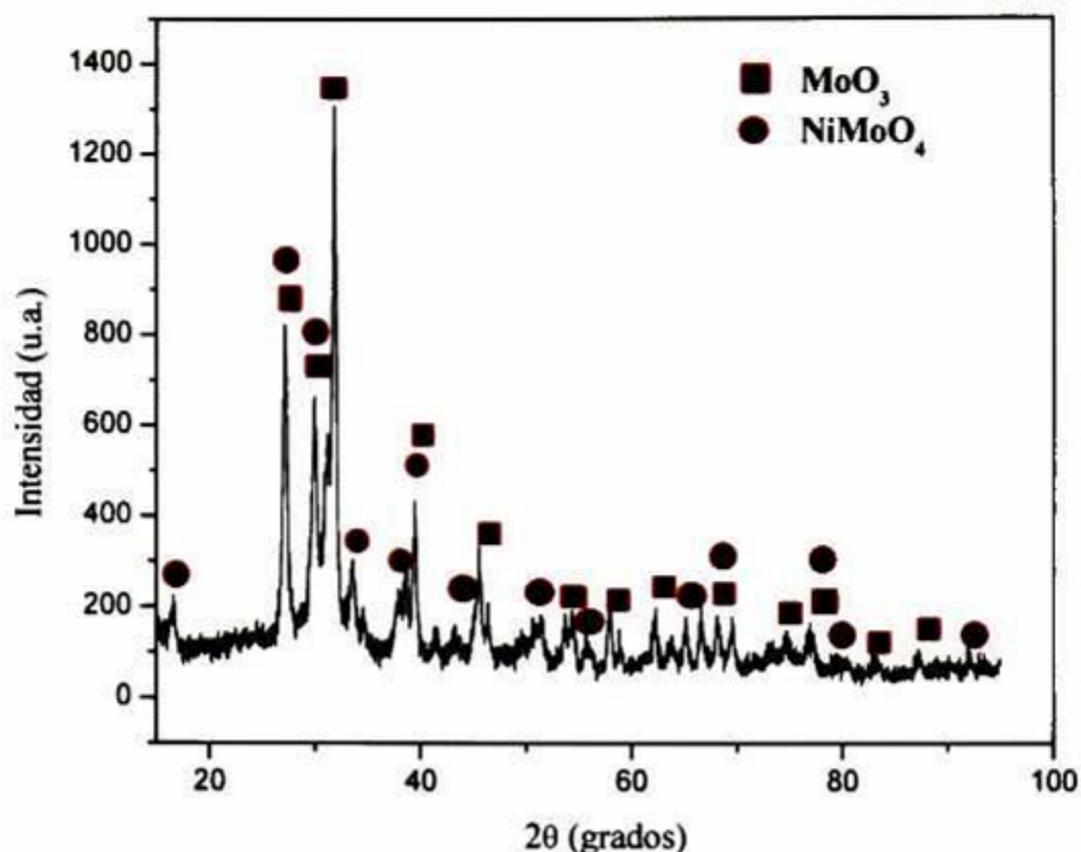


Figura 5.76 Patrón de difracción de rayos X para los óxidos del catalizador binario Ni-Mo.

Los picos marcados con un cuadro corresponden a la estructura cristalina de los óxidos de molibdeno (MoO_3), mientras que los marcados con un círculo corresponden a los óxidos de la aleación níquel – molibdeno (NiMoO_4). Los NTC se crecieron utilizando el catalizador formado como se describe, bajo las condiciones mencionadas en el capítulo de la metodología. En la figura 5.77a se muestran las bandas Raman características de los NTC crecidos a partir del catalizador de Ni-Mo. Las bandas que aparecen entre 200 y 1000 cm^{-1} corresponden a las bandas de vibración del catalizador Ni-Mo, tal y como se muestra en la figura 5.77b. La banda tangencial G en la figura 5.77a está ubicada en 1575 cm^{-1} , y la frecuencia de la banda de desorden inducido tiene un valor de 1353 cm^{-1} . La relación de intensidad entre estas dos bandas es de 0.53, indicando con esto que existe relativamente un poco de desorden en la estructura del NTC, ya que, de acuerdo a estudios anteriores realizados para determinar la calidad de los NT, esta relación debe tener un valor menor a 0.45.

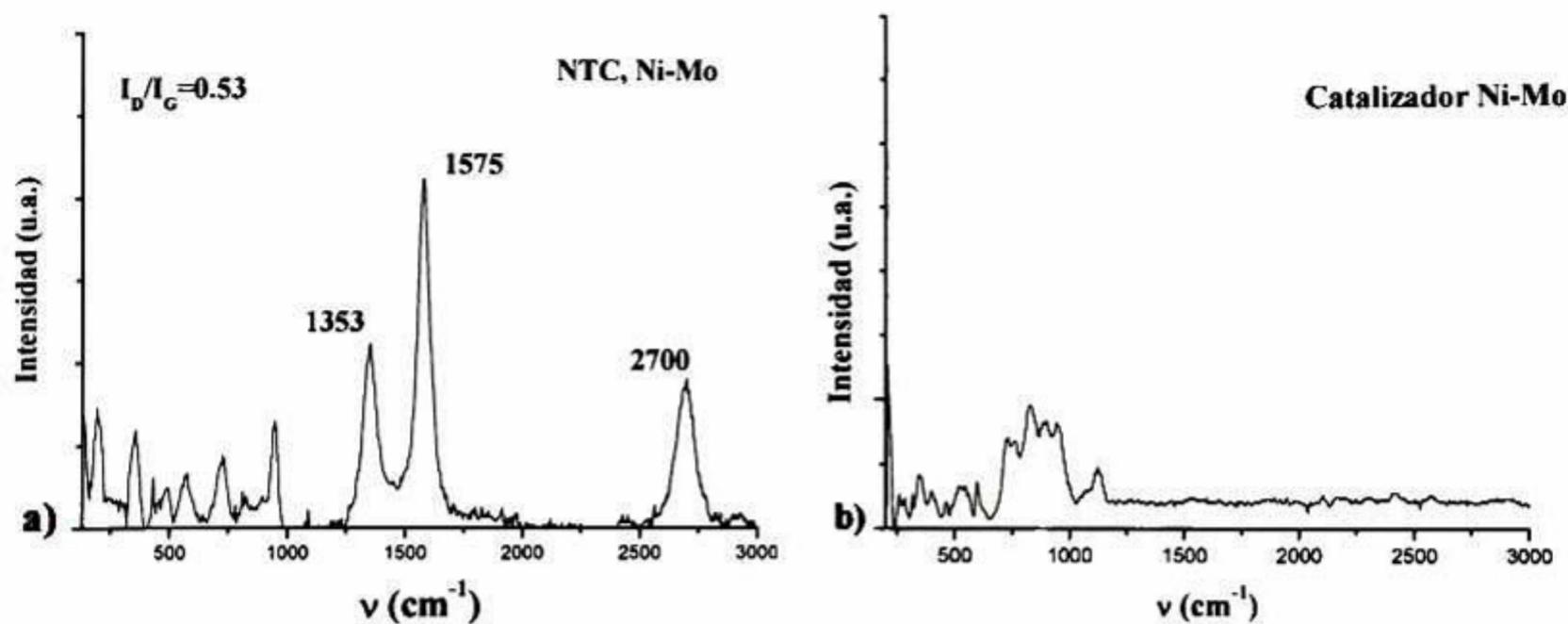


Figura 5.77 Espectros Raman que muestran (a) las bandas características de vibración de los NTC crecidos a partir de Ni-Mo como catalizador y (b) las bandas características del catalizador Ni-Mo.

En la figura 5.78 se observan imágenes de SEM de los NTC crecidos a partir de éste catalizador. Como puede verse, se tiene una producción alta de NT, mientras que la forma en que crecen es de manera enredada, y no de forma lineal como en el caso del níquel (figura 5.78a). Otra característica de estos NT, es que son cerrados y la punta es en forma de cono como se aprecia en el recuadro rojo de la figura 5.78b. Cabe resaltar que algunas partículas catalizadoras se sitúan en la punta de los NTC y otras se sitúan en las paredes de éstos. Estas partículas se aprecian como puntos brillantes en la figura 5.78a (dentro del recuadro blanco). En la figura 5.78c se muestran algunas zonas en las cuales se realizó un microanálisis por dispersión de energía, cuyos resultados se reportan en la tabla 5.20. El microanálisis en las zonas 1, 3, 5 y 6 (spectrum 1, 3, 5 y 6) indica que se trata de partículas de Ni-Mo, mientras que, en la zona 2 (spectrum 2) el resultado del microanálisis indica que la partícula corresponde a níquel solamente. Con esto, se corrobora el resultado arrojado por el patrón de difracción de rayos X, que mostraba picos para los catalizadores individuales (mostrando la no interacción entre los óxidos de níquel y molibdeno; así como,

picos correspondientes a la aleación Ni-Mo (interacción entre los óxidos individuales)). El microanálisis en la zona 4 (spectrum 4) indica que en ese punto solo se tiene carbono correspondiente al NTC.

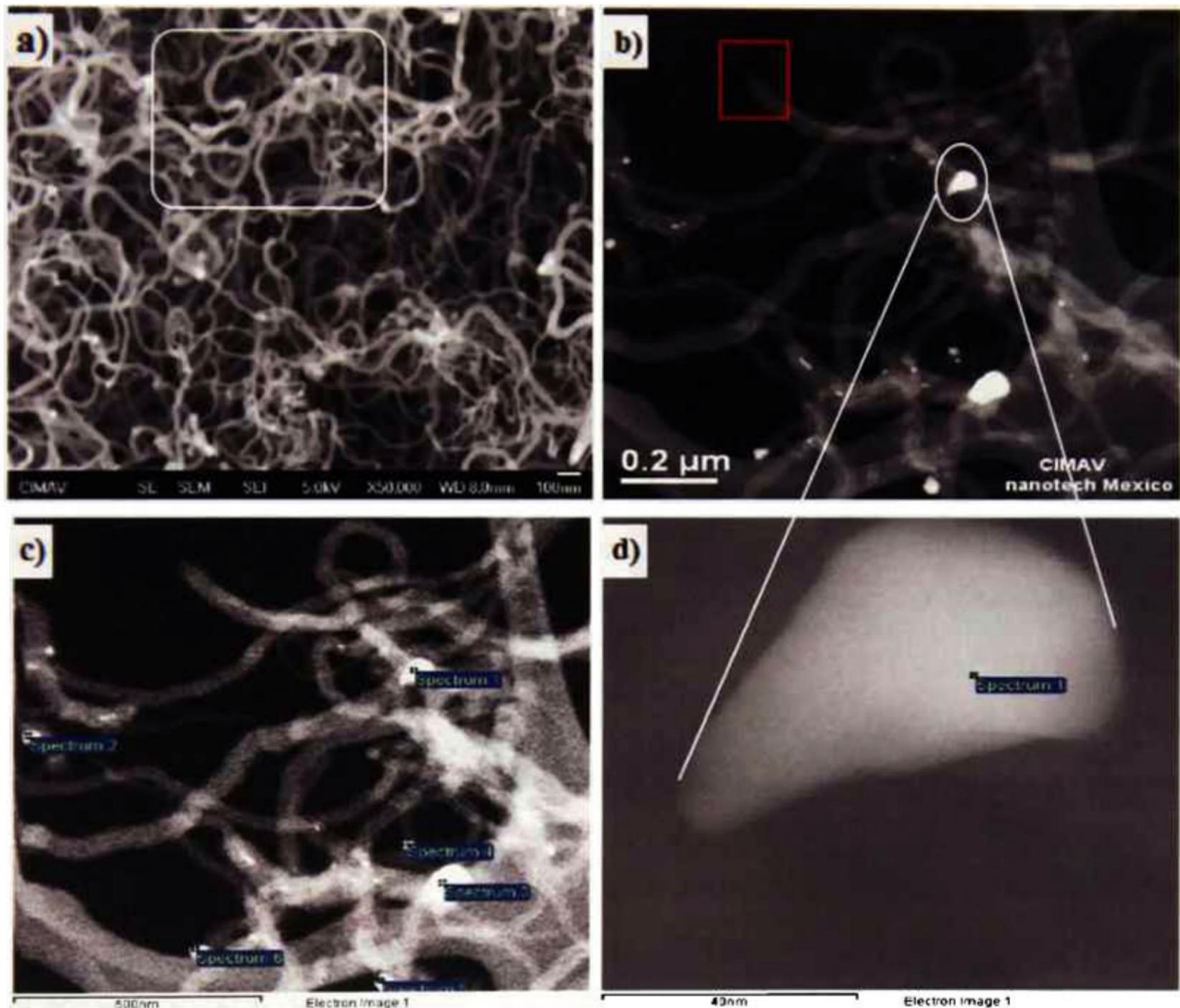


Figura 5.78 Imágenes de SEM para los NTC crecidos a partir de Ni-Mo como catalizador. (a) Alta producción de NT enredados, (b) dentro del recuadro se muestra la terminación en forma de cono de uno de los NTC, (c) diferentes puntos en los cuales se realizó microanálisis por dispersión de energía, (d) acercamiento de una partícula cónica de Ni-Mo.

Tabla 5.20 Porcentajes en peso de los componentes presentes en cada una de las zonas de análisis, de acuerdo a la figura 5.78c.

Zona	% peso C	% peso Ni	% peso Mo
Zona 1	25.08	72.41	2.52
Zona 2	79.17	20.83	0.00
Zona 3	45.85	52.30	1.85
Zona 4	100.00	0.00	0.00
Zona 5	54.18	45.82	0.00
Zona 6	81.80	18.20	0.00

La figura 5.78d muestra el acercamiento de la partícula dentro del círculo de la figura 5.78b. A ésta partícula se le realizó microanálisis por EDS para determinar su composición, reportándose los valores obtenidos para el carbono, el níquel y el molibdeno en la tabla 5.21. La forma de esta partícula es cónica y muestra un tamaño aproximado de 40 nm de ancho y de 50 a 60 nm aproximadamente de largo. Este comportamiento lo presentan aproximadamente de un 30 a un 40% del total de las partículas catalizadoras presentes en la muestra. La formación de estas partículas cónicas también se observó por otros investigadores [130] para el crecimiento de NTC a partir de paladio como catalizador.

Tabla 5.21 Porcentaje en peso de los componentes presentes en la zona de análisis mostrada en la figura 5.78d.

Zona	% peso C	% peso Ni	% peso Mo
Zona 1	29.60	68.03	2.37

En la figura 5.79 se muestra una partícula de catalizador dentro del NTC. El mismo efecto se observó en el crecimiento de NTC con hierro; sin embargo, con hierro el diámetro interno se distinguía fácilmente y la morfología de la partícula era aproximadamente esférica. En el caso del crecimiento con Ni-Mo, la partícula es alargada y tiene

aproximadamente 10 nm de ancho por 40 nm de largo. Una de las características más importantes de estos NTC, es que las paredes no son paralelas al eje del tubo, tienen cierto ángulo de inclinación y en algunos casos los NT están completamente cerrados (no existe diámetro interno). En la figura 5.79b se observa la inclinación de las paredes de 40 a 70° aproximadamente y se aprecia cómo se forman conos sobrepuestos. Esta es una de las explicaciones por las cuales se observa crecimiento de NTC con terminación en punta (ver la figura 5.78b). El diámetro externo de estas estructuras es de aproximadamente 34.31 nm, con alrededor de 35 capas a cada lado. Conforme el cono se va formando, el diámetro interno disminuye de 7.45 nm a menos de 3 nm aproximadamente hacia la punta.

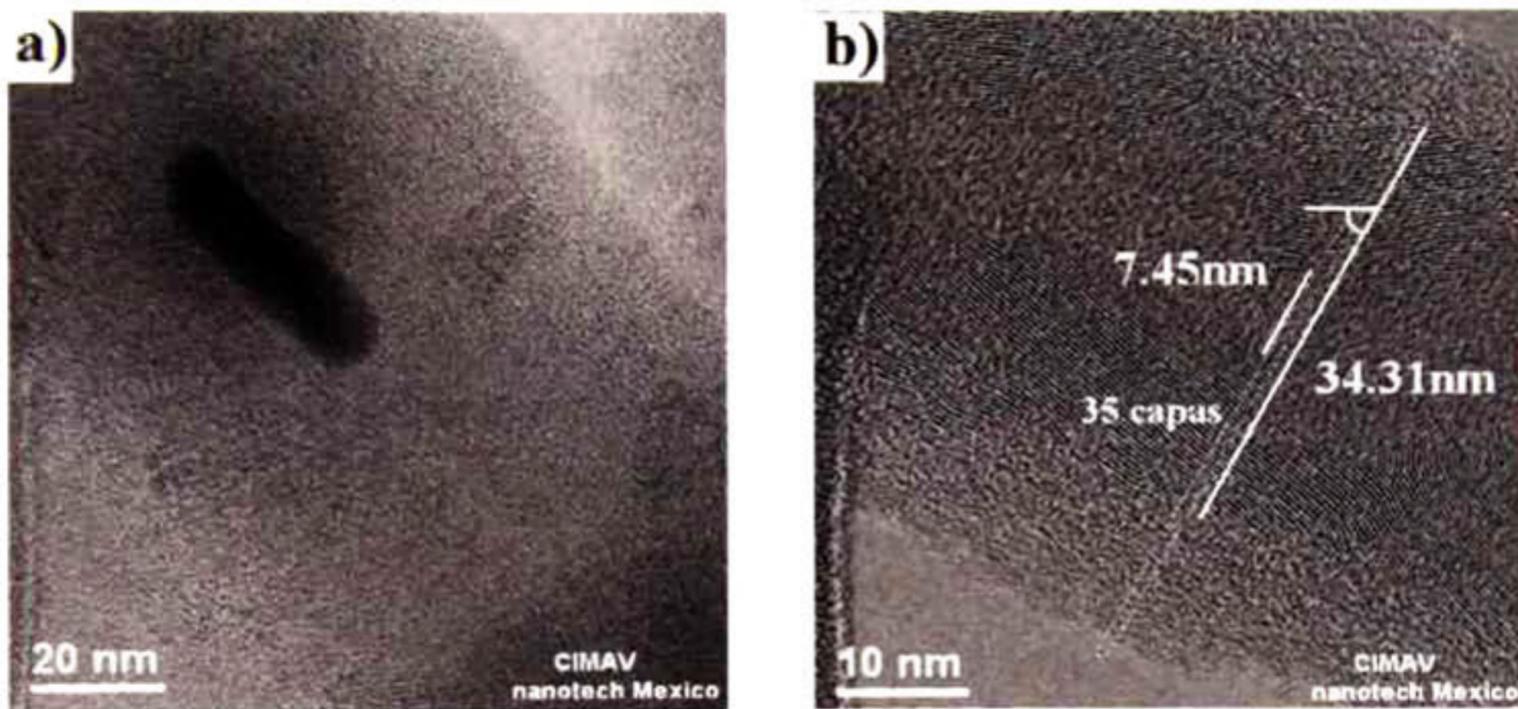


Figura 5.79 Imágenes de TEM de NTC crecidos a partir de Ni-Mo. (a) Partícula de Ni-Mo encapsulada en el NT, (b) estructuras cónicas y paredes con un ángulo aproximado de inclinación entre 60 y 70°.

Una de las posibles explicaciones a este tipo de crecimiento es que la estructura cónica se da a lo largo de la forma triangular de las partículas de Ni-Mo (forma triangular de la partícula cónica mostrada en la figura 5.78d). Cuando la estructura crece al lado contrario de la forma triangular de la partícula catalizadora, crecen arreglos cónicos cerrados. En el caso de crecimiento con partículas de Pd, se propuso un mecanismo de crecimiento que puede aplicarse en este caso también [130]. Durante el proceso de reducción ($T = 800^{\circ} \text{C}$)

se forman cúmulos de Ni-Mo con forma de poliedros los cuales se fragmentan formando múltiples partículas algunas con forma poligonal. Las especies de carbono interactúan con las mencionadas partículas, difundiendo a lo largo de la superficie expuesta y entre los límites de grano. Dicho de otra manera, el carbono difunde sobre las partículas cónicas expuestas y precipita formando conos de grafito. A medida que el carbono sigue difundiendo y creando nuevos conos, estos desplazan a los conos ya formados. Finalmente se tiene la estructura de conos sobrepuestos como se muestra en la figura 5.79b. En la figura 5.80 se muestra el mecanismo propuesto para el crecimiento de éstas estructuras a partir de Pd.

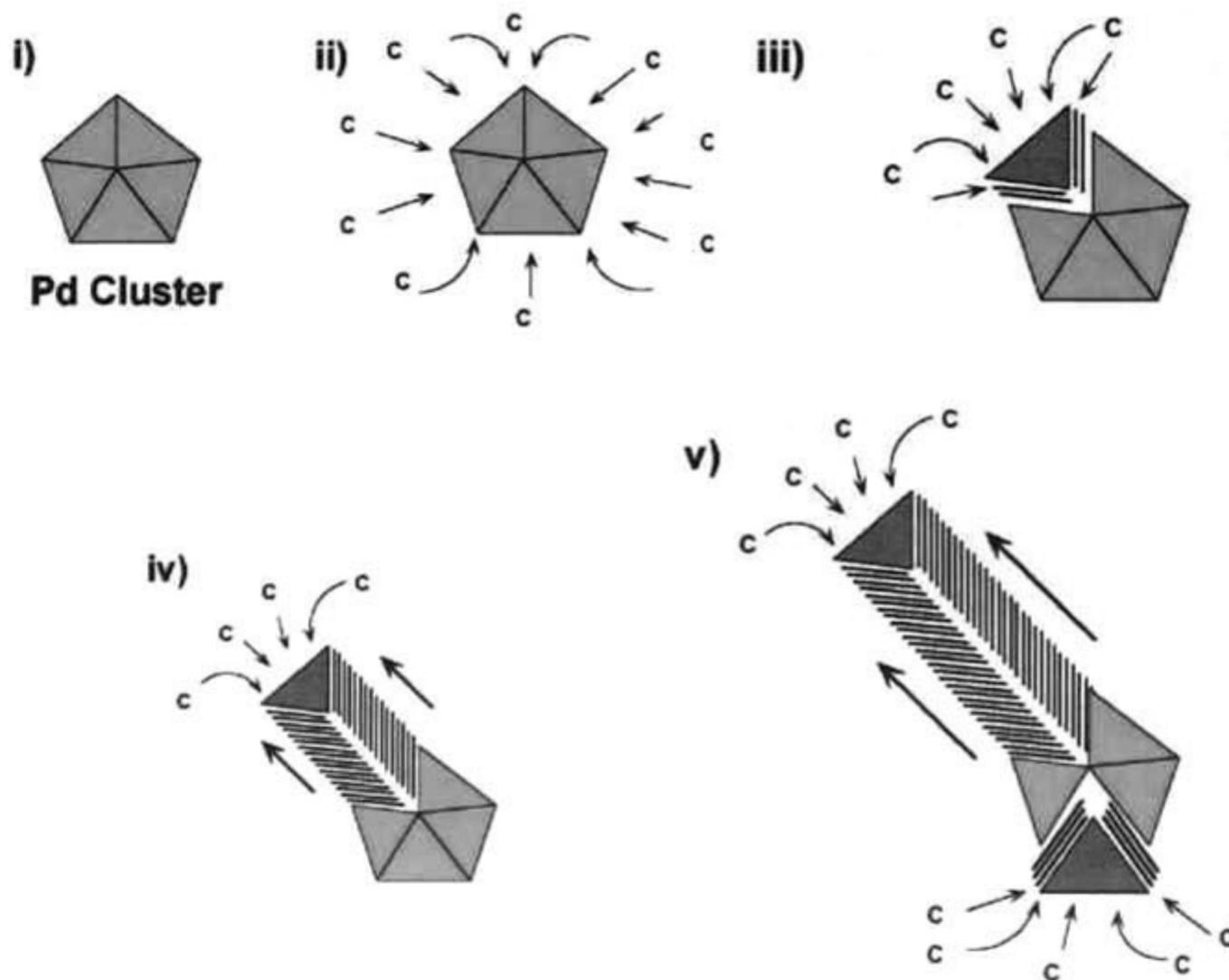


Figura 5.80 Mecanismo de formación de estructuras cónicas de carbono a partir de partículas de Pd [130], donde se aprecia: i) formación del cluster, ii) difusión del carbono a lo largo de la superficie expuesta y sobre los límites de grano, iii) fragmentación del cluster en partículas con forma de diamante, difusión sobre el área expuesta y precipitación del

carbono en el lado contrario, iv) y v) continua la difusión del carbono creando conos nuevos los cuales se desplazan sobre los conos ya formados. Un mecanismo similar puede explicar la formación de estas estructuras con el catalizador Ni-Mo.

El grupo de J. C. Charlier [131], calculó en años anteriores las propiedades electrónicas de nanoconos, encontrando que éstos presentan acumulación de carga electrónica hacia la punta y que existe una localización de estados cercanos al nivel de Fermi. Estas características le dan a éstos materiales la posibilidad de ser aplicados como emisores de campo.

De acuerdo al estudio de los catalizadores individuales, así como del catalizador binario Ni-Mo, se decidió dopar los NTC crecidos a partir de níquel. La razón es que son los que presentan un crecimiento de tipo lineal; y de acuerdo a los resultados teóricos obtenidos, se espera un cambio estructural que solo podrá ser detectado en NTC que no contengan imperfecciones en la red tales como los crecidos con níquel. En la tabla 5.22 se resumen las características de crecimiento con cada uno de los catalizadores estudiados.

Tabla 5.22 Resumen de características de NTC crecidos con diferentes catalizadores.

Catalizador	Tipo de crecimiento	de Diámetro externo (nm)	Diámetro interno (nm)	Número de capas hacia cada lado	Relación I_D/I_G
Níquel	Lineal	~ 85.05	~ 23.61	69	0.416
Cobalto	No lineal	~27.22 42.12	- 9.1-9.5	4-12	0.26
Hierro	No lineal	45.81	12.35	57	0.65

Molibdeno	No lineal	64-70	20	70	0.90
Ni-Mo	Cónico	34	7.45-2	35	0.53

V.2c Dopaje de nanotubos de carbono con P, K y Al.

El dopaje de nanotubos de carbono tiene el objeto de modificar las propiedades químicas, estructurales y electrónicas de los mismos para activarlos químicamente y de esta manera interactúen con otros sistemas. El dopaje fue realizado a partir de la vaporización de los reactivos que contienen a los elementos dopantes tal como se describe en el capítulo de la metodología. Los nanotubos dopados fueron caracterizados por diferentes técnicas como espectroscopía micro-Raman, SEM, HRTEM y TGA.

V.2b.1 Nanotubos de carbono crecidos con níquel y dopados con fósforo.

En la figura 5.81a se observan las bandas características de los NTC. Las bandas D y G para estos materiales sin dopaje, tienen un ancho medio de 82.77 y 66.50 respectivamente. Las bandas del NTC dopado con fósforo (figura 5.81b) tienen un ancho medio de 230 (banda D) y 91 (banda G) respectivamente. El ensanchamiento de la banda de desorden inducido se atribuye a la introducción del fósforo como elemento dopante. La relación entre la banda D y la banda G aumenta 0.724, en comparación con la relación entre las bandas D y G del NT sin dopaje. Los resultados concuerdan con la esperada baja calidad de los NTC ocasionada por la presencia de altas cantidades de carbón amorfo, por la mala grafitización de las paredes o bien por la introducción de defectos en la red.

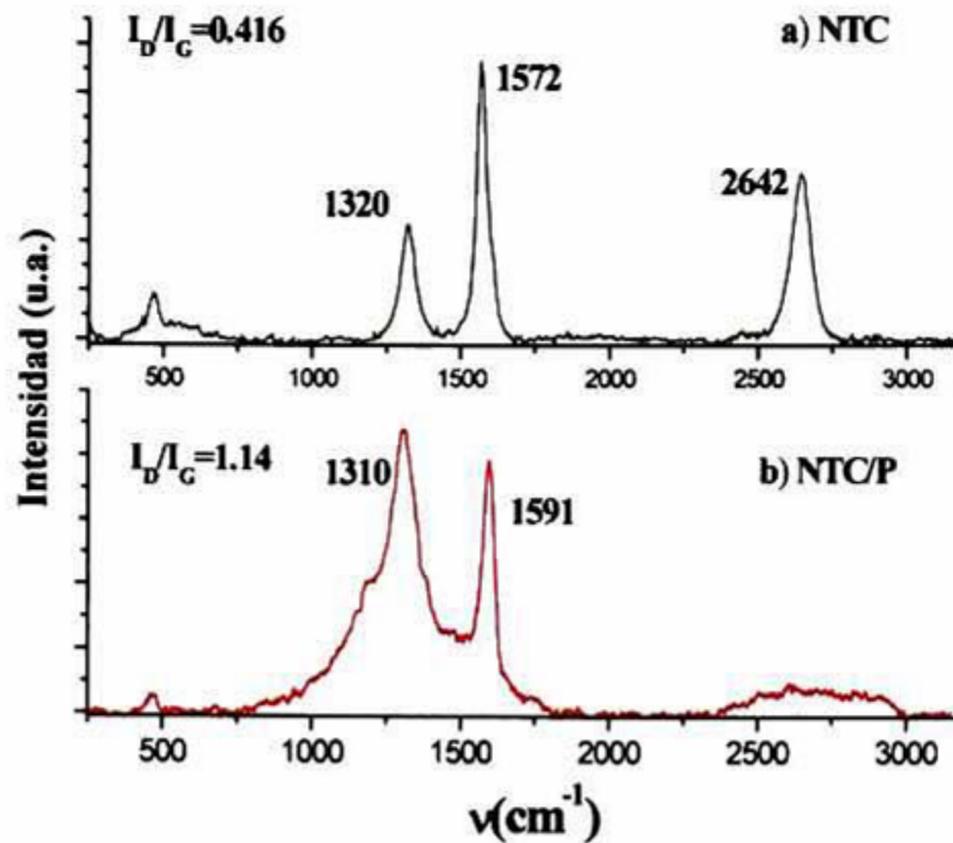


Figura 5.81 Espectros Raman para (a) NTC sin dopaje y (b) NTC dopados con fósforo.

Para estudiar detalladamente el cambio en las bandas Raman, se realizó la deconvolución de éstas con ayuda del programa PeakFit versión 4. En la figura 5.82a se observan las bandas para el NTC sin dopaje. En el espectro de la figura 5.82b, se observa que la banda D tiene dos componentes, una a 1334 y otra a 1356 cm^{-1} aproximadamente. La contribución de estas bandas se debe a la amplia distribución de diámetros presente en la muestra. Cuando se trata de NTC de pared sencilla esta banda aparece con menor intensidad y con un ancho medio menor. Mientras que, si se tienen NTC con diámetros diferentes esta banda se ensancha sumándole además, la contribución de los posibles defectos en las paredes o la presencia de carbón amorfo. Por otro lado, teóricamente la banda G consta de 6 componentes con simetrías A_{1g} , E_{1g} y E_{2g} y de carácter longitudinal y transversal cada una. En la experimentación aparecen por lo regular dos componentes principales, G^+ entre 1590 y 1600 cm^{-1} y G^- a 1570 cm^{-1} aproximadamente. En la figura 5.82b, se observan 3 componentes, la primera a 1568 y las siguientes a 1579 y 1603 cm^{-1} . Las bandas con frecuencias menores a 1580 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración A_{1g} , E_{1g} y E_{2g} , estos modos son independientes del diámetro del nanotubo a diferencia de la banda D. La

banda a 1580 cm^{-1} está asociada al modo tangencial del grafito, que en el caso de NTC también es independiente del diámetro. La banda G es un parámetro de gran ayuda para la determinación del carácter del NTC; la componente G^+ está asociada a vibraciones longitudinales de los átomos de carbono a lo largo del eje del NTC, y su posición es sensible a fenómenos de transferencia de carga ocasionados por la introducción de diferentes elementos dopantes. Dicha banda se desplaza a mayores frecuencias si el elemento dopante es aceptor y a menores si es donador [132].

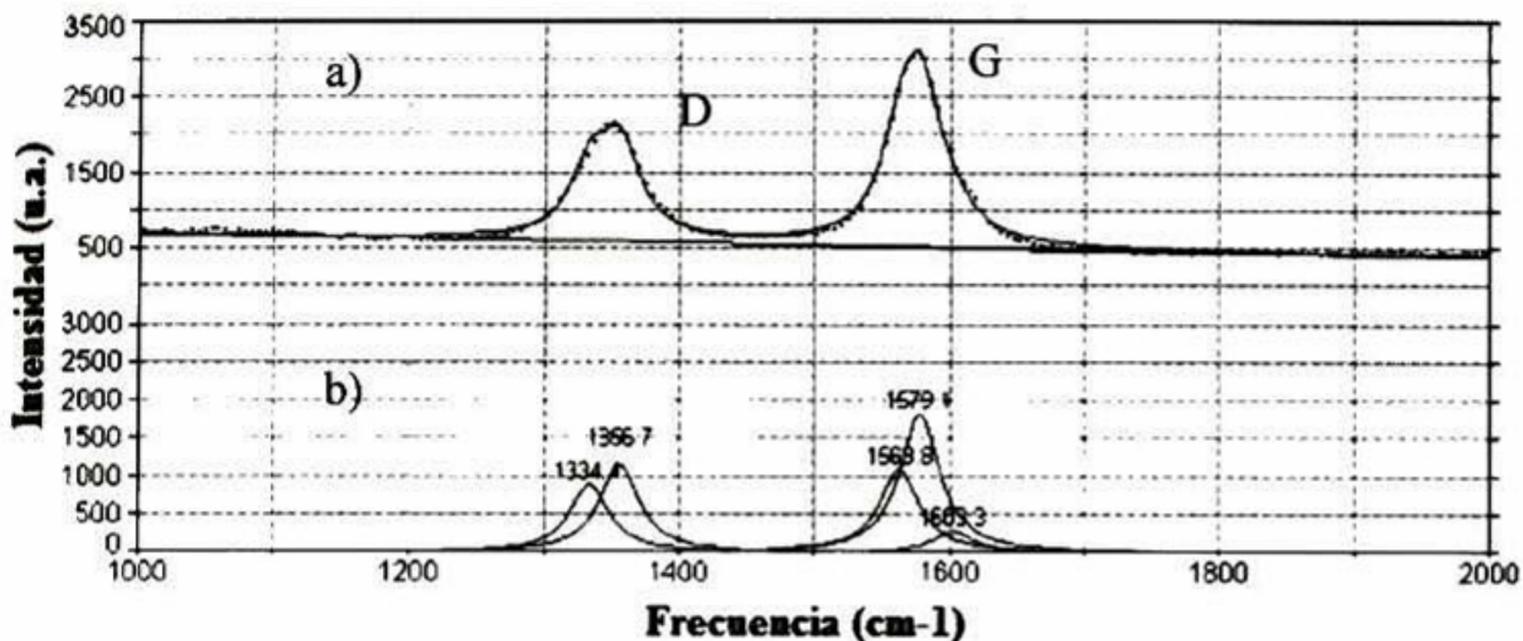


Figura 5.82 Espectro Raman para (a) NTC sin dopaje y, (b) deconvolución lorentziana de las bandas D y G, obtenidas por el programa PeakFit versión 4.

En la figura 5.81b y 5.83a se observa claramente el ensanchamiento de la banda D. De acuerdo al análisis de deconvolución, este ensanchamiento se debe a la contribución de nuevas bandas generadas por el dopaje del NTC con fósforo. También se observa un incremento en la intensidad de la banda D; este incremento está relacionado con la introducción de nuevos defectos en la estructura del mismo. De acuerdo a la referencia [133], el espectro Raman teórico de una lámina de grafeno dopada con fósforo, es razonablemente compleja debido a que muestra un gran número de picos activos. Por lo cual, los resultados experimentales mostrados en la figura 5.83b presentan una buena correlación con los resultados propuestos por Sumpter y colaboradores en la figura 5.84.

Éste espectro teórico, es para una lámina de grafeno dopada con fósforo, donde se observan las componentes de la banda D y G. La región de 1000 a 1600 cm^{-1} es la que tiene correlación con los resultados experimentales mostrados en la figura 5.83b. Esta región presenta aproximadamente 11 componentes, mientras que en el espectro experimental se presentan 12. La aparición de estas componentes se atribuye al rompimiento de la degeneración (los modos vibracionales ya no tienen la misma energía), por lo tanto, son observados más fonones (modos de vibración). Cabe mencionar que las intensidades mostradas en el espectro teórico son consideradas como cualitativas, ya que, para tener mayor exactitud en su cálculo se requiere una base de datos muy grande y esto sería muy costoso desde el punto de vista computacional.

Con referencia a la banda G, se observa la contribución de 3 componentes principales, la primera a 1514 cm^{-1} , la segunda y la tercera a 1543 y 1602 cm^{-1} respectivamente. Si se comparan las contribuciones con las del NTC sin dopaje, se observa que la componente a 1603 cm^{-1} aproximadamente permanece constante, de tal forma que se asocia al modo tangencial de materiales grafiticos. Es necesario resaltar que las componentes a 1568 y 1579 cm^{-1} se desplazan hacia frecuencias menores 54 y 36 cm^{-1} respectivamente, lo cual indica que el elemento dopante que se está introduciendo a la estructura del NT es de tipo donador, de acuerdo a la referencia [132]. Con este resultado experimental se comprueban las predicciones teóricas reportadas en la sección de resultados teóricos (sección V.1). De acuerdo al estudio de la densidad de estados electrónicos, en un NTC dopado con fósforo se generan zonas con exceso de electrones alrededor de la energía de Fermi, comportándose por tanto, como un elemento donador de electrones (figuras 5.25 y 5.39). El comportamiento metálico o semiconductor de estos sistemas se observa a partir de la forma de la banda G como se definió en el capítulo del marco teórico. Si el perfil de ésta banda es de tipo Lorentziano como el presentado en la figura 5.81 y 5.82, el carácter de los NTC es semiconductor, mientras que si el perfil es del tipo Breit-Wigner-Fano [75-77], el carácter que éstos presentan es de tipo metálico.

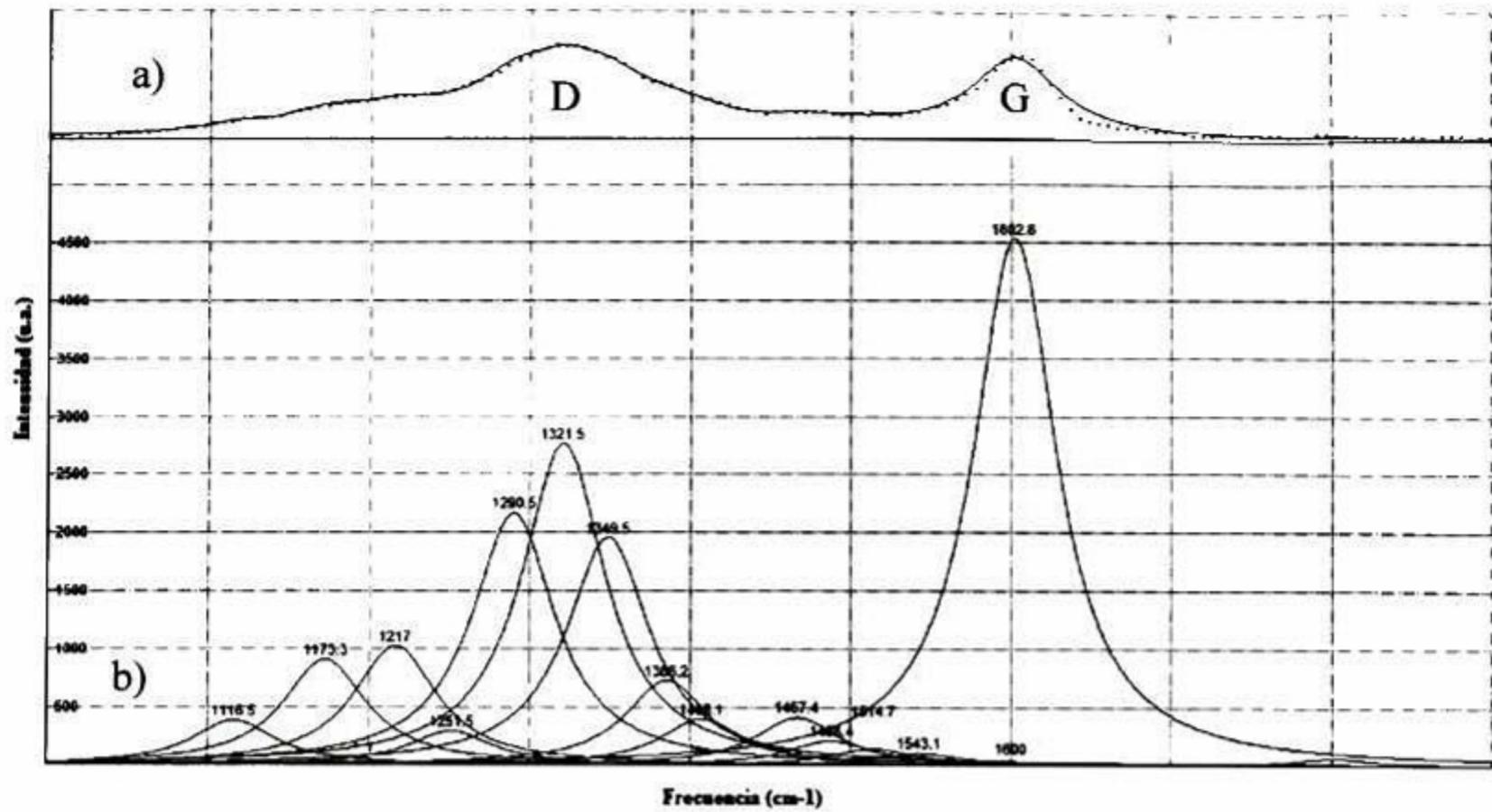


Figura 5.83 Espectro Raman para NTC dopados con fósforo (a), y deconvolución lorentziana de las bandas D y G, obtenidas por el programa PeakFit versión 4 (b).

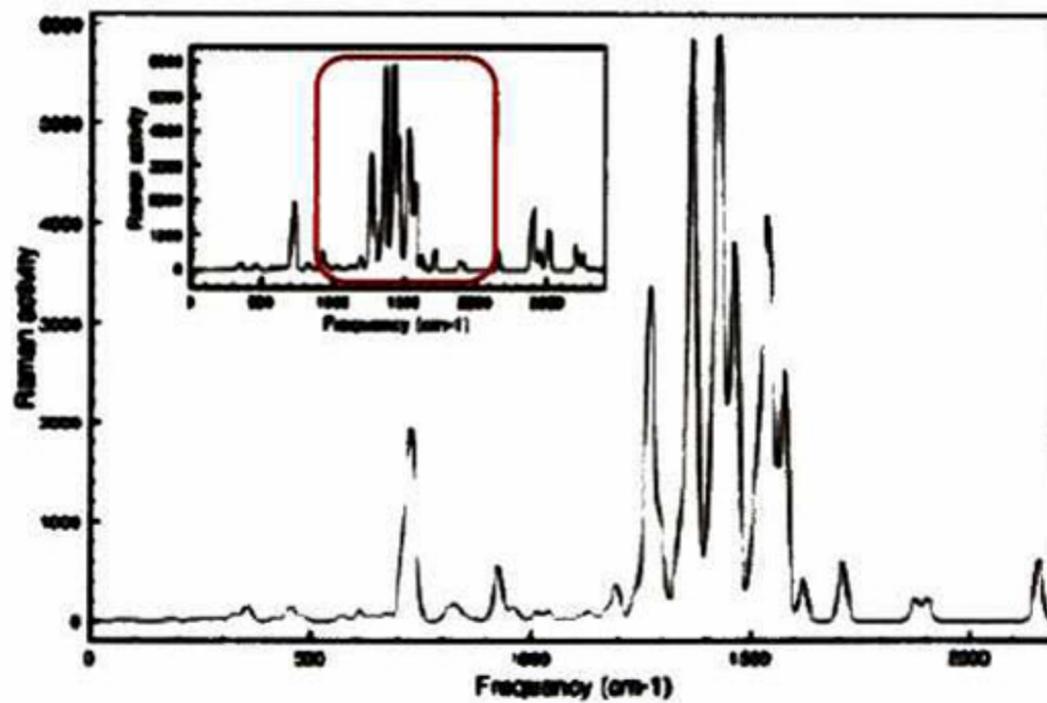


Figura 5.84 Espectro Raman teórico para una lámina de grafeno dopada con fósforo [133]. La zona del recuadro representa la zona de frecuencias que tiene correlación con los resultados experimentales de NTC dopados con fósforo.

La productividad de NTC no se vio afectada por la introducción del dopante a la cámara de reacción. Esto se observa en la figura 5.85a; sin embargo, se muestra claramente un cambio en el tipo de crecimiento. En la tabla 5.22 se reporta el crecimiento lineal de NTC con níquel; pero, una vez que se introduce el dopante se genera un cambio en la curvatura del mismo. Este cambio, en principio, se genera por la introducción de defectos a la red del NT. Existen modelos teóricos, como el que se muestra en la figura 5.85c (insertada en el margen superior derecho de la figura 5.85b), que predicen el cambio de curvatura por la introducción de pentágonos y heptágonos a la red del NTC [134]. Sin embargo, este cambio de curvatura también puede ser generado por la sustitución de un átomo de carbono con algún otro elemento como el caso del fósforo. Esta predicción se reporta en la parte de resultados teóricos, donde se observa un cambio estructural una vez que se lleva a cabo la sustitución de un átomo de carbono por uno de fósforo (figura 5.18 y 5.28). En la figura 5.85b se observa el crecimiento de un NTC con forma helicoidal, este crecimiento tiene correlación con el modelo propuesto por László [134]. Cabe señalar que dicho modelo se propuso para NTC de pared sencilla, mientras que los NTC obtenidos experimentalmente en este trabajo son de pared múltiple. El diámetro de estos NT oscila entre 40 y 45 nm y el número de paredes es de 36 hacia cada lado, teniendo un diámetro interno de 10 nm aproximadamente como se muestra en la figura 5.86. Sin embargo, aún no se tiene una evidencia exacta de la ubicación del fósforo.

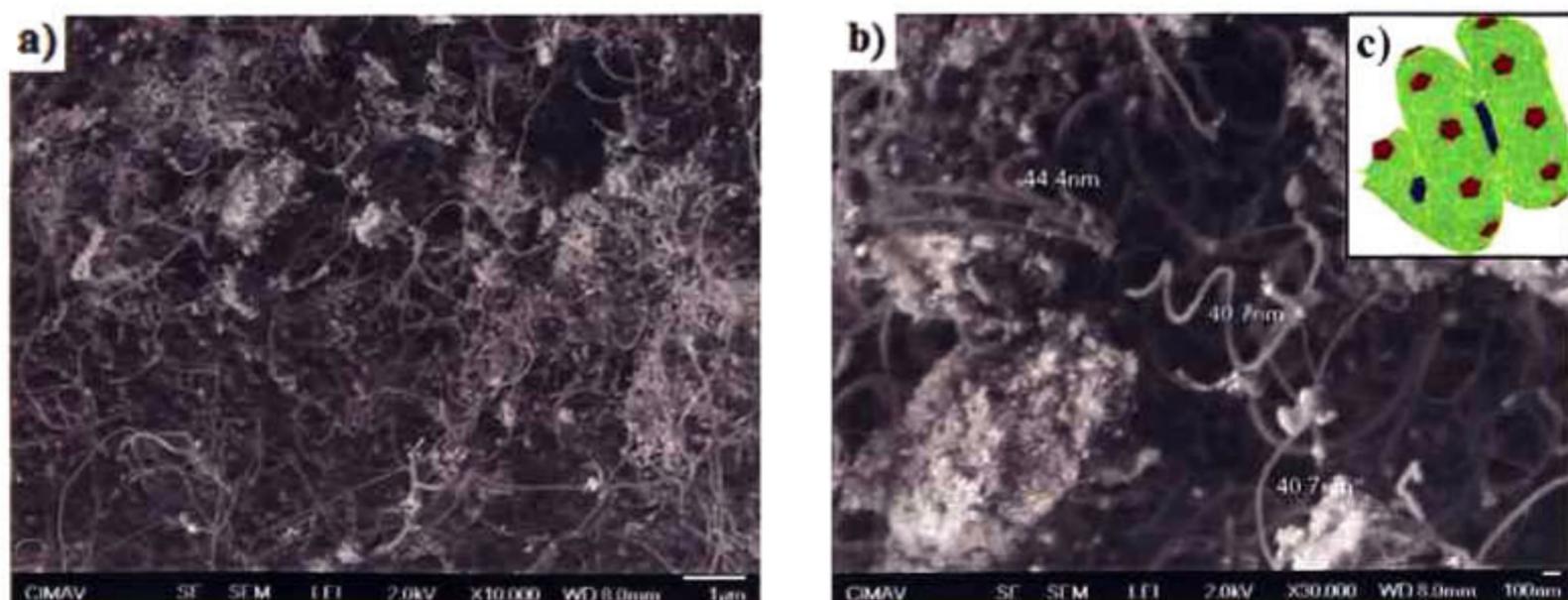


Figura 5.85 (a), (b) Imágenes de SEM de NTC crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con fósforo. (c) Modelo de crecimiento de un NTC cuando se introducen defectos como pentágonos (rojos) y heptágonos (azul marino) en la red de carbono.

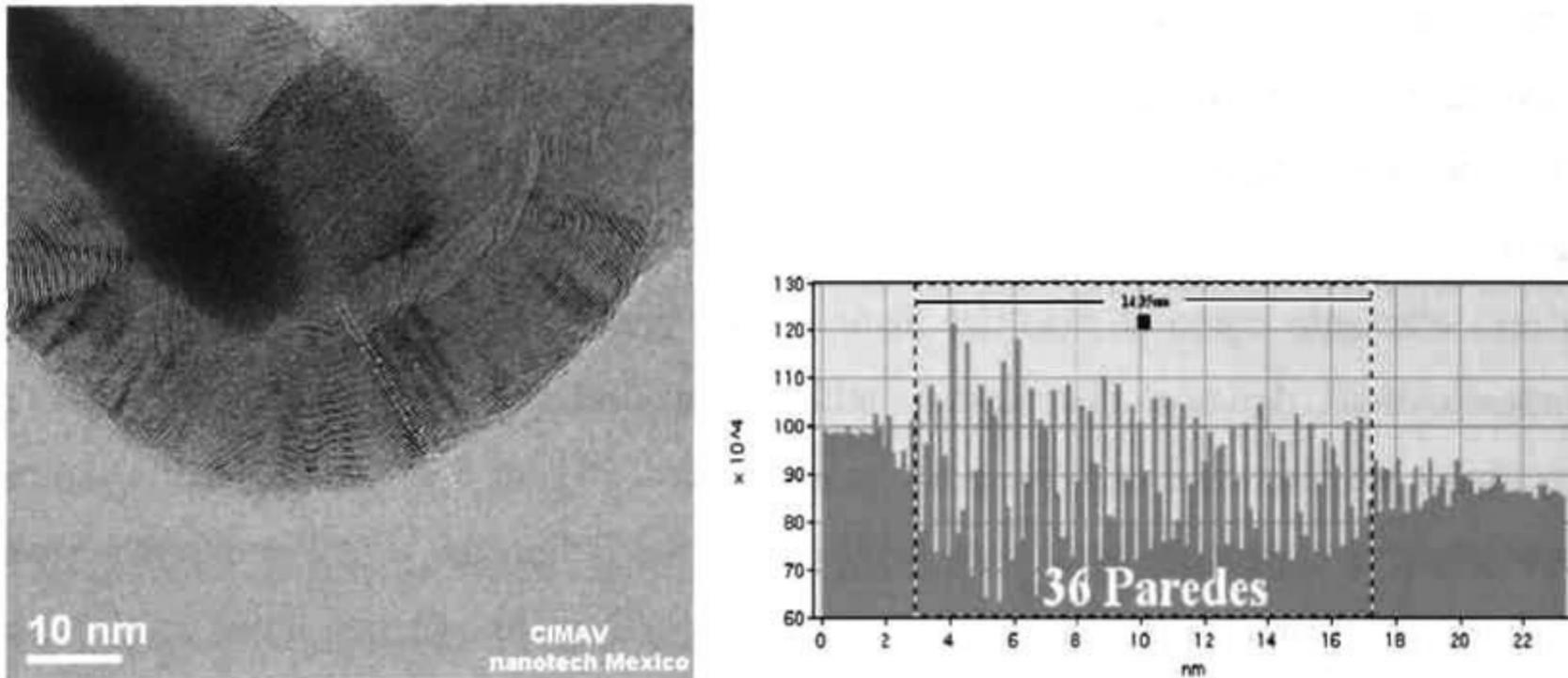


Figura 5.86 Imagen de TEM para un NT crecido a partir de níquel y dopado con fósforo.

Una de las herramientas usadas para detectar la presencia del fósforo fue el microanálisis por dispersión de energía sobre una zona seleccionada. En el caso de la figura 5.87a se observa un NTC con partículas de catalizador adheridas a la pared externa; así como, cúmulos de sílice con catalizador. En las figuras 5.87 (b), (c) y (d) se muestra la señal emitida dentro de la muestra por el carbono (verde), fósforo (rojo) y níquel (azul) respectivamente.

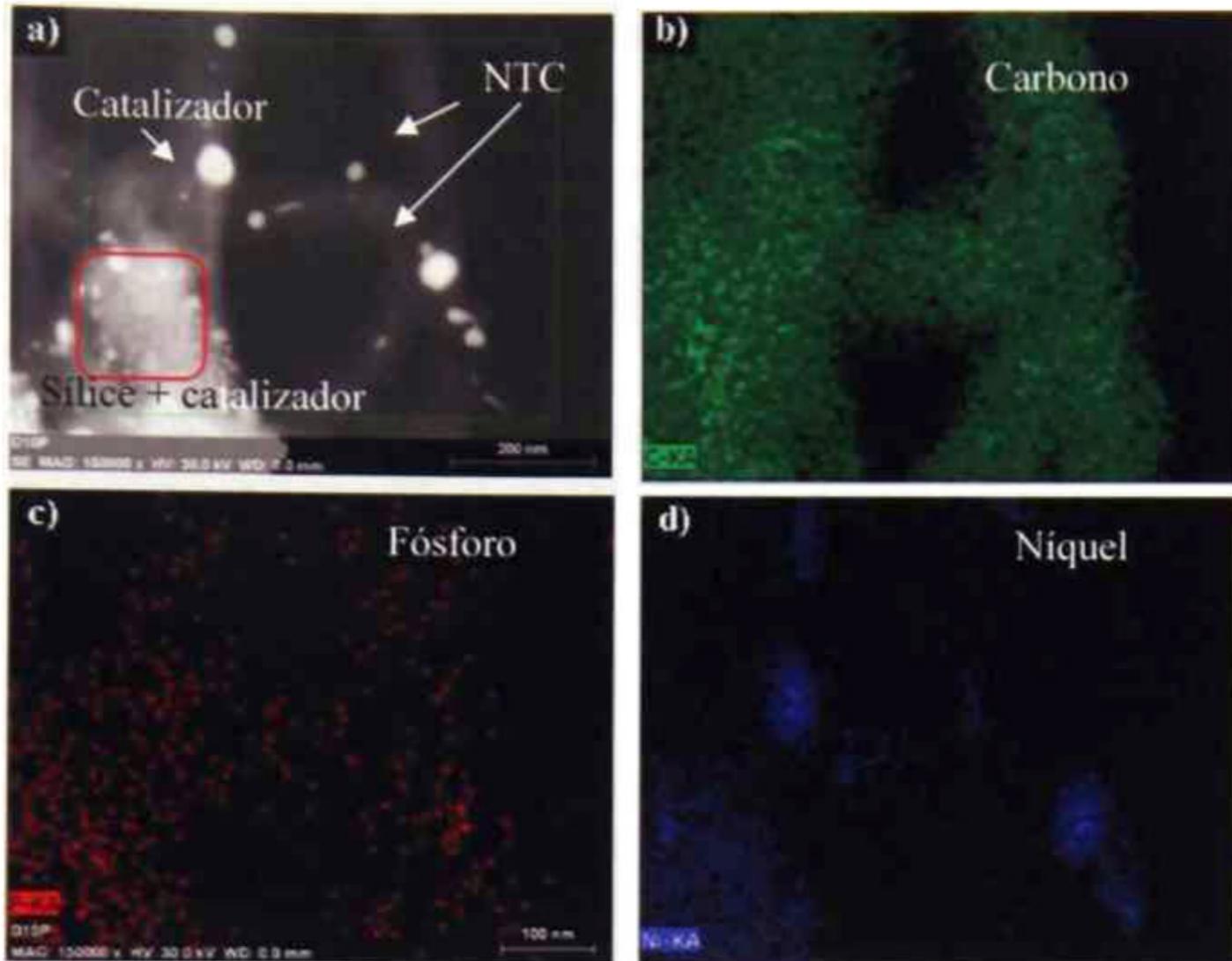


Figura 5.87 Mapeo de composición de NTC (a) obtenidos a partir de níquel como catalizador y dopados con fósforo, (b) emisión de energía del carbono (verde), (c) fósforo (rojo) y (d) níquel (azul).

Es evidente que la presencia de carbono se tiene en mayor medida ya que, la estructura del nanotubo está constituida por este elemento principalmente (ver figura 5.87b). En el caso de la señal del fósforo, esta proviene del NTC, pero también existe una contribución en la señal proveniente de los cúmulos de sílice con catalizador (figura 5.87c). Esta observación indica que al ser introducido el dopante a la cámara de reacción, este contribuye al cambio de curvatura ya sea por la introducción del fósforo entre paredes; o bien, porque entra a la estructura del carbono como se predice teóricamente. También cabe la posibilidad de que el fósforo depositado en los cúmulos de sílice, este contribuyendo en menor medida al cambio de curvatura. Se piensa en esta posibilidad ya que, una de las formas de introducción del elemento dopante (como en el caso de NTC dopados con nitrógeno) es a través del

catalizador (incorporando el dopante al catalizador antes de la síntesis) [32]. Sin embargo, el método propuesto en este trabajo tiene la gran ventaja de manipular las cantidades de dopante que entran al sistema durante el crecimiento; así como la concentración del mismo. Esto posibilita el estudio detallado de los efectos que pueden provocar diferentes elementos dopantes en el sistema de carbono.

En la figura 5.88, se muestra la imagen de un NTC al cual se le realizó un microanálisis puntual. El análisis en las zonas 1, 2, 3, 5 y 6, arroja diferentes porcentajes en peso de níquel (catalizador), sílice (soporte) y carbono (NTC) reportados en la tabla 5.23.

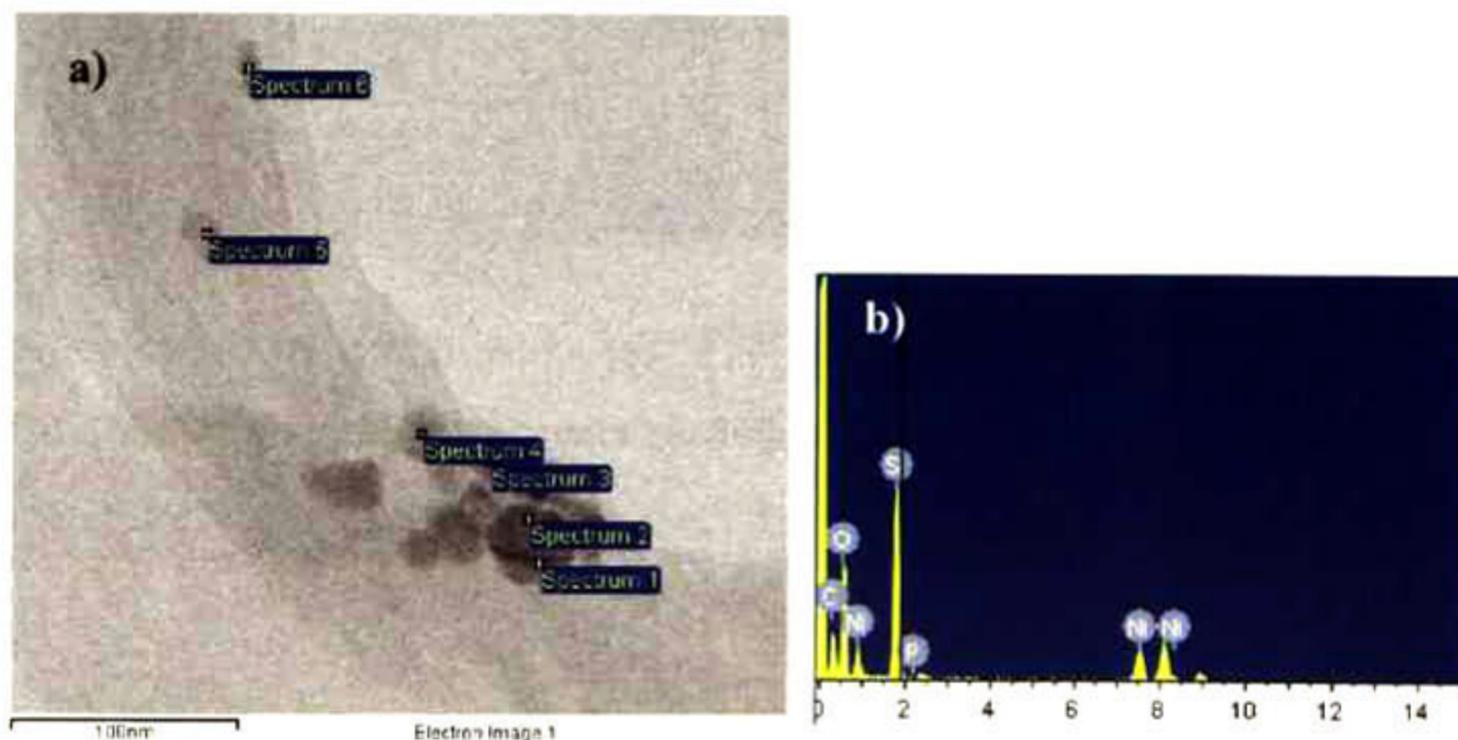


Figura 5.88 (a) Imagen de SEM que muestra diferentes zonas de análisis sobre un NTC crecido a partir de níquel como catalizador y dopado con fósforo. (b) Perfil de la variación de concentración de los elementos presentes en el área de microanálisis seleccionada.

Por otro lado, la zona 4 tiene una composición en peso de carbono de 51.19%, 6.13% de oxígeno, 11.26% de silicio, 30.95% de níquel y 0.48% de fósforo. Como puede verse, el porcentaje en peso promedio para el elemento dopante es bajo en comparación con los demás constituyentes; sin embargo, esta cantidad es suficiente para generar los cambios

estructurales mostrados con anterioridad. La figura 5.88b muestra el perfil de concentración de cada uno de los elementos presentes en la zona 4, y como se observa, el P presenta una señal muy baja.

Tabla 5.23 Porcentajes en peso de los componentes presentes en el área de análisis de la figura 5.88a.

Zona	% peso C	% peso O	% peso Si	% peso P	% peso Ni	Total
Zona 1	44.12	1.94	5.79	0.00	48.15	100.00
Zona 2	30.83	1.92	4.02	0.00	63.23	100.00
Zona 3	29.65	6.84	16.44	0.00	47.07	100.00
Zona 4	51.19	6.13	11.26	0.48	30.95	100.00
Zona 5	87.98	2.55	3.55	0.00	5.93	100.00
Zona 6	46.81	12.90	21.75	0.00	18.55	100.00
Promedio del área analizada	48.43	5.38	10.47	0.08	35.64	100.00

V.2c.2 Dopaje de nanotubos de carbono crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con Al.

Para el dopaje con aluminio, se siguió el mismo procedimiento que para el fósforo con la diferencia del precursor usado para el dopaje. En la figura 5.89 se muestra el espectro Raman de NTC sin dopaje (figura 5.89a) y de NTC dopados con Al (figura 5.89b). La banda atribuida a los materiales gráficos se localiza a 1585 cm^{-1} ; mientras que, la banda correspondiente a los defectos se localiza a 1332 cm^{-1} . El ancho medio de las bandas D y G, para los NTC sin dopaje aumenta 11.29 y 3.05 respectivamente una vez dopados. El ensanchamiento puede ser ocasionado por un aumento en el rango de distribución de

diámetros y por la cantidad de defectos introducidos al material. La relación entre las bandas D y G es de 0.241, lo cual indica una baja formación de carbón amorfo; así como, una buena grafitización de las paredes del NTC. Como se observa, las bandas sufren un desplazamiento hacia frecuencias mayores, cuando se compara con los NTC sin dopaje. Para estudiar detalladamente el desplazamiento de las bandas, se realizó una deconvolución de las mismas, usando el programa PeakFit versión 4 como en el caso de dopaje con fósforo.

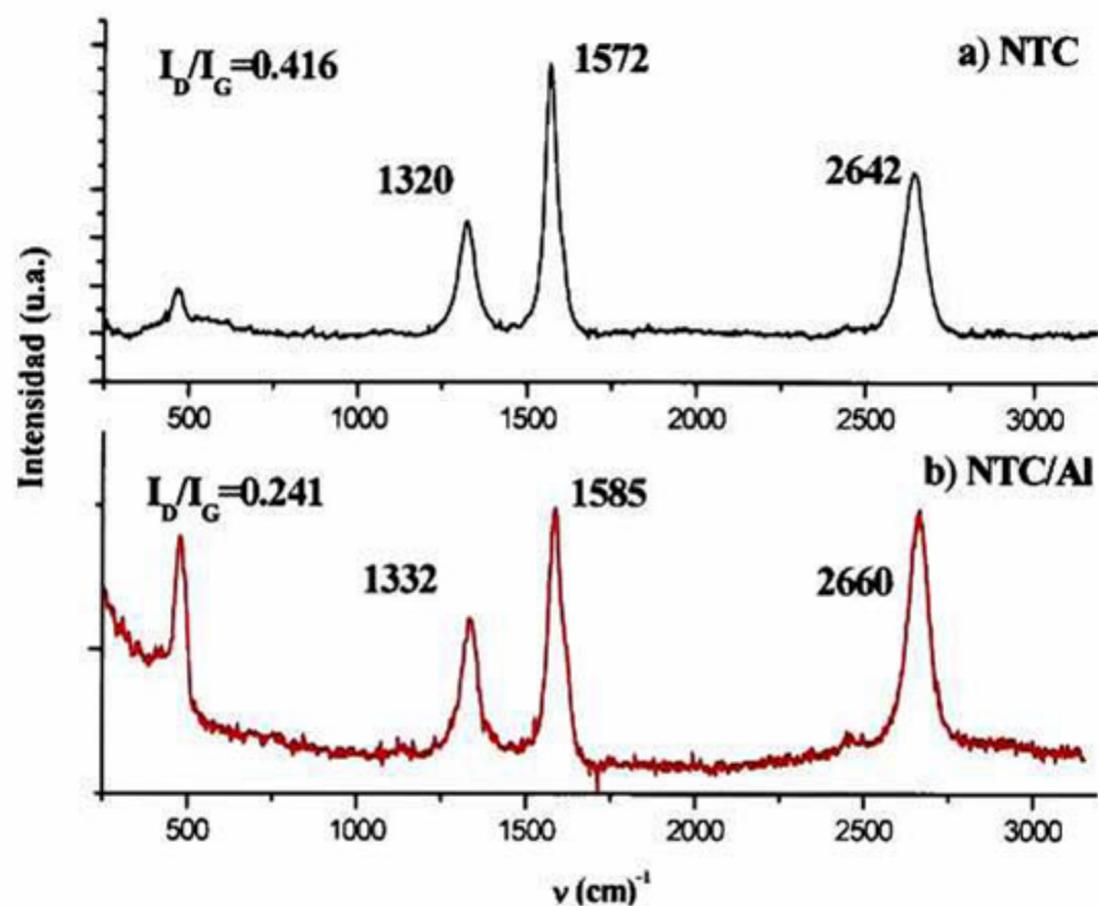


Figura 5.89 Espectros Raman para (a) NTC sin dopaje y (b) NTC dopados con aluminio.

En la figura 5.90 se observan las componentes de la banda D. El ancho medio de esta banda se incrementa por la aparición de 3 componentes distintas a las componentes de los NTC sin dopaje, 1334 y 1356 cm^{-1} , respectivamente (ver figura 5.82b). Estas componentes se atribuyen a la introducción del elemento dopante; ya que, ésta banda es sensible a la introducción de defectos o impurezas a la red, similar a lo ocurrido en el caso del fósforo. En este proceso no se tienen datos teóricos con los cuales se puedan comparar estos resultados. Respecto a la banda G, se observa la componente correspondiente a los materiales grafiticos (1580 cm^{-1} aproximadamente, asignado al modo de respiración radial

A_{1g}) mientras que, las otras dos componentes con frecuencias de 1611 y 1633 cm^{-1} se atribuyen a la introducción del Al al sistema de carbono y a los modos de vibración $A_{1g} + E_{1g}$ y E_{2g} respectivamente. Debe recordarse que en la sección II, se discutió el efecto al cual está expuesto el cambio de frecuencia de esta banda. Al ser sensible a transferencias de carga entre los NTC y el elemento dopante, las componentes de la banda G se desplazan hacia mayores o menores frecuencias, dependiendo del dopante. En este caso, las componentes se desplazan hacia mayores frecuencias, indicando que el aluminio está actuando como elemento de tipo aceptor (ver figura 5.90b). En la sección V.1, se obtuvo teóricamente esta predicción, al ser estudiada la densidad de estados electrónicos para el caso de un NTC tipo silla y un NTC tipo zigzag, por tanto este sistema optará por aceptar electrones.

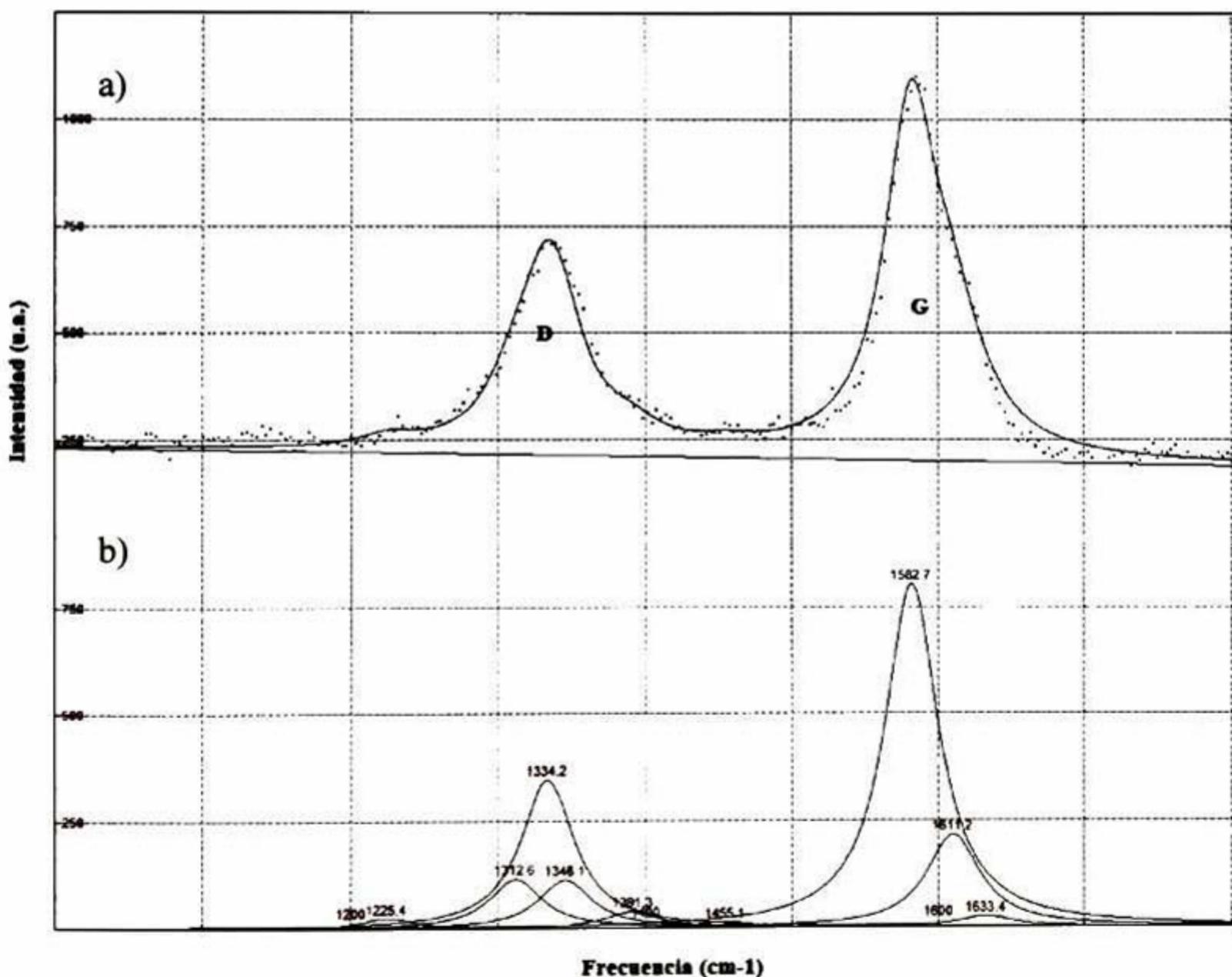


Figura 5.90 Espectro Raman para NTC dopados con aluminio (a), y deconvolución lorentziana de las bandas D y G, obtenidas por el programa PeakFit versión 4 (b).

En la figura 5.91a se observa la formación de NTC de tipo helicoidal. Este efecto se presenta una vez que el precursor del dopante se introduce a la cámara durante el crecimiento de los mismos. En la tabla 5.22 se reportó el crecimiento de NTC con níquel como tipo lineal, sin embargo aquí se observa claramente un cambio en la curvatura.

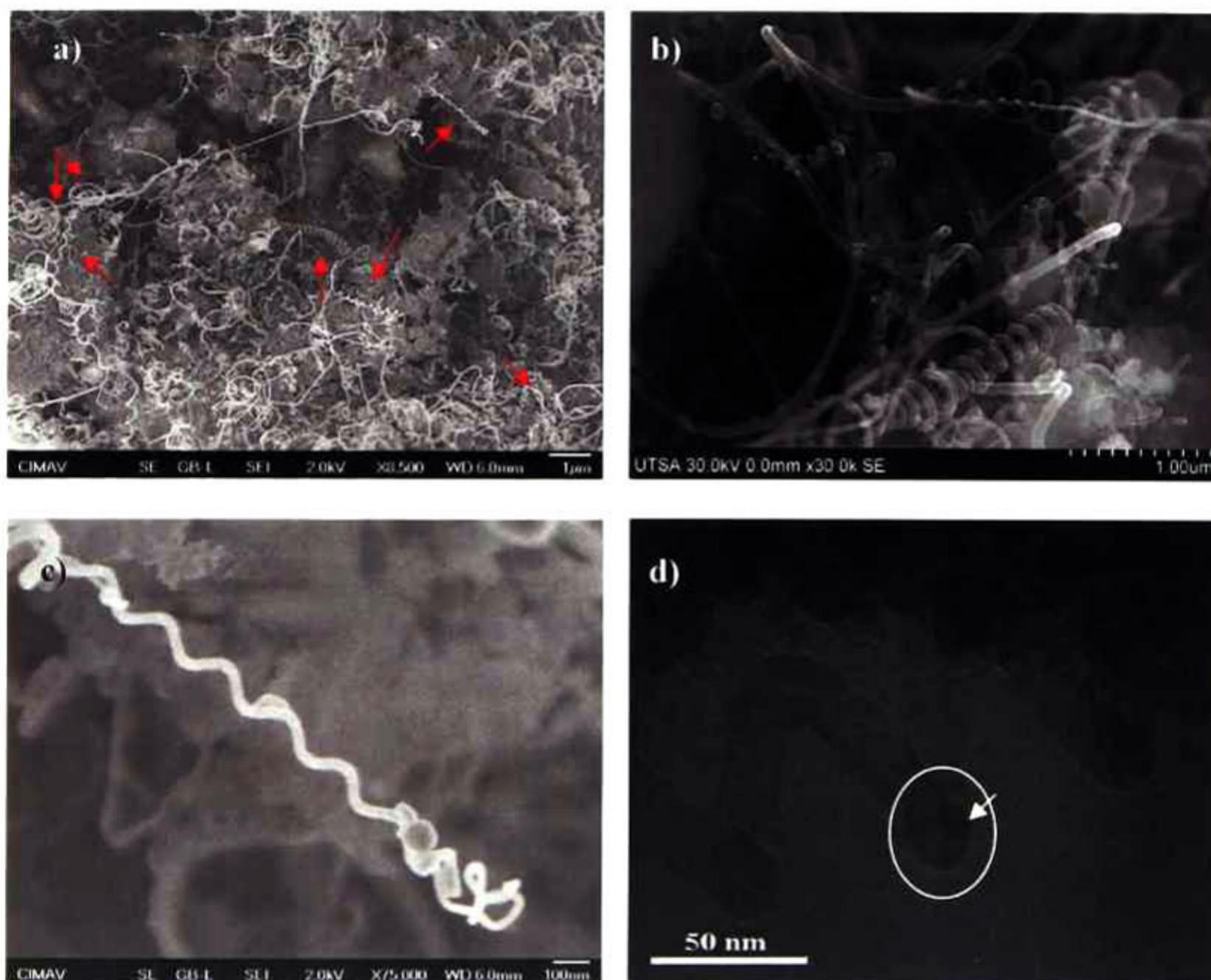


Figura 5.91 (a), (b) y (c) Imágenes SEM de NTC crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con aluminio; (d) imagen de TEM de un NTC tipo helicoidal.

Las imágenes mostradas en la figura 5.91b y 5.91c presentan un acercamiento de los NTC de tipo helicoidal, mientras que la imagen de TEM (figura 5.91d), muestra que la curvatura del nanotubo no se debe a la presencia de partículas catalizadoras. Esto se observa ya que el

diámetro interno se ve claramente como un punto brillante justamente donde ocurre el doblez del NTC (punto indicado por la flecha y encerrado en el círculo), mientras que a lo largo de éste, también se observa vacío el conducto del mismo. Estos NT se componen aproximadamente de 52 capas a cada lado, el diámetro externo aproximado que presentan estas estructuras es de 40 a 50 nm, mientras que el diámetro interno es de 8 nm (ver figura 5.92).

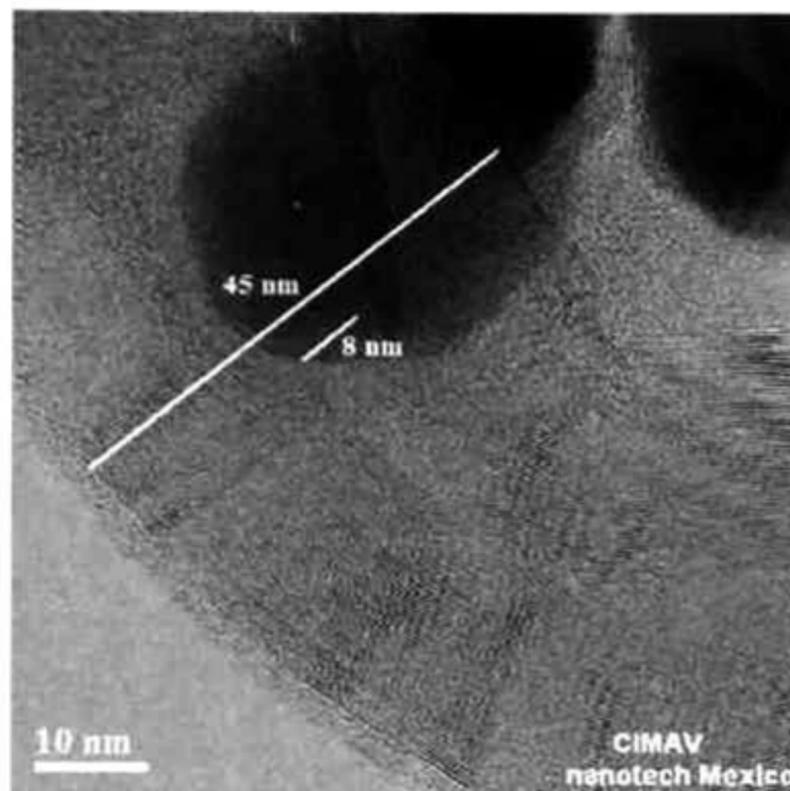


Figura 5.92 Imagen de TEM que muestra el estudio estructural para un NTC crecido a partir de níquel y dopado con aluminio.

Para detectar la presencia de aluminio en la estructura de los NTC se realizó un mapeo por dispersión de energía (EDS), del cual se observó lo siguiente. En la figura 5.93b se muestra la emisión de energía k_{α} para el carbono, en esta imagen puede verse que la emisión de este elemento es mayor comparada con el aluminio y el níquel, esto se debe a que el componente principal de los NTC es el carbono, mientras tanto, para el níquel solo se observa la energía de emisión k_{α} dentro del círculo de las figuras 5.93a y 5.93c. En la figura

5.93d se observa la emisión de energía k_{α} para el aluminio, esta emisión es muy débil, y se atribuye a la baja concentración con la cual se está introduciendo el elemento dopante.

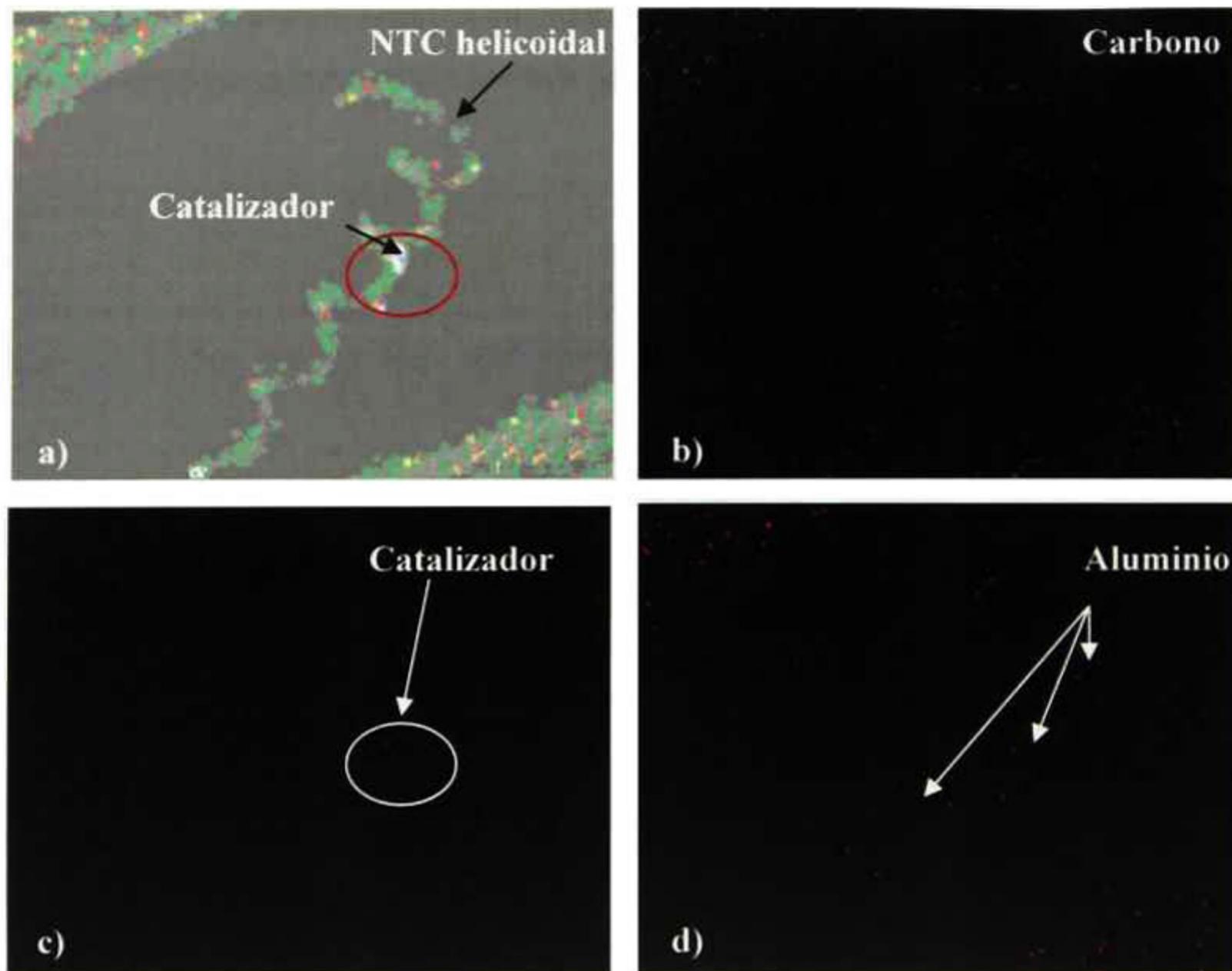


Figura 5.93 Mapeo de composición de NTC obtenidos a partir de níquel como catalizador y dopados con aluminio (a). (b) Emisión de energía del carbono (verde), (c) níquel (azul) y (d) aluminio (rojo).

Al igual que en el caso de dopaje con fósforo, se realizó un microanálisis por dispersión de energía en un área determinada. En la figura 5.94 se muestra el área de análisis, donde se seleccionaron 4 zonas. En las zonas 1, 3 y 4, se obtuvo como resultado del microanálisis la presencia de C, catalizador (Ni) y de sílice (SiO_2) (en la tabla 5.24 se reportan los porcentajes en peso para cada uno de estos componentes). En la zona 2, se observa un porcentaje en peso de Al de 0.41, por lo tanto en la zona total de análisis, esta cantidad

corresponde a 0.1 por ciento en peso. En el caso de dopaje con fósforo el porcentaje en peso reportado es similar al por ciento en peso de aluminio, sin embargo los cambios estructurales producidos en los NTC, son mayores con el aluminio. Aunque es una cantidad baja de dopante lo que se está introduciendo, los cambios estructurales presentes son enormes.

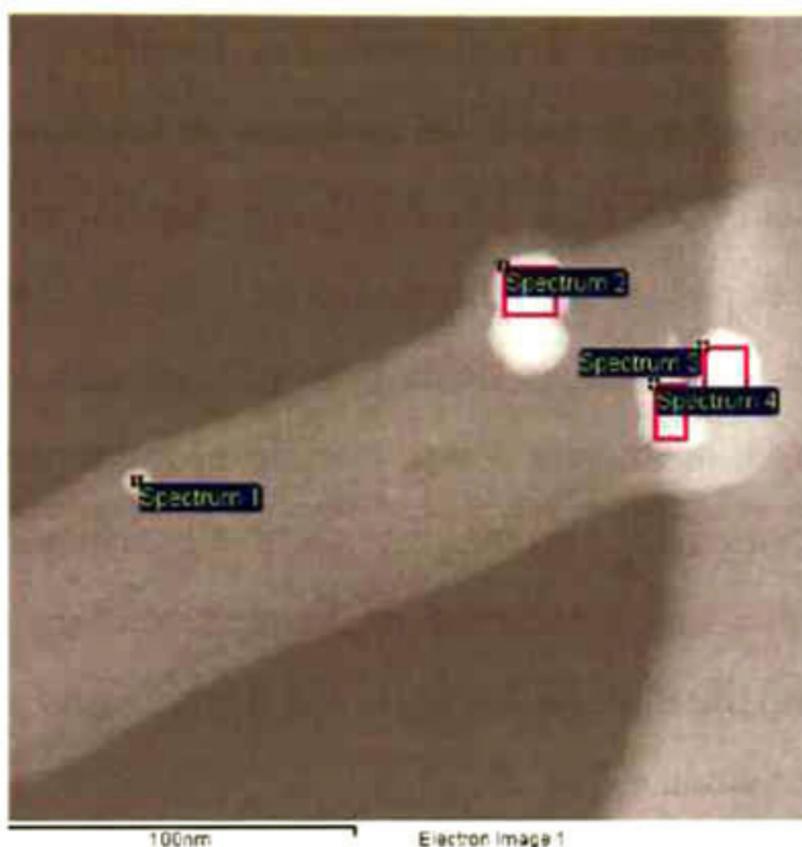


Figura 5.94 Imagen de SEM que muestra diferentes zonas de análisis sobre un NTC crecido a partir de níquel como catalizador y dopado con aluminio.

Tabla 5.24 Porcentajes en peso de los componentes presentes en el área de análisis de la figura 5.94.

Zona	% peso C	% peso O	% peso Al	% peso Si	% peso Ni
Zona 1	38.14	7.33	0.00	28.24	26.28
Zona 2	23.41	9.28	0.41	10.72	56.18
Zona 3	42.98	14.51	0.00	19.63	22.88
Zona 4	38.35	17.67	0.00	29.67	14.32
Promedio del área analizada	35.72	12.20	0.10	22.06	29.91

V.2c.3 Dopaje de nanotubos de carbono crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con K.

Para el dopaje con potasio se siguió el mismo procedimiento que para el fósforo y el aluminio, con la diferencia del precursor usado para dopar los NTC. En la figura 5.95 se muestra el espectro Raman de NTC sin dopaje (figura 5.95a) y de NTC dopados con K (figura 5.95b). La banda atribuida a los materiales grafiticos se localiza a 1584 cm^{-1} mientras que, la banda correspondiente a los defectos se localiza en 1338 cm^{-1} . El ancho medio de las bandas D y G para los NTC sin dopaje es de 82.77 y 66.5 cm^{-1} respectivamente. Una vez dopados, el ancho medio de la banda D aumenta a 122.1 cm^{-1} y la banda G a 72.64 cm^{-1} . El ancho medio de la banda D, cambia más drásticamente que el ancho medio de la banda G, atribuyendo este cambio al incremento de defectos en la red por la introducción de impurezas al sistema. En cuanto a la relación entre las bandas D y G, el valor de 0.55 nos indica un incremento en la presencia de impurezas como carbón amorfo o defectos en comparación con los NTC sin dopaje, sin embargo, este valor indica una buena calidad de los mismos.

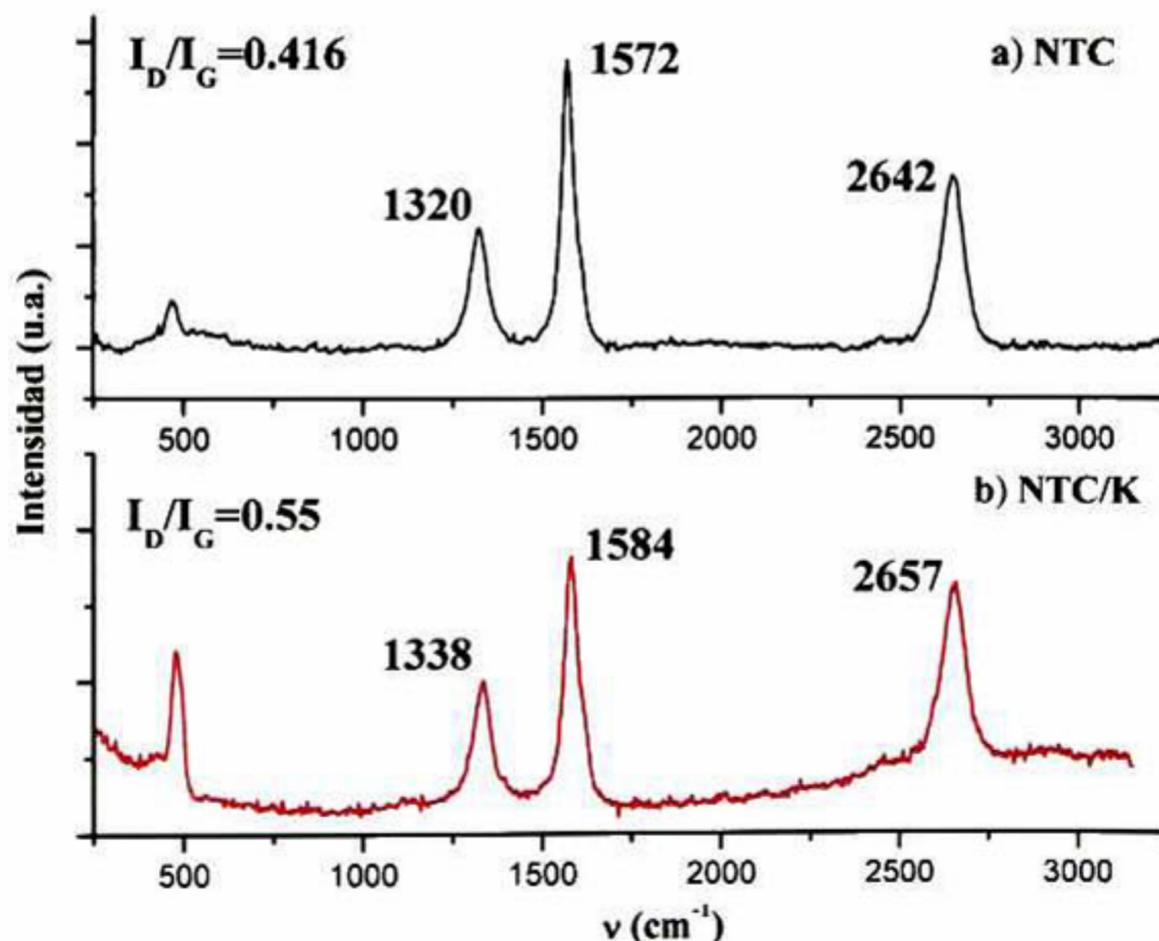


Figura 5.95 Espectros Raman para (a) NTC sin dopaje y (b) NTC dopados con potasio.

En la figura 5.96 se muestran las componentes de la banda D y G obtenidas a partir de la deconvolución de dichas bandas con ayuda del programa PeakFit versión 4. En el caso de la banda D, se observa la aparición de 3 componentes distintas a las que aparecen en el NTC sin dopaje (ver figura 5.82b). La aparición de estas componentes puede atribuirse a la introducción del K a la red del NTC. La banda G presenta los modos de vibración A_{1g} , E_{1g} y E_{2g} (mostrados en la figura 5.97).

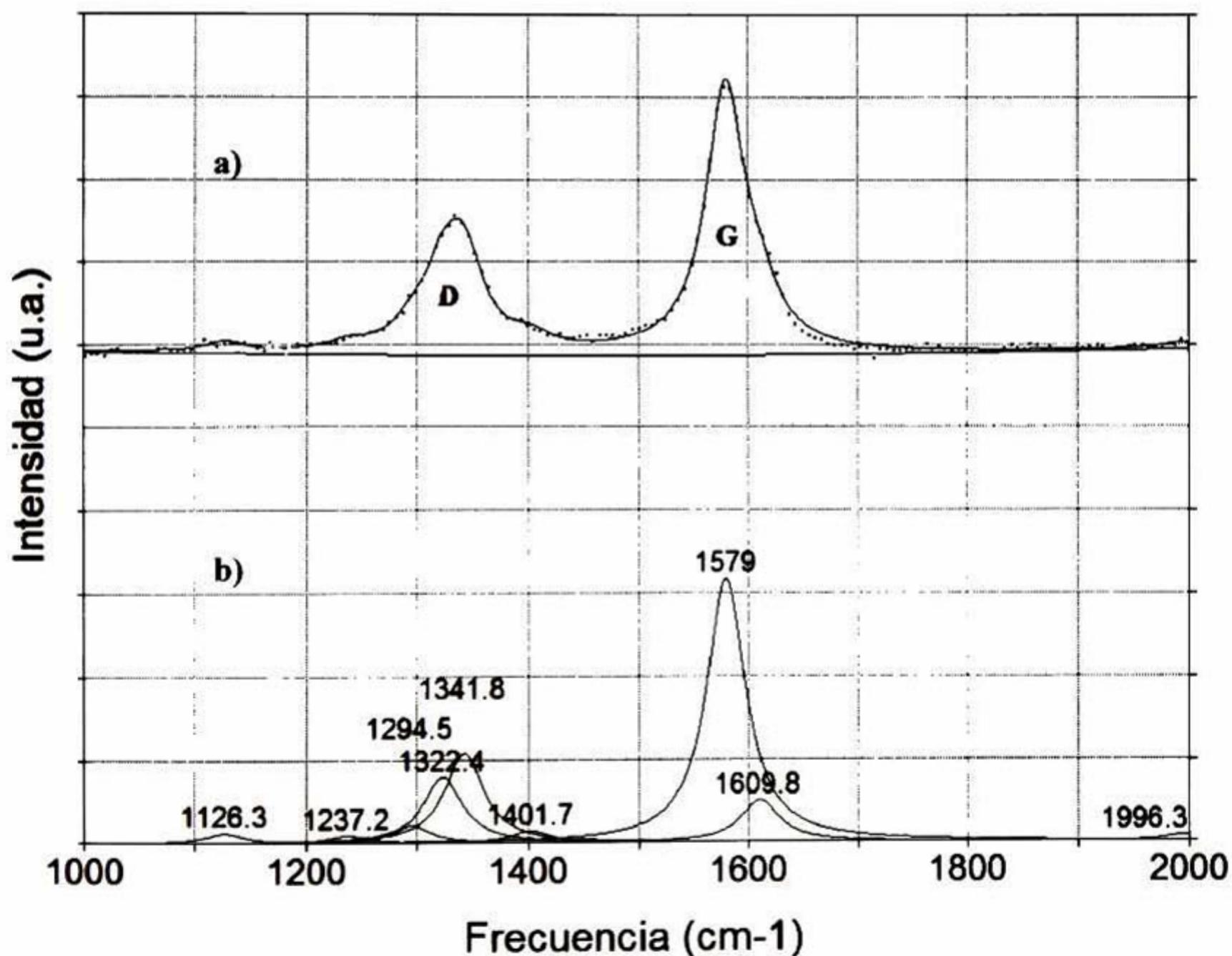


Figura 5.96 Espectro Raman para NTC sin dopaje (a), y deconvolución lorentziana de las bandas D y G, obtenidas por el programa PeakFit versión 4 para NT dopados con potasio.

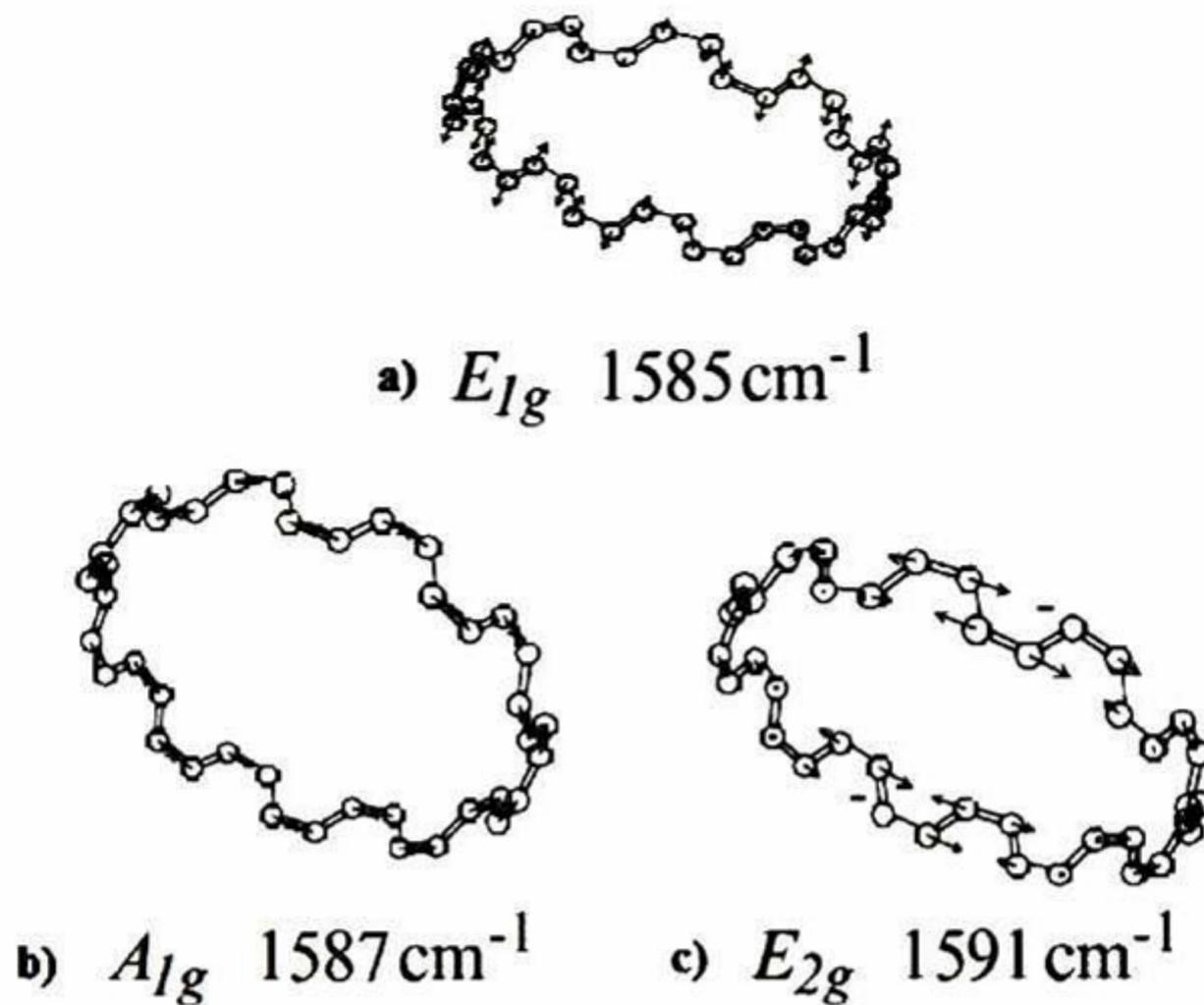


Figura 5.97 Desplazamientos atómicos calculados para los modos Raman A_{1g} , E_{1g} y E_{2g} . La simetría y frecuencias de estos modos no dependen de la quiralidad de los NTC [132].

Estos 3 modos tienen movimientos fuera de fase y son similares a los movimientos presentes en el grafito (modo E_{2g} a 1582 cm^{-1}) que corresponden a movimientos de estiramiento en el enlace C-C en la celda unidad [132].

En la figura 5.98a y 5.98b se observa que la producción de NTC es buena y no es afectada por la introducción del elemento dopante; sin embargo, existe un cambio en la estructura de los mismos. Se observa que el crecimiento de NTC es de tipo helicoidal y no de tipo lineal. Alrededor de un 60 a un 70% de las estructuras presentes en la muestra son de tipo helicoidal. En comparación con los NTC dopados con Al, estos presentan cambios en la curvatura mas marcados. Esto puede atribuirse a que el tamaño del átomo del potasio es mayor que en el caso del C. Cabe mencionar que no se tiene certeza de donde se encuentra el átomo dopante.

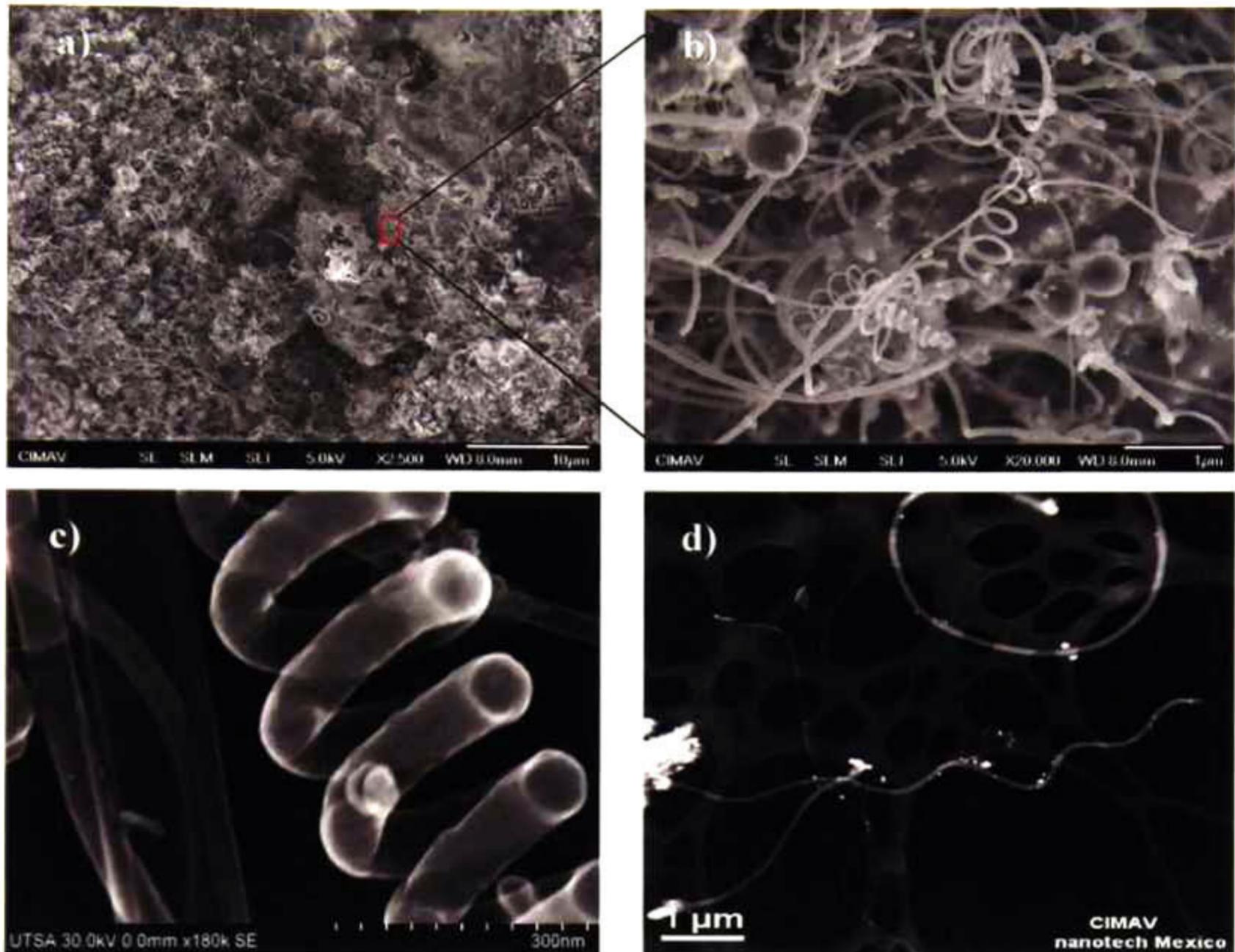


Figura 5.98 (a), (b) y (c) Imágenes de SEM de NTC crecidos a partir de níquel como catalizador y dopados con potasio; (d) imagen de TEM de un NT tipo helicoidal y en la parte superior se observa una estructura toroidal.

En la figura 5.98c fue enfocada una estructura helicoidal, de la cual se observa un diámetro externo aproximado de 85 nm, mientras que en las zonas donde se forma la curva puede observarse que no existen partículas que provoquen la curvatura del mismo, por lo tanto, este cambio estructural se atribuye a la introducción de potasio a la cámara de reacción. Para explicar estos efectos, han sido propuestos diferentes mecanismos teóricos; sin embargo, de acuerdo a algunos autores, la formación de estas estructuras se debe a la forma en la cual el carbono se deposita sobre la superficie del catalizador [135]. La figura 5.98d muestra estructuras helicoidales con 10 μm de largo aproximadamente.

De acuerdo al análisis estructural de la figura 5.99, se determino que los NT dopados con potasio presentan un diámetro externo de aproximadamente 85.7 nm y un diámetro interno de 10 nm. El número de capas hacia cada lado del NT es de 69 aproximadamente, y justo en la zona donde se curva el NT para formar la estructura helicoidal, se presenta una modificación del diámetro interno haciéndose estrecho en dicha zona y ampliándose después de la misma.

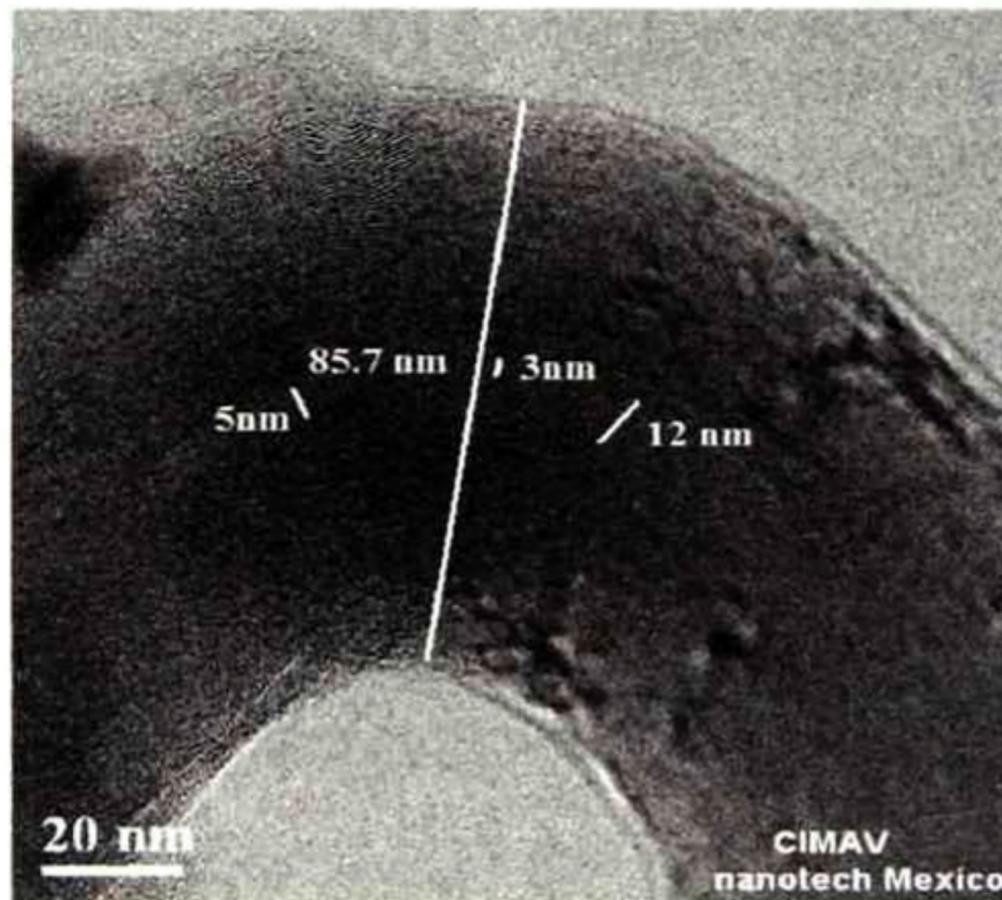


Figura 5.99 Análisis estructural de un nanotubo dopado con potasio.

Para identificar al elemento dopante se realizó el mapeo en una zona determinada. La figura 5.100a muestra un NTC de tipo helicoidal sobre el cual se realizó el mapeo. La zona del microanálisis consiste en un NTC dopado con K que presenta un diámetro aproximado de 70 a 80 nm aproximadamente. En la figura 5.100b se observa la contribución de la emisión de energía de la membrana de carbono sobre la cual se soportó la muestra, más la contribución del NTC. Sobre la superficie del mismo se observan partículas que en principio, se cree que son partículas de catalizador. Por medio de este análisis se corroboró la suposición anterior, las partículas sobre la superficie del NT corresponden a la emisión de energía k_{α} del níquel (ver figura 5.100c).

La emisión de energía k_{α} para el potasio se presenta a lo largo del NTC helicoidal. Este estudio es cualitativo; ya que de manera cuantitativa la presencia del potasio sería nula. La razón es que tomaría como base para el cálculo del porcentaje a los otros elementos que se encuentran en mayores cantidades. Este estudio ayuda solamente a identificar las zonas en las cuales puede estar presente el elemento dopante, pero no indica con exactitud si se encuentra dentro de la estructura o entre las capas del NT.

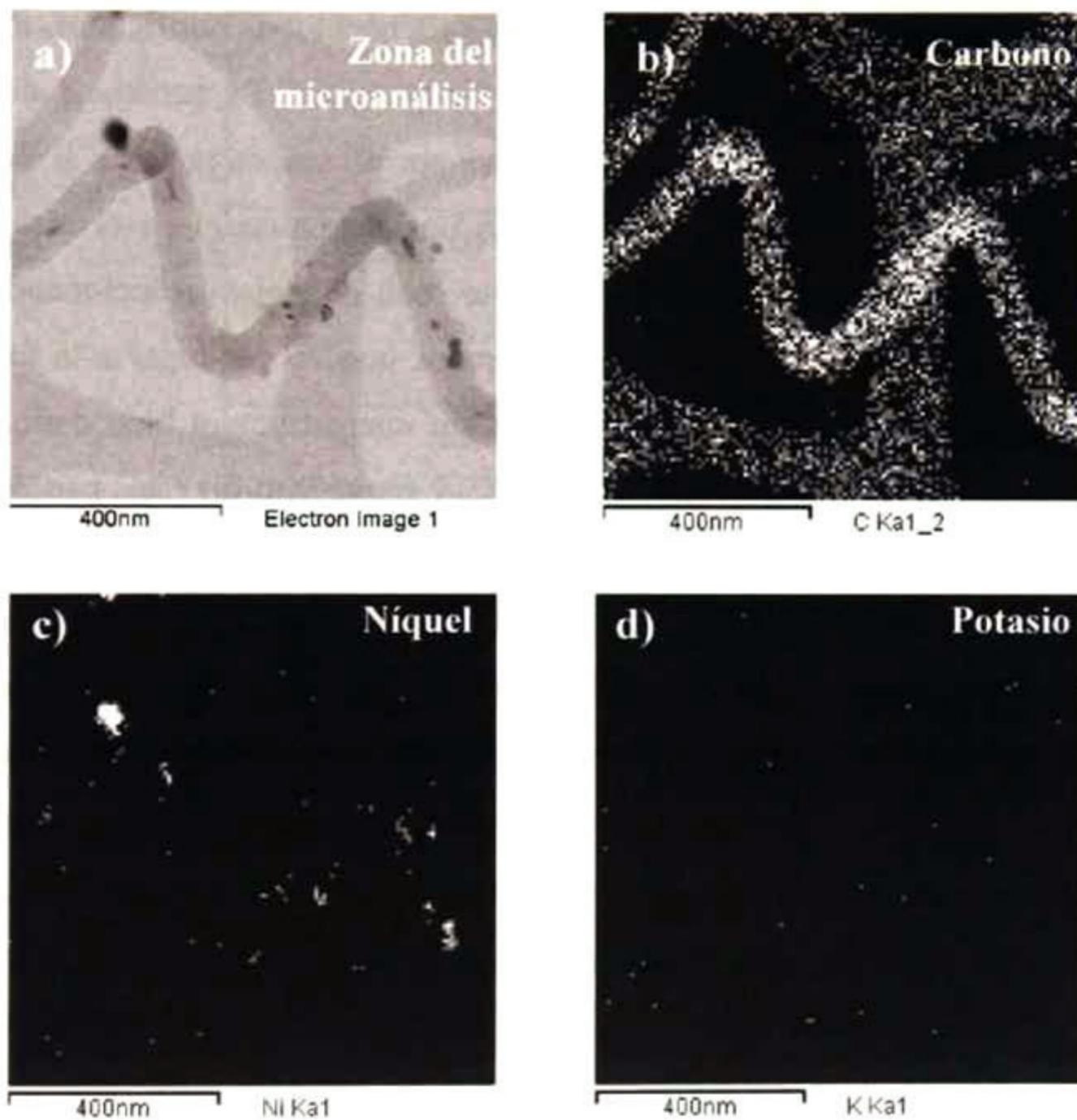


Figura 5.100 Microanálisis por dispersión de energía de NT dopados con potasio, (a) zona de microanálisis, (b) emisión de energía k_{α} del carbono, (c) emisión de energía k_{α} del níquel y (d) emisión de energía k_{α} del potasio.

Para estudiar la reactividad de los NTC, se empleó la técnica de análisis termogravimétrico (TGA). La finalidad de este estudio es obtener la temperatura de oxidación de los NTC que oscila aproximadamente entre 600 y 700° C según la literatura [136-138]. En la figura 5.101 se muestra el análisis termogravimétrico para los NTC sin dopaje y dopados con cada uno de los elementos estudiados anteriormente (P, Al y K). En el caso de los NT sin dopar, se observa una temperatura de oxidación de aproximadamente 550° C, esta temperatura está por debajo de la reportada por la mayoría de los autores de la literatura mencionada anteriormente. Sin embargo, cabe hacer mención que las temperaturas de oxidación reportadas por estos grupos de investigación, son para nanotubos purificados, mientras que las reportadas en este análisis son para NTC sin purificar. La presencia de partículas catalizadoras al final del proceso puede explicarse por diferentes razones: i) las partículas pueden estar formando agregados que provocan una disminución en el área superficial disponible para el crecimiento de los NTC, por lo cual, no siguen reaccionando y quedan como remanente del proceso, ii) dichos aglomerados pueden dar lugar a la formación de fibras de carbono así como, a fases carbonosas sin una estructura bien definida, lo cual puede inducir a la oxidación temprana de los NTC, y por último iii) éstas partículas pueden quedar atrapadas por los NTC y por estructuras de carbón amorfo, por lo tanto, se genera una inestabilidad térmica. La temperatura de descomposición del carbón amorfo es por debajo de los 400° C en atmósfera oxidante. En la figura 5.101b se observa el análisis termogravimétrico de los NTC dopados con P; en este caso se observa una pérdida de peso aproximadamente a 500° C aumentando la reactividad del sistema. En el caso de dopaje con Al (ver figura 5.101c) se observa un corrimiento en la temperatura de oxidación hacia temperaturas menores (415° C aproximadamente), indicando con esto que la introducción del aluminio aumenta la reactividad de los NTC justo como se esperaba desde un principio y en mayor medida que el fósforo. También se observa una ganancia de peso aproximadamente entre 300 y hasta 350° C, lo cual es atribuido a la oxidación del níquel que de acuerdo al estudio termodinámico reportado en la tabla 5.12, es posible dentro de ese rango de temperaturas.

En cuanto al dopaje con K, también se observa un corrimiento en la temperatura de descomposición de los NTC respecto a los NTC sin dopaje. La temperatura aproximada de oxidación para los NTC dopados con K es de 410° C, la reactividad de los NTC aumenta notablemente, sin embargo también existe una contribución por la presencia de partículas catalizadoras.

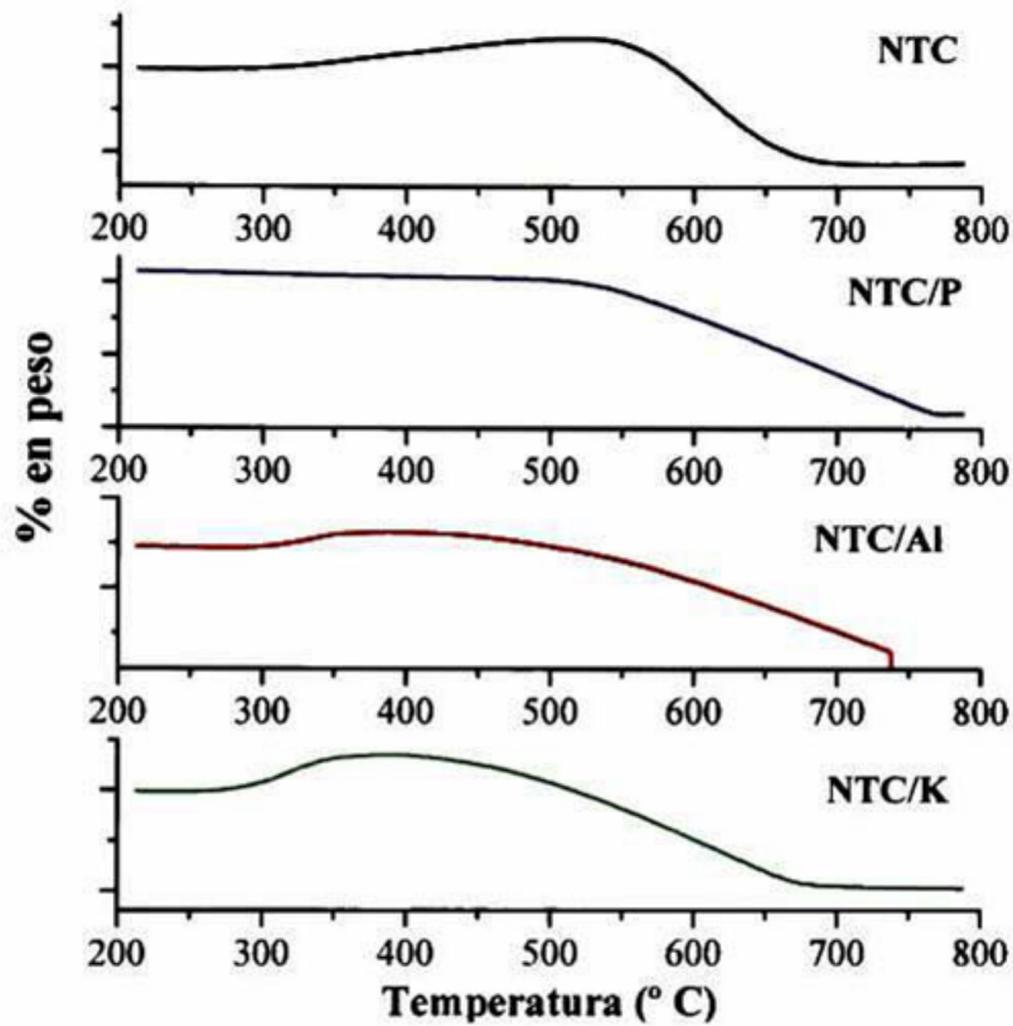


Figura 5.101 Termograma de NTC (a) sin dopaje, (b) dopados con fósforo, (c) dopados con aluminio y (c) dopados con potasio.

VI. CONCLUSIONES

VI.1 Teóricas

VI.1a Dopaje de una lámina de grafeno.

Con base en este primer estudio, se demostró teóricamente que el dopaje de una lámina de grafeno con S y P es posible, arrojando una energía de formación de 0.19 y 0.30 eV respectivamente. De acuerdo a la caracterización estructural, las configuraciones de mínima energía se obtuvieron para el dopaje con fósforo, independientemente del número de átomos dopantes que sustituyen a los átomos de carbono. Las funciones de Wannier permitieron determinar el tipo de enlace entre los átomos de carbono y los elementos dopantes, que en ambos casos fueron enlaces de tipo covalente; así como la localización de los electrones desapareados. Se observó una gran expansión de los electrones desapareados, para el dopaje con fósforo en comparación con el azufre. También se observó que el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) está distribuido alrededor de los átomos dopantes (en ambos casos de dopaje), indicando un aumento en la reactividad local, y siendo estos lugares susceptibles a ataques de tipo nucleofílico. El análisis de la densidad electrónica de estados arrojó la aparición de estados alrededor de la energía de Fermi una vez que los átomos se introducen en la red del grafeno.

A parte de los diferentes niveles de dopaje, se incluyó el estudio de sitios piridínicos, los cuales presentaron una energía de formación mucho menor, posibilitando de esta manera el dopaje con 3 átomos de carbono. En cuanto a la densidad de estados electrónicos, se encontraron cambios mayores con sitios piridínicos que con la estructura dopada sin la vacancia (dopaje con 3 átomos). Así mismo, con ayuda de las funciones de Wannier, se observó una deslocalización electrónica en el caso de dopaje con S, mientras que en el caso de dopaje con P, se presenta una localización electrónica alrededor de los átomos dopantes. Estas observaciones tienen implicaciones sobre las propiedades de conducción del sistema, por tanto, estos resultados incrementaron el interés de estudio sobre nanotubos de carbono.

VI.1b Dopaje de nanotubos de carbono.

Desde el punto de vista energético, el dopaje de nanotubos de carbono forma estructuras estables para los sistemas dopados con P, Al y K, por lo cual, esto aumenta la posibilidad de que sean obtenidos experimentalmente. La estructura con mayor posibilidad de ser obtenida es la dopada con P, ya que presenta un valor de 1.008 eV en el caso de un NTC tipo silla (5,5) y 0.889 eV en el caso de un NTC tipo zigzag (8,0). Dichas energías son menores a las obtenidas para los sistemas dopados con Al y K. En cuanto al estudio estructural, existe un cambio en la excentricidad del NTC, cambiando desde un valor de 0 (NTC antes del dopaje) hasta 0.40 en el caso de un nanotubo tipo silla y 0.31 en caso de un nanotubo tipo zigzag. Dependiendo del tipo de átomo con el cual se dopa el sistema, este se deforma en mayor o menor medida. En el caso de dopaje con K, en ambos tipos de nanotubo el átomo se desplaza aproximadamente 2.4 Å fuera de la red, atribuido a la diferencia en tamaños entre el C y el K. En el caso de dopaje con P y Al solamente se desplaza 0.86 Å aproximadamente. Los enlaces C-C alrededor de los átomos dopantes aumentan o disminuyen su distancia dependiendo del tipo de átomo introducido a la red. Esta reacción se genera a partir de la introducción de un átomo diferente al carbono, por lo cual, la estructura trata de relajarse hasta llegar al equilibrio, nivelando de esta manera el estrés generado por la introducción de los dopantes. Existen variaciones electrónicas y estructurales si son comparados los NTC antes y después del dopaje. De acuerdo al estudio electrónico, pueden ser generadas estructuras ricas o deficientes electrónicamente generando semiconductores tipo p o tipo n. En el caso de dopaje con átomos como el P y el K, se generan estructuras ricas en electrones. El estudio de la estructura de bandas así como la densidad de estados electrónicos y la función de localización electrónica, sugieren que la generación de estados disponibles y la localización de carga electrónica, se presenta alrededor de los átomos dopantes. En el caso de dopaje con Al, éste genera estados deficientes de electrones por lo cual, son generadas estructuras susceptibles a ataques de tipo nucleofílico. De acuerdo a la predicción de las propiedades estructurales y electrónicas de estos sistemas, pueden ser generadas estructuras con la combinación de propiedades deseadas para las aplicaciones que se necesiten.

VI.2 Experimentales

VI.2a Proceso de crecimiento de NTC por el método PLICVD.

Por medio del proceso de crecimiento PLICVD se obtuvieron estructuras tipo X y tipo Y, empleando níquel como catalizador y acetona como precursor. De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que la formación de este tipo de estructuras se debe al cambio en la rugosidad del sustrato que soporta las partículas catalizadoras, ya que, se observa una gran dependencia del crecimiento respecto a la rugosidad del sustrato. Con base en los resultados obtenidos, la rugosidad mas favorable para el crecimiento de estas estructuras es la que presenta valores entre 5 y 13 μm . De esta manera, se propone la rugosidad como una ventaja y un método alternativo para incrementar la presencia de uniones tipo X y tipo Y. Estos resultados se observaron a través de la relación entre las bandas D y G ya que, presentaron un valor muy alto (mucho mayor que 0.45), lo cual indicó la presencia de defectos en la red de los NTC y la presencia de carbón amorfo observado en la micrografías de TEM.

Basados en los resultados obtenidos, se propone un mecanismo de crecimiento en el cual se cree que los cúmulos de catalizador se acomodan entre los valles generados por la rugosidad. Debido a que aquella no es uniforme (distribución aleatoria), los NTC que crecen en determinada dirección se encuentran con otros formándose una unión entre ellos; lo cual genera ramificaciones tipo X y tipo Y. Las imágenes de TEM corroboran los resultados obtenidos por espectroscopia Micro-Raman, mostrando NTC ramificados con diámetros entre 20 y 40 nm. Estos resultados son de gran importancia ya que este tipo de estructuras son usadas en la fabricación de transistores de efecto de campo (FET por sus siglas en inglés). Sin embargo la formación de estas uniones es por medio de la soldadura de NTC, por lo tanto, este método de obtención puede dar lugar a la aplicación directa en sistemas de este tipo, ya que el crecimiento puede hacerse de manera selectiva (sobre áreas específicas).

VI.2b Proceso de crecimiento por depósito químico de gas y dopaje de NTC.

Por medio de este proceso se generaron NTC a partir de diferentes catalizadores como níquel, cobalto, hierro, molibdeno y una combinación de níquel-molibdeno. Con base en los estudios de los catalizadores individuales, se tomó la decisión de trabajar con el níquel ya que genera nanotubos de tipo lineal, mientras que el Co, Fe y Mo, generan NTC muy enredados y con variaciones estructurales las cuales, no permitirían la observación de los cambios de curvatura predichos en el estudio teórico. Este proceso permitió la obtención de NTC con diferentes diámetros y número de capas.

En el caso de obtención de NTC a partir de Ni como catalizador se obtuvieron NTC con un promedio de diámetro externo de 85 nm, un diámetro interno de 24 nm y 69 NTC concéntricos. Por lo tanto los NTC obtenidos con este catalizador son multipared. Sin embargo con Co como catalizador, se obtuvieron NTC con 4 y hasta 12 capas, el diámetro externo de los NC con 4 capas es de aproximadamente 10 nm mientras que su diámetro interno es de 5 nm. En el caso del hierro y del molibdeno se obtuvieron NTC con un diámetro promedio entre 50 y 70 nm y el número de capas oscila entre 60 y 70. En el crecimiento con Ni-Mo se obtuvieron nanoconos, los cuales de acuerdo a estudios teóricos, presentan acumulación de carga en la punta y pueden actuar como potenciales materiales en la aplicación como emisores de campo.

El equipo de crecimiento aplicado en el dopaje de nanotubos se desarrolló en el Cinvestav Querétaro, lo que permitió el dopaje in situ de los NTC. El estudio micro-Raman de los sistemas dopados con P, Al y K, muestra un cambio en las bandas características de estos sistemas sin dopaje. Específicamente aparece un número mayor de componentes, generando un ensanchamiento en la banda atribuida al desorden inducido en sistemas de carbono, y atribuido a la introducción de los elementos dopantes. Por otro lado el estudio estructural muestra cambios en la curvatura de los NTC lineales, generando estructuras de tipo helicoidal y en algunos casos se observó la presencia de toroides. Aunque no se tiene una idea exacta de donde se encuentra el elemento dopante, el microanálisis por dispersión de energía muestra la presencia de este a lo largo de las estructuras de carbono. De esta

manera se correlacionan de esta manera las predicciones teóricas con los resultados obtenidos experimentalmente. Por último, el análisis termogravimétrico de estas estructuras, permitió observar un cambio en la reactividad de los NTC sin dopaje. Al ser dopados estos sistemas se vuelven inestables térmicamente, por lo cual son oxidados a más bajas temperaturas. Éste análisis también permite determinar de manera aproximada la productividad de los NTC. Aproximadamente el 90% de la muestra de carbono obtenida corresponde a estos materiales, mientras que el resto corresponde a restos del catalizador, soporte y a la presencia de carbón amorfo. La pérdida de estos materiales (catalizador, soporte y carbón amorfo) se observó a temperaturas por debajo de los 350° C, por tanto, se identificaron fácilmente; mientras que la temperatura de descomposición de los NTC se observó a los 550° C. Aun no se han realizado estudios en cuanto a las propiedades electrónicas, pero queda como línea de investigación abierta para continuar con el estudio de estos sistemas.

APÉNDICE 1A

Powder Diffraction Files (PDF) para Óxidos de níquel.

PDF#00-047-1049: QM=Common(+); d=Diffractometer; I=(Unknown)
Bunsenite, syn
NiO
Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=
Calibration= 2 θ =43.5363-146.5525 I/I $_c$ (RIR)=6.15
Ref: Level-1 PDF

Cubic, Fm-3m (225) Z=4 mp=
CELL: 4.1771 x 4.1771 x 4.1771 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=
Density(c)=6.807 Density(m)= Mwt= Vol=72.9
Ref: Ibid.

Strong Lines: 2.09/X 2.41/6 1.48/4 1.26/1 1.21/1 0.93/1
NOTE: Nickel Oxide

2-Theta	d(nm)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
43.5363	0.24120	61.00	(1 1 1)	21.7682	0.02073	0.26050	3
50.7059	0.20890	100.00	(2 0 0)	25.3529	0.02393	0.30077	4
74.5582	0.14768	35.00	(2 2 0)	37.2791	0.03386	0.42546	8
90.5113	0.12594	13.00	(3 1 1)	45.2557	0.03970	0.49890	11
95.7745	0.12058	8.00	(2 2 2)	47.8873	0.04147	0.52108	12
117.8627	0.10443	4.00	(4 0 0)	58.9314	0.04788	0.60166	16
137.9483	0.09583	3.00	(3 3 1)	68.9741	0.05218	0.65566	19
146.5525	0.09340	7.00	(4 2 0)	73.2763	0.05353	0.67272	20

Powder Diffraction files (PDF) para níquel metálico.

PDF#00-004-0850(RDB): OM=Star(S); d=(Unknown); I=Diffractionmeter										PDF Card			
Nickel, syn										(GOL)			
Ni													
Radiation=CuK α 1			Lambda=1.5405			Filter=Ni							
Calibration=			2 θ =52.1786-180.0000			V/c(RIR)=							
Ref: Swanson, Tatge.													
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, v1 p13 (1953)						CAS#7440-02-0							
Cubic - Powder Diffraction, Fm $\bar{3}$ m (225)						Z=4		mp=					
CELL: 3.5238 x 3.5238 x 3.5238 <90.0 x 90.0 x 90.0>						P.S=cF4.00							
Density(c)=8.911		Density(m)=		Mwt=58.7		Vol=43.76		F(8)=87.9(0.0114,8/0)					
Ref: Ibid.													
Additional Patterns: See PDF 01-067-0712. Analysis: Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Color: White. Sample Source or Locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.													
Color: White													
Strong Lines: 2.03/X 1.76/4 1.25/2 1.06/2 0.79/2 0.81/1 1.02/1													
8 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.78899Å(Co), %Type = (Unknown)													
#	d(nm)	I(I)	(hkl)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(nm)	I(I)	(hkl)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	0.203400	100.0	(111)	52.1786	26.0893	0.024582	5	0.101720	7.0	(222)	123.1329	61.5664	0.049155
2	0.176200	42.0	(200)	61.0160	30.5080	0.028377	6	0.088100	4.0	(400)	---	---	---
3	0.124600	21.0	(220)	91.7616	45.8808	0.040128	7	0.080840	14.0	(331)	---	---	---
4	0.106240	20.0	(311)	114.6947	57.3473	0.047063	8	0.078800	15.0	(420)	---	---	---

Powder Diffraction Files (PDF) para Óxidos de Cobalto.

PDF#00-042-1467: QM=Common(+); d=Diffractometer; I=(Unknown)

Cobalt Oxide

Co3O4

Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2T=22.0998-163.5425 I/Ic(RIR)=3.1

Ref: Level-1 PDF

Cubic, Fd-3m (227) Z=8 mp=

CELL: 8.0837 x 8.0837 x 8.0837 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c)=6.055 Density(m)= Mwt= Vol=528.2

Ref: Ibid.

Strong Lines: 2.44/X 2.86/3 1.43/3 1.56/3 2.02/2 4.67/2 2.33/1 1.05/1

2-Theta	d(nm)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n ²
22.0998	0.46670	19.00	(1 1 1)	11.0499	0.01071	0.13463	3
36.4777	0.28580	34.00	(2 2 0)	18.2389	0.01749	0.21985	8
43.0673	0.24370	100.00	(3 1 1)	21.5337	0.02052	0.25782	11
45.0697	0.23340	9.00	(2 2 2)	22.5349	0.02142	0.26920	12
52.5398	0.20210	19.00	(4 0 0)	26.2699	0.02474	0.31089	16
65.6514	0.16501	8.00	(4 2 2)	32.8257	0.03030	0.38078	24
70.1963	0.15557	29.00	(5 1 1)	35.0982	0.03214	0.40388	27
77.5052	0.14290	34.00	(4 4 0)	38.7526	0.03499	0.43969	32
81.7841	0.13664	2.00	(5 3 1)	40.8921	0.03659	0.45984	35
88.8232	0.12782	2.00	(6 2 0)	44.4116	0.03912	0.49157	40
93.0342	0.12328	7.00	(5 3 3)	46.5171	0.04056	0.50967	43
94.4413	0.12187	4.00	(6 2 2)	47.2207	0.04103	0.51556	44
100.1031	0.11668	2.00	(4 4 4)	50.0515	0.04285	0.53850	48
104.4065	0.11320	1.00	(7 1 1)	52.2033	0.04417	0.55505	51
111.8046	0.10802	3.00	(6 4 2)	55.9023	0.04629	0.58167	56
116.4140	0.10524	9.00	(7 3 1)	58.2070	0.04751	0.59703	59
124.5524	0.10105	3.00	(8 0 0)	62.2762	0.04948	0.62179	64
139.7370	0.09527	2.00	(6 6 0)	69.8685	0.05248	0.65951	72
146.7986	0.09334	6.00	(7 5 1)	73.3993	0.05357	0.67315	75
149.4285	0.09273	2.00	(6 6 2)	74.7143	0.05392	0.67758	76
163.5425	0.09038	2.00	(8 4 0)	81.7713	0.05532	0.69520	80

Powder Diffraction Files (PDF) para Óxidos de molibdeno.

PDF#00-035-0609: QM=Common(+); d=Calculated; I=(Unknown)

Molybdite, syn

MoO₃

Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2 θ =14.8513-96.2697 I/I_c(RIR)=4.8

Ref: Level-1 PDF

Orthorhombic, Pbnm (62) Z=4 mp=

CELL: 3.963 x 13.856 x 3.6966 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c)=4.71 Density(m)= Mwt= Vol=203.0

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.26/X 3.81/8 3.46/4 6.92/4 3.44/3 2.65/3 2.31/2 2.70/2

NOTE: Molybdenum Oxide

2-Theta	d(nm)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
14.8513	0.69212	36.00	(0 2 0)	7.4257	0.00722	0.09078	
27.1699	0.38082	77.00	(1 1 0)	13.5850	0.01313	0.16499	
29.9334	0.34636	38.00	(0 4 0)	14.9667	0.01444	0.18141	
30.1443	0.34399	31.00	(1 2 0)	15.0722	0.01454	0.18266	
31.8565	0.32594	100.00	(0 2 1)	15.9282	0.01534	0.19277	
34.6049	0.30076	7.00	(1 3 0)	17.3024	0.01662	0.20891	
38.6557	0.27026	15.00	(1 0 1)	19.3279	0.01850	0.23249	
39.4108	0.26528	26.00	(1 1 1)	19.7054	0.01885	0.23685	
40.1193	0.26079	3.00	(1 4 0)	20.0597	0.01917	0.24093	
41.4666	0.25267	7.00	(0 4 1)	20.7333	0.01979	0.24867	
45.0915	0.23329	8.00	(1 3 1)	22.5458	0.02143	0.26933	
45.5900	0.23088	21.00	(0 6 0)	22.7950	0.02166	0.27215	
46.3980	0.22707	13.00	(1 5 0)	23.1990	0.02202	0.27670	
49.6363	0.21311	7.00	(1 4 1)	24.8182	0.02346	0.29484	
53.2709	0.19953	2.00	(1 6 0)	26.6355	0.02506	0.31491	
53.6785	0.19812	8.00	(2 0 0)	26.8393	0.02524	0.31714	
54.3504	0.19586	12.00	(0 6 1)	27.1752	0.02553	0.32081	
55.0706	0.19349	1.00	(1 5 1)	27.5353	0.02584	0.32473	
56.0084	0.19051	1.00	(2 2 0)	28.0042	0.02625	0.32982	
57.8874	0.18483	15.00	(0 0 2)	28.9437	0.02705	0.33994	
58.8532	0.18206	9.00	(2 3 0)	29.4266	0.02746	0.34511	
60.1108	0.17860	2.00	(0 2 2)	30.0554	0.02800	0.35180	
60.6921	0.17705	2.00	(1 7 0)	30.3461	0.02824	0.35488	
61.2496	0.17559	4.00	(1 6 1)	30.6248	0.02847	0.35783	
62.1720	0.17324	13.00	(2 1 1)	31.0860	0.02886	0.36268	
62.6581	0.17203	2.00	(2 4 0)	31.3291	0.02906	0.36523	
63.7774	0.16933	5.00	(2 2 1)	31.8887	0.02953	0.37107	
65.0943	0.16627	10.00	(1 1 2)	32.5472	0.03007	0.37790	
66.5612	0.16301	9.00	(0 4 2)	33.2806	0.03067	0.38545	
66.6346	0.16285	9.00	(1 2 2)	33.3173	0.03070	0.38583	
68.1306	0.15969	12.00	(1 7 1)	34.0653	0.03131	0.39346	
68.6221	0.15869	3.00	(1 8 0)	34.3110	0.03151	0.39595	
69.2371	0.15745	2.00	(1 3 2)	34.6185	0.03176	0.39906	
69.5572	0.15682	11.00	(0 8 1)	34.7786	0.03188	0.40067	
72.7697	0.15079	1.00	(1 4 2)	36.3848	0.03316	0.41668	
72.9933	0.15039	3.00	(2 6 0)	36.4966	0.03325	0.41779	

74.5092	0.14776	10.00	(2 5 1)	37.2546	0.03384	0.42522
75.6561	0.14585	1.00	(1 8 1)	37.8280	0.03428	0.43079
76.6062	0.14432	7.00	(0 6 2)	38.3031	0.03465	0.43538
77.2072	0.14337	8.00	(1 5 2)	38.6036	0.03488	0.43827
79.3942	0.14004	4.00	(2 7 0)	39.6971	0.03570	0.44866
79.8984	0.13931	1.00	(2 6 1)	39.9492	0.03589	0.45103
80.4287	0.13854	3.00	(0,10,0)	40.2144	0.03609	0.45352
82.5586	0.13559	1.00	(1 6 2)	41.2793	0.03688	0.46341
82.8640	0.13518	3.00	(2 0 2)	41.4320	0.03699	0.46482
83.3484	0.13453	3.00	(2 1 2)	41.6742	0.03717	0.46704
83.9092	0.13380	1.00	(1 9 1)	41.9546	0.03737	0.46960
86.1641	0.13096	1.00	(2 7 1)	43.0820	0.03818	0.47979
87.1684	0.12975	8.00	(2 3 2)	43.5842	0.03854	0.48427
88.7724	0.12788	1.00	(1 7 2)	44.3862	0.03910	0.49134
90.5425	0.12591	1.00	(2 4 2)	45.2713	0.03971	0.49904
91.9556	0.12440	4.00	(3 0 1)	45.9778	0.04019	0.50510
93.0078	0.12331	2.00	(1,10,1)	46.5039	0.04055	0.50956
93.3235	0.12299	3.00	(2 8 1)	46.6617	0.04066	0.51089
94.7525	0.12157	1.00	(2 9 0)	47.3762	0.04113	0.51686
95.0176	0.12131	4.00	(0 2 3)	47.5088	0.04122	0.51796
95.9495	0.12041	2.00	(1 8 2)	47.9747	0.04152	0.52180
96.2697	0.12011	2.00	(3 3 1)	48.1348	0.04163	0.52311

Powder Diffraction Files (PDF) para Óxidos de níquel molibdeno.

PDF#00-045-0142: QM=Uncommon(?); d=Calculated; I=(Unknown)

Nickel Molybdenum Oxide

NiMoO4

Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2 θ =27.1917-180.0000 I/Ic(RIR)=

Ref: Level-1 PDF

Monoclinic, C2/m (12) Z=8 mp=

CELL: 10.184 x 9.241 x 7.0189 <90.0 x 107.095 x 90.0>P.S=

Density(c)=4.59 Density(m)= Mwt= Vol=631.4

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.35/X 3.28/3 3.35/3 2.78/2 3.13/2 2.65/2 3.81/2 1.75/2

2-Theta	d(nm)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n ²
27.1917	0.38052	15.00	(0 2-1)	13.5959	0.01314	0.16512	
29.7635	0.34829	10.00	(2 0 1)	14.8817	0.01436	0.18040	
30.9326	0.33543	25.00	(0 0 2)	15.4663	0.01491	0.18732	
30.9647	0.33509	100.00	(2 2 0)	15.4824	0.01492	0.18751	
31.6831	0.32768	31.00	(1 1-2)	15.8416	0.01526	0.19175	
31.7070	0.32744	4.00	(2 2-1)	15.8535	0.01527	0.19189	
32.0212	0.32431	13.00	(2 0-2)	16.0106	0.01542	0.19374	
33.1838	0.31325	17.00	(3 1-1)	16.5919	0.01596	0.20058	
33.9776	0.30614	1.00	(3 1 0)	16.9888	0.01633	0.20524	
37.5011	0.27827	18.00	(1 1 2)	18.7506	0.01797	0.22579	
37.5039	0.27825	7.00	(1 3-1)	18.7520	0.01797	0.22581	
38.4799	0.27145	9.00	(0 2-2)	19.2399	0.01842	0.23147	
39.3311	0.26580	12.00	(3 1-2)	19.6656	0.01881	0.23639	
39.3851	0.26545	15.00	(2 2-2)	19.6926	0.01884	0.23670	
42.8955	0.24463	3.00	(2 0 2)	21.4477	0.02044	0.25684	
43.1305	0.24336	11.00	(4 0 0)	21.5652	0.02055	0.25818	
45.3465	0.23205	2.00	(4 0-2)	22.6732	0.02155	0.27077	
45.4872	0.23137	6.00	(1 3-2)	22.7436	0.02161	0.27156	
45.5579	0.23103	8.00	(0 4 0)	22.7790	0.02164	0.27196	
47.1550	0.22363	2.00	(0 0 3)	23.5775	0.02236	0.28096	
47.2065	0.22340	8.00	(3 3 0)	23.6032	0.02238	0.28125	
48.8794	0.21620	8.00	(2 2 2)	24.4397	0.02313	0.29062	
49.9510	0.21185	3.00	(1 3 2)	24.9755	0.02360	0.29659	
50.2884	0.21052	1.00	(3 1-3)	25.1442	0.02375	0.29846	
50.7553	0.20871	2.00	(2 4 0)	25.3777	0.02396	0.30105	
51.1068	0.20737	4.00	(4 2-2)	25.5534	0.02411	0.30299	
51.2552	0.20681	3.00	(2 4-1)	25.6276	0.02418	0.30381	
51.3965	0.20628	1.00	(2 2-3)	25.6982	0.02424	0.30460	
51.4232	0.20618	3.00	(3 3-2)	25.7116	0.02425	0.30474	
52.7675	0.20129	3.00	(0 2-3)	26.3838	0.02484	0.31215	
53.0458	0.20031	5.00	(1 1 3)	26.5229	0.02496	0.31367	
53.4516	0.19890	3.00	(5 1-1)	26.7258	0.02514	0.31590	
54.3609	0.19582	3.00	(4 0-3)	27.1805	0.02553	0.32087	
55.3718	0.19252	10.00	(2 4 1)	27.6859	0.02597	0.32637	
55.8286	0.19107	9.00	(4 2 1)	27.9143	0.02617	0.32884	
55.8827	0.19090	1.00	(5 1-2)	27.9413	0.02619	0.32913	
56.0840	0.19027	2.00	(0 4-2)	28.0420	0.02628	0.33022	

57.4730	0.18605	3.00	(1 3-3)	28.7365	0.02687	0.33771
60.7263	0.17696	2.00	(3 3-3)	30.3631	0.02825	0.35506
61.3902	0.17523	15.00	(2 0-4)	30.6951	0.02853	0.35857
61.8164	0.17414	3.00	(4 0 2)	30.9082	0.02871	0.36081
63.1257	0.17089	5.00	(4 4-1)	31.5628	0.02926	0.36767
63.2123	0.17068	6.00	(3 3 2)	31.6061	0.02929	0.36813
63.5405	0.16989	10.00	(5 3-1)	31.7702	0.02943	0.36984
64.3234	0.16804	2.00	(3 1-4)	32.1617	0.02975	0.37391
64.3578	0.16796	2.00	(2 4 2)	32.1789	0.02977	0.37409
64.5343	0.16755	7.00	(4 4 0)	32.2671	0.02984	0.37500
64.9999	0.16648	1.00	(6 0-2)	32.4999	0.03003	0.37741
65.7367	0.16482	6.00	(5 3-2)	32.8683	0.03034	0.38122
66.2348	0.16372	3.00	(4 4-2)	33.1174	0.03054	0.38378
66.3446	0.16348	2.00	(1 5-2)	33.1723	0.03058	0.38434
66.4824	0.16318	1.00	(2 4-3)	33.2412	0.03064	0.38505
66.5884	0.16295	2.00	(4 2 2)	33.2942	0.03068	0.38559
66.9227	0.16223	1.00	(6 0 0)	33.4614	0.03082	0.38730
67.2230	0.16159	3.00	(3 5-1)	33.6115	0.03094	0.38884
67.6883	0.16061	1.00	(3 1 3)	33.8442	0.03113	0.39121
69.1373	0.15765	5.00	(0 2-4)	34.5686	0.03172	0.39855
69.6522	0.15663	3.00	(6 2-2)	34.8261	0.03192	0.40115
69.9026	0.15614	4.00	(1 5 2)	34.9513	0.03202	0.40241
71.0088	0.15402	2.00	(0 6 0)	35.5044	0.03246	0.40795
71.1098	0.15383	4.00	(3 5-2)	35.5549	0.03250	0.40845
71.5170	0.15307	4.00	(6 2 0)	35.7585	0.03266	0.41048
71.5493	0.15301	12.00	(4 2-4)	35.7747	0.03268	0.41064
72.3523	0.15154	1.00	(1 3-4)	36.1762	0.03299	0.41462
72.4520	0.15136	2.00	(5 3 1)	36.2260	0.03303	0.41512
72.4964	0.15128	1.00	(3 5 1)	36.2482	0.03305	0.41533
73.1526	0.15011	3.00	(0 6-1)	36.5763	0.03331	0.41857
73.5687	0.14938	4.00	(4 4-3)	36.7844	0.03347	0.42062
74.3345	0.14806	3.00	(6 0 1)	37.1672	0.03377	0.42437
75.0580	0.14684	3.00	(2 6 0)	37.5290	0.03405	0.42789
75.1481	0.14669	4.00	(6 2-3)	37.5740	0.03409	0.42833
75.4560	0.14618	3.00	(2 6-1)	37.7280	0.03420	0.42983
75.6201	0.14591	3.00	(2 0 4)	37.8101	0.03427	0.43062
76.7224	0.14413	7.00	(3 3 3)	38.3612	0.03469	0.43594
76.9243	0.14381	5.00	(2 4 3)	38.4622	0.03477	0.43691
77.3510	0.14314	5.00	(7 1-1)	38.6755	0.03493	0.43895
79.6895	0.13961	5.00	(2 4-4)	39.8448	0.03581	0.45005
80.2766	0.13876	4.00	(6 0-4)	40.1383	0.03603	0.45281
80.6757	0.13819	2.00	(4 2 3)	40.3379	0.03618	0.45468
81.2865	0.13733	2.00	(1 5 3)	40.6433	0.03641	0.45752
82.6217	0.13550	3.00	(5 3-4)	41.3108	0.03690	0.46370
83.5323	0.13429	2.00	(2 2-5)	41.7662	0.03723	0.46788
85.5690	0.13169	1.00	(4 6-1)	42.7845	0.03797	0.47712
85.5851	0.13167	1.00	(6 0 2)	42.7926	0.03797	0.47719
88.6130	0.12806	3.00	(2 6-3)	44.3065	0.03904	0.49064
88.6830	0.12798	3.00	(5 1 3)	44.3415	0.03907	0.49095
89.5772	0.12697	1.00	(8 0-2)	44.7886	0.03938	0.49486
89.6939	0.12684	2.00	(0 6-3)	44.8469	0.03942	0.49536
89.8921	0.12662	2.00	(6 2 2)	44.9460	0.03949	0.49622
91.7048	0.12466	3.00	(6 4 1)	45.8524	0.04011	0.50403
92.1812	0.12416	4.00	(4 6 1)	46.0906	0.04027	0.50606

92.7802	0.12354	2.00	(1 7-2)	46.3901	0.04047	0.50860
92.9559	0.12336	2.00	(2 4 4)	46.4780	0.04053	0.50934
93.1618	0.12315	1.00	(8 0-3)	46.5809	0.04060	0.51021
93.8764	0.12243	2.00	(8 2-2)	46.9382	0.04084	0.51321
96.0912	0.12028	1.00	(1 7 2)	48.0456	0.04157	0.52238
97.5265	0.11895	2.00	(6 4-4)	48.7633	0.04203	0.52822
98.3146	0.11824	1.00	(4 2 4)	49.1573	0.04229	0.53139
100.0562	0.11672	2.00	(2 0-6)	50.0281	0.04284	0.53831
100.1031	0.11668	2.00	(2 2 5)	50.0515	0.04285	0.53850
100.8726	0.11603	1.00	(0 4-5)	50.4363	0.04309	0.54151
101.4991	0.11551	2.00	(0 8 0)	50.7495	0.04329	0.54395
103.2486	0.11410	1.00	(1 1-6)	51.6243	0.04382	0.55067
103.3375	0.11403	2.00	(7 5-1)	51.6688	0.04385	0.55101
103.4011	0.11398	2.00	(6 6-1)	51.7006	0.04387	0.55125
105.2906	0.11253	2.00	(8 2-4)	52.6453	0.04443	0.55836
105.8819	0.11209	1.00	(2 8-1)	52.9410	0.04461	0.56055
106.2218	0.11184	2.00	(4 2-6)	53.1109	0.04471	0.56180
106.4545	0.11167	2.00	(4 6-4)	53.2273	0.04477	0.56266
107.8514	0.11067	2.00	(8 2 1)	53.9257	0.04518	0.56774
109.3425	0.10964	3.00	(2 8 1)	54.6712	0.04560	0.57307
109.9516	0.10923	1.00	(3 3-6)	54.9758	0.04577	0.57523
110.0715	0.10915	3.00	(6 6-3)	55.0358	0.04581	0.57565
110.7834	0.10868	2.00	(8 4-3)	55.3917	0.04601	0.57814
112.3885	0.10765	1.00	(7 3-5)	56.1943	0.04645	0.58367
115.1858	0.10595	1.00	(3 3 5)	57.5929	0.04719	0.59303
115.2710	0.10590	1.00	(5 5 3)	57.6355	0.04721	0.59331
115.9599	0.10550	2.00	(4 6 3)	57.9799	0.04739	0.59556
116.2562	0.10533	2.00	(9 3-1)	58.1281	0.04747	0.59652
116.9801	0.10492	1.00	(8 0 2)	58.4901	0.04766	0.59885
118.3207	0.10418	1.00	(2 4-6)	59.1603	0.04799	0.60311
119.1396	0.10374	2.00	(2 6-5)	59.5698	0.04820	0.60567
119.1584	0.10373	1.00	(6 4 3)	59.5792	0.04820	0.60573
122.8840	0.10184	1.00	(10,0,-2)	61.4420	0.04910	0.61697
128.0749	0.09949	2.00	(4 8-3)	64.0374	0.05026	0.63154
128.8395	0.09917	1.00	(9 1-5)	64.4198	0.05042	0.63358
130.3920	0.09854	1.00	(1 9-2)	65.1960	0.05074	0.63763
130.6698	0.09843	2.00	(10,2,-3)	65.3349	0.05080	0.63834
132.3292	0.09779	1.00	(2 8 3)	66.1646	0.05113	0.64252
136.1013	0.09644	1.00	(2 8-4)	68.0506	0.05185	0.65151
138.3237	0.09571	2.00	(4 4 5)	69.1618	0.05224	0.65648
140.8041	0.09495	2.00	(2 6 5)	70.4021	0.05266	0.66174
155.0073	0.09162	2.00	(8 6 1)	77.5036	0.05457	0.68579
158.3503	0.09107	2.00	(6 8 1)	79.1752	0.05490	0.68993
160.2841	0.09079	1.00	(2,10,0)	80.1420	0.05507	0.69206
---	0.08792	1.00	(4 8-5)	---	0.05687	0.71465
---	0.08591	1.00	(10,4,1)	---	0.05820	0.73137
---	0.08540	1.00	(10,2,2)	---	0.05855	0.73574
---	0.08457	1.00	(4,10,1)	---	0.05912	0.74296
---	0.08431	1.00	(10,6,-3)	---	0.05930	0.74525
---	0.08425	2.00	(8 8-3)	---	0.05935	0.74578
---	0.08402	1.00	(6 2-8)	---	0.05951	0.74782

Powder Diffraction Files (PDF) para Óxidos de níquel molibdeno.

PDF#00-033-0948: QM=Common(+); d=Diffractometer; I=(Unknown)
 Nickel Molybdenum Oxide
 NiMoO4
 Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5406 Filter=
 Calibration= 2 θ =16.6174-62.8346 I/I c (RIR)=
 Ref: Level-1 PDF

Monoclinic, I2/m (12) Z=8 mp=
 CELL: 9.509 x 8.759 x 7.6678 <90.0 x 113.13 x 90.0> P.S=
 Density(c)=4.946 Density(m)= Mwt= Vol=587.3
 Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.10/X 6.19/8 3.51/5 2.75/5 2.06/5 2.73/4 2.77/3 2.19/3

2-Theta	d(nm)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
16.6174	0.61900	80.00	(1 1 0)	8.3087	0.00808	0.10151	
18.7198	0.55000	4.00	(0 1 1)	9.3599	0.00909	0.11424	
22.1094	0.46650	11.00	(1 0 1)	11.0547	0.01072	0.13469	
23.6063	0.43730	2.00	(0 2 0)	11.8031	0.01143	0.14368	
25.2972	0.40850	3.00	(-2 1 1)	12.6486	0.01224	0.15381	
27.8957	0.37110	15.00	(-1 2 1)	13.9479	0.01347	0.16931	
29.5026	0.35130	48.00	(-1 1 2)	14.7513	0.01423	0.17886	
32.8227	0.31660	5.00	(-3 0 1)	16.4114	0.01579	0.19846	
33.5977	0.30950	100.00	(2 2 0)	16.7989	0.01616	0.20301	
34.6710	0.30020	2.00	(2 1 1)	17.3355	0.01666	0.20930	
37.6936	0.27690	30.00	(1 3 0)	18.8468	0.01806	0.22691	
38.0214	0.27460	46.00	(0 2 2)	19.0107	0.01821	0.22881	
38.2966	0.27270	36.00	(-3 1 2)	19.1483	0.01834	0.23041	
42.5541	0.24650	1.00	(-2 3 1)	21.2771	0.02028	0.25490	
45.1309	0.23310	16.00	(2 0 2)	22.5655	0.02145	0.26955	
45.2950	0.23230	10.00	(-1 3 2)	22.6475	0.02152	0.27048	
45.6268	0.23070	4.00	(-4 0 2)	22.8134	0.02167	0.27235	
46.1126	0.22840	1.00	(-4 1 1)	23.0563	0.02189	0.27510	
48.2613	0.21880	28.00	(0 4 0)	24.1306	0.02285	0.28717	
49.0728	0.21540	1.00	(2 3 1)	24.5364	0.02321	0.29170	
50.5762	0.20940	5.00	(3 2 1)	25.2881	0.02388	0.30006	
50.6799	0.20900	5.00	(-1 4 1)	25.3399	0.02392	0.30063	
51.4179	0.20620	45.00	(3 3 0)	25.7089	0.02425	0.30471	
53.1918	0.19980	1.00	(-4 1 3)	26.5959	0.02503	0.31447	
53.6554	0.19820	3.00	(1 4 1)	26.8277	0.02523	0.31701	
54.3970	0.19570	8.00	(2 4 0)	27.1985	0.02555	0.32106	
55.6607	0.19160	24.00	(-2 0 4)	27.8304	0.02610	0.32793	
57.9327	0.18470	2.00	(-5 1 2)	28.9664	0.02707	0.34018	
58.3131	0.18360	3.00	(-1 1 4)	29.1566	0.02723	0.34222	
58.5931	0.18280	2.00	(-3 1 4)	29.2965	0.02735	0.34372	
59.5593	0.18010	2.00	(-3 4 1)	29.7797	0.02776	0.34887	
61.1312	0.17590	1.00	(2 1 3)	30.5656	0.02843	0.35720	
62.3893	0.17270	2.00	(-5 2 1)	31.1947	0.02895	0.36382	
62.8346	0.17160	10.00	(5 1 0)	31.4173	0.02914	0.36615	

ÁPENDICE 2A

PUBLICACIONES GENERADAS

Hasta éste momento se han generado 5 artículos relativos al contenido de ésta tesis, uno de ellos ya fue publicado en una revista indizada en la base de datos de la JCR (Journal Citation Report). El segundo artículo esta en proceso de correcciones de acuerdo a las sugerencias hechas por los referees, y los 3 restantes están en proceso de envío. Sin embargo, estos saldrán a la par de una patente la cual ya esta en proceso.

● 1.- Influence of S and P Doping in a Graphene Sheet

Autores: Garcia, Alejandra Garcia; Baltazar, Samuel E.; Castro, Aldo Humberto Romero; Robles, Juan Francisco Perez; Rubio, Angel

Fuente: Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, Volume 5, Number 11, November 2008 , pp. 2221-2229(9)

Publisher: American Scientific Publishers

● 2.- Carbon nanotube junctions obtained by pulsed liquid injection chemical vapour deposition

Autores: A.G. GARCIA, M.J. DUARTE-CORREA, J.F. PEREZ ROBLES, A.H. ROMERO.

Fuente: Diamond and Related Materials (DRM), en proceso.

● 3.- Characterization of potassium doped carbon nanotubes: experiment and *ab initio* calculations

Autores: A. G. Garcia, S. López-Moreno, L.M. Hoyos Palacio, J. F. Perez Robles, J. González Hernández³, A. Muñoz, and A. H. Romero.

REFERENCIAS

- [1] Oberlin A, Endo M, Koyama T. 1976. *J. Cryst Growth* 32:335-49.
- [2] Iijima S, 1991, *Nature* 354:56–58.
- [3] Iijima S, Ichihashi T, 1993, *Nature* 363:603–605.
- [4] Lambin PH, Meunier V, Henrard L, Lucas AA, 2000. *Carbon* 38:1713-1721.
- [5] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Physical Properties of Carbon Nanotubes, 1998, Imperial College Press, p. 37.
- [6] Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, and Beyers R, 1993, *Nature* 363:605–607.
- [7] Thostenson E, et al., 2001, *Compos. Sci. Technol.*, 61:1899-1912.
- [8] Maruyama S, Murakami Y, et. al., 2004, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 4: 360-367.
- [9] Dupuis L, 2005, *Prog. Mater. Sci*, 50:929.
- [10] Chen J, et al., 2006, *Mater. Chem. Phys.*, 95:5.
- [11] Kakihana MJ, 1996, *Sol-Gel Sci. Technol.* 6:7-55.
- [12] Jinzhang G *et al.* 2003, *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 10:54.
- [13] Alain C, Pajonk GM, 2002, *Chem. Rev.*, 102:4243-65.
- [14] Licari JJ, 2003, *Coating materials for electronic applications*. New York, Nova Publications.
- [15] Dislich H, 1998, *Noves Publications*, 51.
- [16] Greenwood NN, Earnshaw A, 1998, Chemistry of the elements 2da ed. B. Heinemann. pp. 1144-53.
- [17] Singh C, Shaffer M, 2002, *Physica B*, 323:339-340.
- [18] Issi JP, Langer L, Heremans J, Olk CH, 1995, *Carbon*, 33 :941-948.
- [19] Tang ZK et al., 2001, *Science*, 292 :2462.
- [20] Kasumov AY, et al., 1999, *Science*, 284 :1508.
- [21] Berber S, Young-Kyun K, Tománek D., 2000, *Phys. Rev. Lett.*, 84:4613.
- [22] Forró L, Salvétat JP, Bonard JM, Basca R, Thomson NH, Garaj S, et al. *Sci. Appl. Nanot.*, pp. 297.
- [23] Burghard L, 2005, *Surface Science Reports*, Vol. 58:1-109.

- [24] <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotubo>
- [25] Terrones M. et al., 2004, *Materials Today*, 30:45.
- [26] Zhao Q, Nardelli MB, Lu W, Bernholc J, 2005, *Nano Lett.*, 5:847.
- [27] Wang R, Zhang D, Sun W, Han Z, Liu C. J. 2007. *Mol. Struct. THEOCHEM.*, 806:93-97.
- [28] Nakano H, Ohta H, Yokoe A, Doi K, Tachibana A. 2006. *J. Power Sources*. 163:125-134.
- [29] Sternschulte H, Tronke K, Sauer R, Koizumi S. 1999. *Phys. Rev. B*. 59:12924-12926.
- [30] Jourdain V, Stephan O, Castignolles M, Loiseau A, Bernier P. 2004. *Adv. Mater.* 16 :447-453.
- [31] Jourdain V, Paillet M, Almairac R, Loiseau A, Bernier P. 2005. *J. Phys. Chem. B*. 109 :1380-1386.
- [32] Cruz-Silva E, Cullen DA, Gu L, Romo-Herrera JM, Muñoz-Sandoval E, López-Urias F, Sumpter BG, Meunier V, Charlier JC, Smith DJ, Terrones H, Terrones M., 2008, *ACS nano*, 2 :441-448.
- [33] Miyake T, Saito S. 2002. *Phys. Rev. B*. 323 :219-221.
- [34] Chen P, Liu X, Lin J, Tan KL. 1999. *Sci*. 285 :91-93.
- [35] Radosavljevic M, Appenzeller J, Avouris Ph, Knoch J. 2004. *Appl. Phys. Lett.* 84 :3693-3695.
- [36] Takenobu T, Takano T, Shiraishi, Murakami Y, Ata M, Kataura H, Achiba Y, Iwasa Y. 2003. *Nature*. 2 :683-688.
- [37] Kreupl F, Graham AP, Liebau M, Duesberg GS, Seidel R, Unger E. Infineon Technologies AG, Corporate Research, Munich, Germany.
- [38] Avouris Ph, Hertel T, Martel R, Schmidt T, Shea HR, Walkup RE., 1999, *Applied Surface Science*, 141:201-109.
- [39] Esfarjani K, Farajian AA, Hashi Y, Kawazoe Y. 1999. *Appl. Phys. Lett.* 74:79.
- [40] Bethoux JM, Happy H, Member, IEEE, Dambrine G, Derycke V, Goffman M, Bourgoin JP.
- [41] Pesetski AA, Baumgardner JE, Folk E, Przybysz JX, Adam JD, Zhang H. 2006, *Appl. Phys. Lett.* 88:113103.

- [42] Keshavarzi A, Raychowdhury A, Kurtin J, Kaushik R, Vivek DE, 2006, *I.E.E.E. transactions on electron devices*, 53:2718-2726.
- [43] Xia TS, Register LF, Banerjee SK, 2004, *Phys. Rev. B*, 70:1-8.
- [44] Andriotis AN, Menon N, 2006, *Appl. Phys. Lett.* 89:132116.
- [45] Yanagisawa H, Tanaka T, et al., 2004, *Phys. Rev. Lett.* 93, 17.
- [46] Kim JC, Yoo EH, 2005, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44: L454-L456. `
- [47] Freitag M, Martin Y, Misewich JA, Martel R, Avouris Ph., 2003, *Nano Letters*, 3:1067.
- [48] Hueso LE, Pruneda JM, Ferrari V, Burnell G, Valdes Herrera JP, Simon BD, Littlewood PB, Artacho E, Fert A, Mathur ND. 2007, *Nature*, 445:410.
- [49] Zutic I, Fabian J, das Sarma S, 2004, *Rev. Mod. Phys.* 76:323–410.
- [50] Cheung CL, Hafner JC, Lieber CM, 2000, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 97:3809–3813.
- [51] Hafner J, et al, 1999, *Nature* 398 :761.
- [52] Di ZC, Li YH, Luan ZK, Liang J. 2004, *Ads. Sci. Technol.* 22:467.
- [53] Zongwen L, Yihua G, Yoshio B, 2002, *Appl. Phys. Lett.* 81:4844.
- [54] Sinha N, Student Member IEEE, Yeow JTW, Member IEEE, 2005, *IEEE Transactions on nanobioscience*, 4:180.
- [55] Heben MJ, 1993, *Hydrogen Program Review*, 79-88.
- [56] Taberna PL, Chevalliera G, Simona P, Pléeb D, Aubertb T, 2006, *Materials Research Bulletin*, 41:478.
- [57] Baibarac M, Gómez-Romero P, 2006, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6:1-14.
- [58] Vito S, Aminur RGM, Guldi DM, Jux N, Campidelli S, Prato M, 2006, *Adv. Mater.* 18:2264.
- [59] Ekinici KM, Roukes ML, 2005, *Rev. Scient. Instr.* 76:61101.
- [60] Chen LH, Jin S, 2003, *Journal of Electronic Materials*, 32:1360.
- [61] ASM Metals Handbook, 1986, 9th Ed., Vol. 10, Materials Characterization, American Society for Metals (ASM International).
- [62] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. 2006, *Chem. Rev.*, 106:1105-1136.
- [63] Vidano RP, Fishbach DB, Willis LJ, Loehr TM. 1981, *Solid State Commun*, 39:341.
- [64] Mernagh TP, Cooney RP, Johnson RA. 1984, *Carbon*, 22:39.

- [65] Ramsteiner M, Wagner J. 1987, *Appl. Phys. Lett.*, 51: 1355.
- [66] Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL, 1990, *Chem. Mater.*, 2:557.
- [67] Baranov AV, Bekhterev AN, Bobovich YS, Petrov VI. 1987, *Opt. Spectrosc. USSR*, 62:612.
- [68] Pocsik I, Hundhausen M, Koos M, Ley L. 1998, *J. non-cryst. Solids*, 227-230B:1083.
- [69] Marcus B, Fayette L, Mermoux M, Abello L, Lucazeau G. 1994, *J. Appl. Phys.*, 76:3463.
- [70] A.G. Souza Filho, A. Jorio, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, M.S. Dresselhaus. 2003, *Nanotechnology*, 14: 1130-1139.
- [71] Dresselhaus MS, Ecklund PC, 2000, *Adv. Phys.*, 49:705-814.
- [72] Liu M, Cowley JM, 1994, *Ultramicroscopy*, 53:33.
- [73] Chao X, Ando Y, Qin LC, Kataura H, Maniwa Y, Saito R, 2002, *Chem. Phys. Lett.*, 361:169-174.
- [74] Jorio A et al., 2002, *Phys.Rev.B*, 65:155412.
- [75] Kataura H, Kumazawa Y, Maniwa Y, Umezue I, Suzuki S, Ohtsuka Y, Achiba Y, 1999, *Synth. Met.* **103**:2555.
- [76] Alvarez L, Righi A, Guillard T, Rols S, Anglaret E, Laplaze D, Sauvajol JL, 2000, *Chem. Phys. Lett.* **316**:186.
- [77] Brown SDM, Jorio A, Corio P, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Saito R, Kneipp K, 2001, *Phys. Rev. B* **63**:155414.
- [78] Hohenberg P and Kohn W, 1964, *Phys. Rev. B*, 136:864.
- [79] Kohn W and Sham LJ, 1965, *Phys. Rev. A*, 140:1133.
- [80] Martin RM, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge, University Press (1989).
- [81] Paolo Giannozzi's Notes on pseudopotential generation.
<http://homepage.sns.it/giannozzi/Atom/doc.pdf>
- [82] Kresse G and Furthmuller J, 1996, *Comp. Mat. Sci.* 6:15.
- [83] Capelle K, 2006, *Brazilian Journal of Physics* 36:1318.
- [84] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, 1996, *Phys. Rev. Lett.* 77:3865.
- [85] Wang Y., Perdew J. P., (1991) *Phys. Rev. B*, **44** (13):298.

- [86] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, 1976, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing.
- [87] Charles Kittel, 1996, *Introduction to Solid State Physics-7th edition*, JohnWiley & Sons, Inc.
- [88] Car R, Parrinello M, 1985, *Phys. Rev. Lett.* 55(22):2471.
- [89] Berghold G, Christopher JM, Romero AH, Hutter J, Parrinello M, 2000, *Phys. Rev. B*, 61(15):10040. A Seyi
- [90] Kresse G, Hafner J, 1993, *Phys. Rev. B*, 47:558.
- [91] Kresse G, Hafner J, 1993, *Phys. Rev. B*, 48:13115.
- [92] Kresse G, Hafner J, 1994, *Phys. Rev. B*, 49:14251.
- [93] Kresse G, Furthmuller J, 1996, *Phys. Rev. B*, 54:11169.
- [94] Johnson DD, 1988, *Phys. Rev. B*, 38:12087.
- [95] Pulay P, 1980, *Chem. Phys. Lett.*, 73:393.
- [96] Methfessel M, Paxton AT, 1989, *Phys. Rev. B.*, 54:11169.
- [97] CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2006, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart (1997-2001).
- [98] Troullier N, Martins JL., 1991, *Phys. Rev. B.* 43:3.
- [99] Becke AD., 1988, *Phys. Rev. A.* 38(6):3098-3100.
- [100] Lee C, Yang W, Parr RG., 1988, *Phys. Rev. B.* 37(2):785-789.
- [101] Billeter SR, et. al., 2003, *Computational Materials Science*, 27:437-445.
- [102] Romero AH, Sebastiani D, Ramírez R, Kivi M., 2002, *Chem. Phys. Lett.* 366 :134-140.
- [103] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Saito R, Jorio A., 2005, *Phys. Rep.* 409:47-99.
- [104] Yanagisawa H, Tanaka T, et al., 2004, *Phys. Rev. Lett.* 93 :17.
- [105] Harrison WA, *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. San Francisco: Freeman, 1980:90.
- [106] Becke AD, Edgecombe KE., 1990, *J. Chem. Phys.* 92:5397-5403.
- [107] Rossi M, Fazzio A, da Silva AJR., 2007, *Cond-Mat*, 0701602.
- [108] B. P. E., 1994, *Phys. Rev. B*, 50:17953.
- [109] Kresse G and Joubert D, 1999, *Phys. Rev. B*, 59:1758.

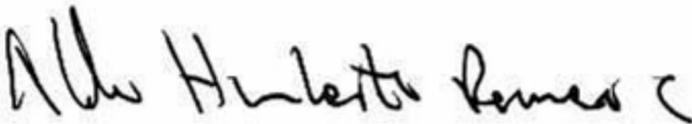
- [110] Monkhorst HJ and Pack JD, 1976, *Phys. Rev. B*, 13:5188.
- [111] CRC Handbook of Chemistry and Physics, edición 80va edición (Junio 1999)
- [112] Wierzejewska M, Saldyka M, 2006, *J. Mol. Struct.* **786**:33-38.
- [113] Terrones M, Ajayan PM, Banhart F, Blase X, Carroll DL, Charlier JC, Czerw R, Foley B, Grobert N, Kamalakaran R, Kohler-Redlich P, Ruhle M, Seeger T, Terrones H, 2002, *Appl. Phys. A*. **74**:355-361.
- [114] Biel B, Garcia-Vidal FJ, Rubio A, Flores F, 2005, *Phys. Rev. Lett.* **95**:266801.
- [115] Triozon F, Roche S, Rubio A, Mayou D, 2004, *Phys. Rev. B* **69**:R121413.
- [116] Charlier JC, Blase Z, Roche S, 2007, *Rev. Mod. Phys.* **79**.
- [117] Lide DR, editor in chief, 2008, *CRC Handbook of chemistry and physics: Bond Lengths and Angles in Gas-Phase Molecules*, 88va edición, pp. 9-19 a 9-45.
- [118] Romo-Herrera JM et. Al., 2007, *Nanoletters*, **7**(3):570-576.
- [119] Baker RTK, Harris PS, Thomas RB, Waite RJ, 1973, *J. Catal.*, **30**:86.
- [120] Rodriguez NM, 1993, *J. Mat. Res.* **8**:3233.
- [121] Baker RTK, 1989, *Carbon*, **27**:315.
- [122] Amelinckx S, Zhang XB, Bernaerts D, Zhang XF, Ivanov V, Nagy JB, 1994, *Science*, **265**:635.
- [123] Kim MS, Rodriguez NM, Baker RTK, 1991, *J. Catal.* **131**:60.
- [124] Garcia Cerda LA, Montemayor SM, 2005, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **294**(2):e43-e46.
- [125] Huang Z. P., Wang D. Z., Wen J. G., Sennett M., Gibson H., Ren Z. F., 2002, *Appl. Phys. A*. **74**:387-391.
- [126] Cullity BD, 1978, *Elements of X-ray diffraction*, Ed. Addison Wesley, USA.
- [127] Perez Robles JF, 1998, Tesis doctoral "*Producción de recubrimientos de SiO₂ por el proceso sol-gel y su caracterización óptica y estructural*", p. 82.
- [128] Dean JA, 1989, *Manual de Química*, 13va edición, McGraw Hill, 2:4-19.
- [129] Li Y, Zhang XB, Tao XY, Xu JM, Huang WZ, Luo JH, Luo ZQ, 2005, *Carbon*, **43**:295-301.

- [130] Terrones H, Hayashi T, Muñoz Navia N, Terrones M, Kim YA, Grobert N, Kamalakaran R, Dorantes Dávila J, Escudero R, Dresselhaus MS, Endo M, 2001, *Chem. Phys. Lett.*, 343:241-250.
- [131] Charlier JC, Rignanese GM, 2001, *Phys. Rev. Lett.*, 86:5970-5973.
- [132] Dresselhaus MS, Eklund PC, 2000, *Adv. Phys.* 49(6):705-814.
- [133] Sumpter BG, Huang J, Meunier V, Romo Herrera JM, Cruz Silva E, Terrones H, Terrones M., 2008, *International Journal of Quantum Chemistry*, 109:97-118.
- [134] Laszlo I, Rassat A, 2003, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 43:519-524.
- [135] Zhang M, et al., 2000, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39:L1242.
- [136] Moon J, An K, Lee Y, Park Y, Bae D, Park G, 2001, *J. Phys. Chem. B*, 105:5677-5681.
- [137] Pang L, Saxby J, Chatfield S, 1993, *The Journal of Physical Chemistry*, 97:6491-6492.
- [138] Kitiyanan B, Alvarez WE, Harwell JH, Resasco DE, 2000, *Chem. Phys. Lett.*, 317:497-503.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. ALEJANDRA GARCÍA GARCÍA TITULADA: "OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN TEÓRICA Y EXPERIMENTAL DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON DIFERENTES ELEMENTOS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS QUINCE DÍAS DEL MES DE FEBRERO DEL AÑO DOS MIL DIEZ.



Dr. Juan Francisco Pérez Robles



Dr. Aldo Humberto Romero Castro



Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval



Dr. Jesús González Hernández



Dr. Roberto Escudero Derat



Dr. Luis Alfonso García Cerda

