PRODUCCIÓN Y SIMULACION DE NANOTUBOS DE CARBONO CRECIDOS POR LA TÉCNICA DEPOSICION QUIMICA DE VAPORES OPTIMIZADA POR PLASMA PE CVD

Gonzalo Iván Alzate López

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad Nacional de Colombia

Sede Manizales

PRODUCCIÓN Y SIMULACION DE NANOTUBOS DE CARBONO CRECIDOS POR LA TÉCNICA DEPOSICION QUIMICA DE VAPORES OPTIMIZADA POR PLASMA PE CVD

Gonzalo Iván Alzate López

Tesis como requisito parcial para optar al Título de:

Magíster en Física

Director: Msc. Pedro José Arango Arango

Línea de Investigación:

Línea de Investigación en nanotecnología

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Física del Plasma

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física y Química

Manizales, Colombia

2010

Agradecimientos

A la dirección de investigaciones de la sede Manizales DIMA por su aporte para la finalización del presente trabajo mediante la convocatoria de apoyo a tesis de posgrado 2010, así como a todos los miembros de grupo de trabajo académico del laboratorio de Física del Plasma.

Profesora Elisabeth Restrepo Parra por su acompañamiento en la redacción de ponencias y artículos relacionados con el presente trabajo.

Ingenieros Físicos Daniel Henao y Jorge Eduardo Cardona por su colaboración en el montaje del equipo durante la realización de su trabajo de grado de pregrado. A la estudiante Juanita Londoño Navarro por su colaboración en los manuales de procedimiento relacionados con el equipo.

Al profesor Fabián Jurado e ingeniero Jhon Eder Sánchez por la obtención del espectro Raman.

Docentes y directivos de Sistemas Educativos Personalizados SEP, por su colaboración durante el desarrollo de las actividades relativas a la Tesis.

A mi familia y amigos, por su permanente acompañamiento, paciencia e interés en mi desarrollo personal.

RESUMEN:

Se realizó la producción de Nanotubos de Carbono (NTC) por la técnica Deposición Química de Vapores (CVD) y su simulación utilizando la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT), con el fin de estudiar estas estructuras en su nivel fundamental, dadas las amplias e importantes aplicaciones de los mismos en múltiples sectores de la salud, la industria, el medio ambiente, ciencia básica etc, las cuales han llevado a reconocerlos como el nanomaterial quintaesencia desde su descubrimiento. El estudio realizado permite establecer las áreas de estudio para las cuales los Nanotubos producidos pueden tener mayores proyecciones de interés científico e innovador. Se establecieron las condiciones físicas de presión y temperatura del sustrato, adecuadas para el crecimiento de NTC por la técnica CVD y PECVD en el reactor diseñado así como se obtuvo la caracterización de propiedades estructurales, morfológicas y composición química de los Nanotubos obtenidos. Complementariamente, fueron simulados los cambios en la energía total, espectros vibracionales, distribución de carga, orbitales moleculares y densidad total de electrones, sufridos por los NTC de Pared simple en un tipo de nanotubo armchair y otro tipo zigzag mediante simulaciones basadas en DFT. Se estudió igualmente el cambio en estas propiedades al dopar dichos nanotubos con átomos de Nitrógeno. Como producto de la descarga CVD se obtuvieron nanotubos de carbono de Pared simple de alrededor de 1 nm de diámetro. Las simulaciones han permitido comparar el comportamiento de los orbitales moleculares de NTC de pared simple con quilaridad armchair y zigzag, cuando en su estructura se sustituyen átomos de

carbono por átomos de nitrógeno, encontrando cambios significativos en la energía y ubicación de sus orbitales moleculares. La energía total presenta una relación lineal con el aumento de átomos de N en la pared. Para nanotubos con pequeñas cantidades de nitrógeno, los orbitales tipo HOMO se encuentran principalmente alrededor del átomo de nitrógeno, efecto que se pierde conforme el número de átomos de nitrógeno aumenta. Los espectros vibracionales simulados y los experimentales coinciden en las bandas Raman características, observándose la aparición de nuevas bandas en el espectro simulado cuando hay presencia de átomos de N, las cuales han sido reportadas experimentalmente en la literatura. El sistema CVD y PECVD implementado, permite la producción de NTC, cuyo espectro Raman coincide por los reportados por otros autores, y con los simulados mediante DFT. La introducción de átomos de N en la estructura del NTC modifica sustancialmente sus propiedades electrónicas.

Palabras Clave: Nanotubos de Carbono, CVD, PECVD, DFT.

Abstract

Carbon Nanotubes (CNT) were growth using Chemical Vapor Deposition technique (CVD) and were also simulated using Density of Functional Theory (DFT). These structures were studied at its fundamental level, because of its important and widely used applications in fields like health, industry, environment, science among others. Carbon nanotubes have been recognized as the "quintessence" nanomaterial since they were discovered. The developed study allows to find the areas where produced structures could have highest scientific and innovation projections. Pressure and substrate temperature physical conditions for an adequate growth of CNTs were established, using the CVD and PECVD technique in the designed reactor. For the obtained nanotubes the structural, morphological, and chemical composition properties were characterized. Complimentary, Total energy, Vibrational spectra, charge distribution, molecular orbital and electron total density, were simulated for Single Walled CNTs (SWCNTs) in both armchair and zig-zag chilarities using DFT simulations. Changes in these properties were studied when the tubes were doped with nitrogen atoms. 1 nm in diameter Single Walled Carbon Nanotubes were obtained as CVD discharge product. Zig zag and armchair SWCNTs Molecular Orbital simulations, allowed to compare pure CNTs with Nitrogen doped ones. Meaningful changes in energy and molecular orbital arrange were found. Total energy shows a linear relation with the N atoms quantity in the wall. For CNTs with little nitrogen content, Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) surrounds the N atom, but that effect vanishes while N atoms quantity rises. Simulated and experimental Vibrational spectra match in the featured Raman bands. When N atoms are in the wall, new bands appear in the simulated spectra as was reported in the bibliography for experimental CNTs. CVD and PECVD mounted system, allow the CNTs production, matching with the raman spectra reported by other investigators, as with the DFT simulated ones. N atoms insertion highly modifies its electronic properties.

Keywords: Carbon Nanotubes, CVD, PECVD, DFT.

Contenido

Agradecimientos 3
RESUMEN: 4
Introducción: 12
1. Fundamentación Teórica: 15
1.1. Deposición Química de Vapores CVD: 15
1.1.1. Deposición Química de Vapores: 15
1.1.2. Ventajas y desventajas de la CVD: 16
1.1.3. Principios del proceso y mecanismo de deposición: 17
1.1.4. Relaciones entre proceso, micro estructuras y propiedades en CVD: 18
1.1.5. Crecimiento de Nanotubos de Carbono por CVD Optimizado por Plasma: 20
1.2. Espectroscopía Raman: 27
1.2.1. Estructura electrónica: 28
1.2.2. Clasificación de los procesos de dispersión Raman: 30
1.2.3. Línea Breit–Wigner–Fano: 32
1.2.4. Simetría de las funciones de onda de electrón y fonón: 33
1.3. Teoría de Funcionales de Densidad: 33
1.3.1. Método Teórico: 33
1.3.1.1. El Tratamiento de Orbitales Moleculares (OM) Campo Auto-consistente (SCF) de Moléculas Poliatómicas: 39

1.3.1.2. Función de Base: 39
Algoritmo: 42
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL 44
2.1. Crecimientos de nanotubos de Carbono mediante la técnica CVD (Chemical Vapour Deposition): 44
2.1.1.1. Variables de Trabajo 44
2.2. Simulación de Nanotubos de Carbono: 54
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS 55
3.1. Producción de nanotubos de Carbono: 55
3.1.1. Análisis Micro Raman: 55
3.1.2. Espectroscopía Infraroja por Transformada de Fourier FTIR: 66
3.2. Simulación de Nanotubos de Carbono de Pared simple: 68
. 69
4. Conclusiones: 98
Bibliografía 101
5. ANEXOS: 108
5.1. PROCEDIMIENTO: Producción de películas de carbono mediante CVD 108
5.2. PROCEDIMIENTO: Producción de películas de carbono mediante PECVD 117
5.3. Manual del Equipo para producir películas por CVD 126

Lista de Figuras

Figura 1. *Diagrama de Relaciones del Proceso de CVD* 19
Figura 2. *Mecanismo de Alineamiento Propuesto por Merkulov* [3] 23
figura 3 Singularidades de Van Hove para nanotubos de carbono [21]. 28
figura 4 Sistema PVD por arco pulsado utilizando la descarga de un banco de capacitors[37]. 45
figura 5 Formación de Clústers del recubrimiento 47
figura 6 Formación de clústers del recubrimiento 47
figura 7. Distribución de Si. 48
figura 8 Distribución de Cu. 48
figura 9 Distribución de C. 49
figura 10. Distribución de O. 49
figura 11 Esquema general del sistema PE CVD implementado 50
figura 12 Circuito Fuente Filamento de W. 51
figura 13. Descarga Glow a 400 V figura 14. Descarga Glow a 470 V 53
figura 15. Espectro Raman Muestra NTC 009 figura 16. Espectro Raman Muestra NTC 011 56
figura 17. Banda RBM Muestra NTC 009, con aproximación Lorentziana. 57
figura 18 Banda RBM Muestra NTC 009, con aproximación Lorentziana. 58
figura 19. Bandas D, BWF y G para NTC 009 62
figura 20. Bandas D, BWF y G para NTC 011 63
figura 21. Espectro FTIR a)NTC 009. b) espectro tomado de la referencia [41] 67
figura 22 población de cargas de Mulliken para el Nanotubo de Pared simple zig zag (9,0) 69

figura 23 *orbitales moleculares de la configuración tipo Zig-Zag* 70
figura 24 *orientación del enlace a lo largo del eje del nanotubo (CCa) y orientación relativa a lo largo de la circunferencia (CCc) para el SWCNT tipo Zig-Zag.* 70
figura 25 Densidad total de electrones para el SWCNT tipo Zig-zag 71
figura 26 *Espectro vibracional teórico obtenido para el SWCNT tipo Zig-Zag.* 72
figura 27 S*e muestra la población de cargas de Mulliken para el SWCNT tipo armchair* ..73
figura 28 *orbitales moleculares para el SWCNT tipo Armchair* 74
figura 29 *orientación del enlace a lo largo del eje del nanotubo (CCa) y orientación relativa a lo largo de la circunferencia (CCc) para el SWCNT tipo armchair.* 74
figura 30 *Espectro vibracional teórico obtenido para el SWCNT tipo Armchair* 75
figura 31 Variación de la energía Total respecto al Número de átomos de N para NTCa $C_{40-y}N_y$. 77
figura 32 Variación de los orbitales de frontera para NTCa $C_{40-y}N_y$ 79
figura 33 Variación de los orbitales de frontera para NTCa $C_{50-y}N_y$ 80
figura 34 Se muestra la dirección R_L para la hoja de grafeno (nanotubo extendido) mencionada [46]. 81
figura 35 Variación de la energía Total respecto al Número de átomos de N para NTCz $C_{48-y}N_y$. 85
figura 36 Variación de los orbitales de frontera para NTCz $C_{48-y}N_y$ 86
figura 37 Espectro Raman del nanotubo armchair $C_{39}N$ 90
figura 38 Espectro Raman del nanotubo zig zag $C_{47}N$. 90
figura 39 Variación de los orbitales de frontera para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con agua en el interior del tubo. 93
figura 40 Variación de potencial químico μ,dureza η, suavidad s, y electrofilicidad w para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con agua en el interior del tubo. 93
figura 41 variación de los orbitales de frontera, para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con etanol en el interior del tubo 95
figura 42 Variación, potencial químico μ,dureza η, suavidad s, y electrofilicidad w para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con etanol en el interior del tubo 95
figura 43 Energía de Unión Eb para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con etanol en su interior 96

Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades de varias características del espectro Raman del Grafito y Nanotubos de Carbono de pared simple [15]. 31
Tabla 2 Crecimiento del Catalizador por la técnica Arco Pulsado. 46
Tabla 3 Crecimiento del Catalizador por la técnica Arco Pulsado. 46
Tabla 4: Porcentajes de elementos en la muestra anterior 48
Tabla 5 . Variables en cada descarga realizada para la producción de Nanotubos de Carbono. 52
Tabla 6 Relación entre n,m y el diámetro del nanotubo de acuerdo 60
Tabla 7. Diámetro, Quilaridad y ángulo quiral de los nanotubos producidos. 61
Tabla 8. Tipo de Nanotubo de acuerdo al diámetro y $\omega^{+}_{G} - \omega^{-}_{G}$. 64
Tabla 9 Localización de HOMO, Densidad total de electrones y ESP para NTCa $C_{40-y}N_y$. 83
Tabla 10 Variación de la superficie ESP para el nanotubo $C_{39}N$. 84
Tabla 11 Localización de HOMO, Densidad total de electrones y ESP para NTCz $C_{48-y}N_y$. 88
Tabla 12 Valores de los orbitales de frontera, potencial químico μ, dureza η, suavidad s, y electrofilicidad w 92
Tabla 13 Energía de Unión Eb para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con agua en su interior. 94
Tabla 14 Valores de los orbitales de frontera, potencial químico μ, dureza η, suavidad s, y electrofilicidad w 94

Introducción:

Los nanotubos de carbono han permitido desarrollar amplias e importantes aplicaciones en múltiples sectores de la salud, la industria, el medio ambiente, ciencia básica etc. [1], estudiar estas estructuras desde su nivel fundamental ha sido una tarea que han desarrollado muchos grupos de investigación en el mundo, tanto desde su estudio teórico, como el desarrollo experimental e industrial. La multiplicidad y versatilidad de estas aplicaciones, han llevado a reconocerlos como el nanomaterial quintaesencia desde su descubrimiento [2]. Los métodos para la producción de nanotubos de carbono son variados, incluyendo la técnica de arco, vaporización láser, electrólisis y pirólisis de hidrocarburos. Cada una de las técnicas da a los nanotubos de carbono características diferentes. En el laboratorio de física del plasma de la universidad nacional de colombia sede Manizales, se ha tenido la experiencia de producir nanotubos de multipared por la técnica de arco, sin embargo en forma complementaria se han producido nanotubos de carbono de pared simple por la técnica CVD.

La utilización de la técnica CVD para la producción de Nanotubos de Carbono ha mostrado ser muy eficaz en la producción de Nanotubos orientados, anclados al sustrato, con densidades variadas determinadas por el catalizador[3], así como Nanotubos

dopados con elementos como N, B, Li [4][5], entre otros, los cuales han encontrado potenciales aplicaciones en sondas de microscopios AFM, o como elementos de circuitos electrónicos, sensores entre otras [6]. Esta técnica acoplada a un sistema de plasma DC, ha mostrado ser más efectiva, como lo muestran los estudios de Hash y Meyyappan [3] quienes han encontrado que los Nanotubos pueden ser alineados por la acción de un campo eléctrico y poseen mayores tasas de mezcla de los precursores de Carbono con los catalizadores requeridos para el crecimiento de NTCs [3][7].

Nanotubos De Carbono De pared simple han sido estudiados recientemente por Sola como filtros para la determinación de contaminantes de hierro y cromo en alimentos y plantas obteniendo resultados más favorables que otras técnicas [8] , así como han sido utilizados en la remoción de contaminantes en el agua potable [9]. La predicción de éste y de otro tipo de comportamientos de los NTCs, relacionados con su estructura electrónica puede realizarse mediante métodos DFT principalmente en la obtención de la energía total del sistema, la cual puede usarse para hallar la energía de unión de un NTC con alguna otra molécula de interés [10], así como algunas propiedades químicas como el potencial químico, la dureza, la suavidad y la electrofilicidad a partir de la aproximación de orbitales de frontera [11][12]. De igual forma la obtención de espectros vibracionales a partir de simulaciones DFT facilita la comprensión de los obtenidos experimentalmente, al tener oportunidad de identificar las direcciones de vibración de los átomos y moléculas y sus intensidades relativas. De esta manera un espectro Raman permite identificar una

banda en la parte baja del espectro, correspondiente a la vibración en la dirección radial (RBM), así como otra banda debida a imperfecciones en la red de grafito (D) y otra adicional debido a la vibración tangencial de los átomos en el tubo (G) [13][14]. La banda RBM se ha utilizado para determinar el diámetro de los tubos producidos[13][15], mientras que la banda G y D permiten determinar el grado de cristalinidad de los tubos producidos [16][17], mientras que la aparición de nuevas bandas permite determinar la inclusión de átomos de nitrógeno en la red [18][19][20]. Por lo tanto, la espectroscopía Raman se ha convertido en una alternativa de caracterización de nanotubos de carbono, tanto estructural, como química y vibracional [14][15][21]. En el presente trabajo se presenta la implementación de un reactor que permite la producción de películas de carbono, en particular nanotubos de carbono, el cual puede trabajar tanto como Sistema de Deposición Química de Vapores (CVD), así como Deposición Química de Vapores Mejorada por Plasma (PECVD). El sistema produce nanotubos de carbono sin requerir de Vacíos altos. La mezcla de gases está previamente hecha en el tanque de gas por lo cual no requiere flujómetros para ajustar las proporciones de la mezcla. Cuenta con un filamento de Tungsteno de 1mm de diámetro que resiste un mayor número de horas de trabajo antes de fundirse o desintegrarse, en comparación con uno de menor diámetro. Los catalizadores utilizados son metales de transición recubiertos por la técnica PAPVD, siendo los más efectivos el TiAl y el TiZr.

1. Fundamentación Teórica:

1.1. Deposición Química de Vapores CVD:

1.1.1. Deposición Química de Vapores:

La Deposición química de Vapores o CVD por sus siglas en inglés, involucra las reacciones químicas de reactivos gaseosos sobre o cerca a la vecindad de la superficie calentada de un sustrato. Este método de deposición atomístico puede proporcionar materiales altamente puros con control estructural en escala atómica o nanométrica. Además, puede producirse materiales recubiertos de pared simple, multipared, compuestos, nanoestructurados y graduados funcionalmente con una dimensión bien controlada, y extraordinarias estructuras a bajas temperaturas de proceso. Además lo que caracteriza el CVD sobre otras técnicas de deposición, tal como la capacidad de deposición sin visual, ha dotado al recubrimiento de componentes de formas complejas de ingeniería y la fabricación de nano dispositivos, compuestos de Carbono-Carbono (C-C), compuestos con matriz cerámica y componentes que pueden exhibir cualquier forma (free standing shape components). La versatilidad de la CVD ha llevado a un rápido crecimiento y se ha convertido en uno de los principales métodos para la deposición de películas delgadas y recubrimientos para un amplio rango de aplicaciones , incluido semiconductores para microelectrónica, optoelectrónica, dispositivos de conversión de energía, dieléctricos para microelectrónica, materiales cerámicos refractarios usados para recubrimientos duros, protección contra la corrosión, oxidación, o como barreras de difusión; películas metálicas para microelectrónica y para recubrimientos protectores; producción de fibras y recubrimientos de fibras.

Definición:

La deposición química de vapores CVD involucra la disociación y/o reacciones químicas de reactivos gaseosos en un medio activado (calor, luz, plasma), seguido por la formación de un producto sólido estable. La deposición involucra reacciones de fase gaseosa homogéneas, las cuales ocurren en fase gaseosa, y/o reacciones químicas heterogéneas las cuales ocurren sobre o en la vecindad de una superficie calentada, conllevando a la formación de polvos, o películas respectivamente.

1.1.2. Ventajas y desventajas de la CVD:

Ventajas:

- La capacidad de producir materiales altamente densos y puros.
- Produce películas uniformes con buena reproducibilidad y adhesión, a tasas de deposición razonablemente elevadas.
- CVD es un proceso que puede usarse para recubrir uniformemente componentes con formas complejas y depositar películas con buena cobertura, lo cual lo diferencia de procesos de PVD.
- Tiene la habilidad de controlar la estructura cristalina, la morfología de la superficie y la orientación de los productos de CVD, controlando los parámetros del proceso.
- La tasa de deposición puede ser ajustada. Tasas de deposición baja, se favorecen para el crecimiento de películas delgadas epitaxiales para aplicaciones microelectrónicas. Sin embargo para la deposición de recubrimientos gruesos protectores, se prefiere una tasa de deposición elevada la cual puede ser mayor de decenas de micras por hora.
- La flexibilidad de usar un amplio rango de precursores químicos como haluros, hidratos, organometales, que permiten la deposición de un amplio espectro de materiales, incluso metales, carburos, nitruros, óxidos, sulfatos, materiales III-V y II-IV, Nanotubos entre otras.

Desventajas:

- Riesgos químicos y de seguridad, causados por el uso de gases precursores tóxicos, corrosivos, inflamables y/o explosivos.
- Dificultad para depositar materiales multicomponentes, con una estequiometria bien controlada, ya que precursores diferentes, tendrán tasas de vaporización diferentes.
- El uso de sistemas de vacío sofisticados, y otros accesorios, puede elevar los costos de fabricación.

1.1.3. Principios del proceso y mecanismo de deposición:

En general, el proceso de CVD incluye los siguientes pasos:

1.1.3.1. Generación de especies reactivas gaseosas.

1.1.3.2. Transporte de las especies gaseosas dentro de la cámara de reacción.

1.1.3.3. Los reactivos gaseosos se someten a reacciones de fase gaseosa formando especies intermedias.

1.1.3.4. Absorción de los reactantes gaseosos sobre el sustrato caliente, y la reacción heterogénea ocurre en la interface gas-sólido (es decir, es sustrato a elevada temperatura) la cual produce la deposición y las especies residuales.

1.1.3.5. El material depositado, será difundido a lo largo de la superficie caliente del sustrato, formando el centro de cristalización y el crecimiento de la película.

1.1.3.6. Los residuos gaseosos se remueven por difusión o convección.

1.1.3.7. Los precursores sin reaccionar, y los residuos, serán expulsados de la cámara de deposición.

1.1.4. Relaciones entre proceso, micro estructuras y propiedades en CVD:

El proceso de deposición y los parámetros del proceso afectan la nucleación y el crecimiento el cual influye en la micro estructura y por tanto en las propiedades del recubrimiento. La cinética de la nucleación y el crecimiento son influenciadas por la temperatura de la deposición y la supersaturación (concentración de las especies reactivas). La supersaturación es afectada por la presión total y parcial de las especies gaseosas activas en la cámara de reacción. El incremento de la temperatura incrementa la movilidad superficial de las especies absorbidas de la superficie del sustrato. En la Figura 1 se muestra un esquema representativo de las relaciones entre los parámetros del proceso, fenómenos de CVD y propiedades del recubrimiento.

Durante el proceso de CVD, las reacciones químicas pueden ocurrir en fase gaseosa o cerca de la superficie del sustrato. Las reacciones en la fase gaseosa conllevan a la nucleación homogénea del sólido desde la fase gaseosa. Este tipo de nucleación homogénea normalmente ocurre a temperaturas de deposición elevadas y supersaturación.

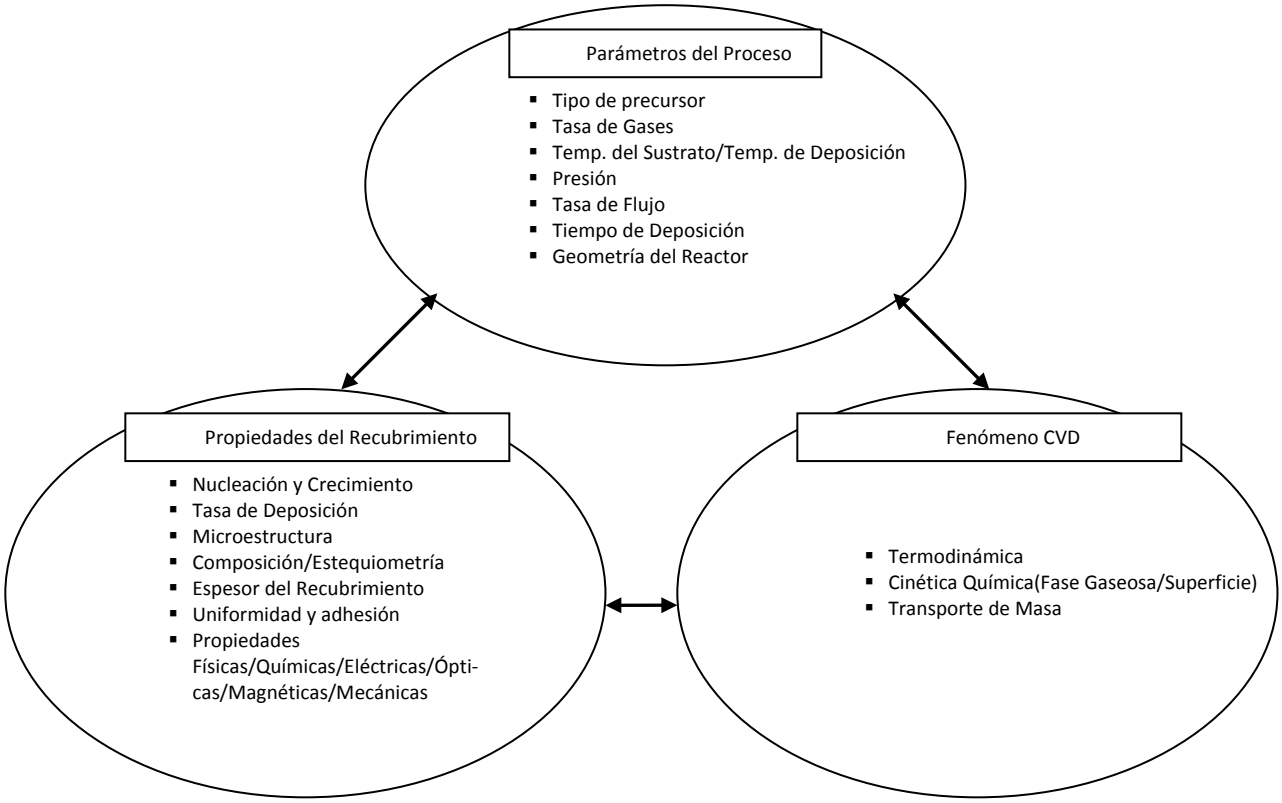


Figura 1. ***Diagrama de Relaciones del Proceso de CVD*** **[22]**

Esto resulta en la formación de productos de las reacciones sólidas y estables en la forma de polvos finos. Tal formación es muy útil para la producción de polvos ultrafinos pero no para la formación de un recubrimiento, ya que la presencia de una nucleación homogénea en conjunto con la reacción heterogénea podría influenciar la estructura del recubrimiento depositado. El polvo que se ha nucleado desde la fase gaseosa se depositará en la superficie del sustrato e interrumpe la nucleación y el crecimiento de la superficie, la cual puede conllevar a un recubrimiento polvoriento con estructura irregular y una pobre adhesión del recubrimiento. Las reacciones heterogéneas cerca a la superficie del sustrato, dan como resultado la adsorción de átomos/monómeros móviles en la superficie del sustrato, los cuales se difunden a los sitios preferenciales en la superficie del sustrato para formar embriones y núcleos estables. El crecimiento ocurrirá por la adición de monómeros adsorbidos a los sitios con menor energía libre

como dobleces y salientes para formar cristalitos. Un Cristal delgado es formado por coalescencia [22].

1.1.5. Crecimiento de Nanotubos de Carbono por CVD Optimizado por Plasma:

El crecimiento de Nanotubos en partículas catalizadoras, es similar al proceso de interacción gas-sólido tal como la deposición de películas delgadas en sustratos. El crecimiento procede de acuerdo con la siguiente secuencia de pasos y uno o más de estos pasos puede ser controlado, lo cual varía de paso en paso y requiere análisis experimental cuidadoso:

(i) Difusión de precursores a través de una capa de frontera delgada al sustrato.

(ii) Absorción de las especies en la superficie.

(iii) Reacciones en la superficie que conllevan al crecimiento de películas.

(iv) Desorción de las especies producidas.

(v) Difusión de especies a través de la capa frontera en grandes cantidades.

En plasmas de baja temperatura, el bombardeo de iones positivos de la superficie, puede proveer la energía requerida en el paso (iii) o ayudar a la desorción en el paso (iv). En procesos comunes de fabricación de circuitos integrados tal como la deposición de aluminio, nitruro de silicio, etc, estudios extensos se han realizado para identificar los pasos de control de tasa y entender los procesos de superficie, la literatura sobre diamante también ofrece numerosos estudios sobre esto. Desafortunadamente en el crecimiento de Nanotubos de Carbono, no se tienen investigaciones experimentales cuidadosas aún en este tema. Sin embargo, estudios iniciales en filamentos de Carbono en la década de los 70, discuten la secuencia del proceso descrito arriba. Un hidrocarburo como el metano, adsorbido en la superficie de la partícula catalítica descarga Carbono en descomposición el cual se disuelve y se difunde dentro de la partícula. Cuando se alcanza un estado de supersaturación el Carbono se precipita en una forma cristalina tubular. En esta unión son posibles dos escenarios. Si la adherencia de la partícula a la superficie, es fuerte,

entonces el Carbono se precipita desde la superficie superior de la partícula y el filamento continúa creciendo con la partícula anclada al sustrato. Esto es llamado el modelo de control base. En casos en donde la adherencia de la partícula a la superficie es débil, entonces la precipitación de Carbono ocurre en la superficie inferior de la partícula, y el filamento levanta la partícula mientras crece. En este caso, el final superior del filamento es decorado con la partícula catalizadora, y este escenario es oportunamente llamado el modelo del crecimiento en punta (tip growth model). Baker y sus colaboradores llegaron al mecanismo anteriormente nombrado para el crecimiento de filamentos de Carbono basado en tasas de crecimiento dependientes de la temperatura, energía de activación para varios pasos, y observaciones de microscopía electrónica. Se cree comúnmente en la comunidad de Nanotubos de Carbono que el mecanismo para el crecimiento de filamentos, se aplica también por extensión al crecimiento de sus primos de nano escala. La razón principal es la observación visual de partículas catalizadoras en los extremos superiores e inferiores como fue el caso con los estudios de los filamentos. Antes de entender la cinética de la superficie, es importante catalogar las especies que llegan a la superficie de la partícula catalizadora. Es casi inambiguo que en CVD térmico, los hidrocarburos (sin diluir) almacenados, se disocian catalíticamente en la superficie de la partícula. Se tiene cuidado en mantener la temperatura por debajo de la de pirólisis de fase gaseosa. Estudios de espectroscopía de masas y modelamiento, confirman que, no obstante el Carbono amorfo se deposita sobre, y alrededor de los Nanotubos de Carbono, debido a pirólisis mínima a la temperatura de crecimiento. En el caso de PECVD, se espera una elevada disociación en el plasma. Un análisis cero dimensional de un plasma de alta densidad muestra que una mezcla de metano/H_2 es completamente disociado. El análisis considera impacto electrónico, intercambio de carga, y reacciones neutras pero no reacciones en la superficie ya que estas son muy desconocidas. Las ecuaciones de balance de masa para neutros, iones y electrones, y las ecuaciones de balance energía electrónica y de gas se resuelven. De acuerdo al análisis en 3 Torr, cerca del 95% del metano que ingresa, se disocia. La disociación del metano se produce no solo debido al impacto electrónico pero también debido a la reacción de abstracción de hidrógeno ($CH_4 + H^+ \text{---> } CH_3 + H_2$). El hidrógeno atómico se genera por el impacto electrónico de H_2. El mayor constituyente del plasma es H_2 ya que varias reacciones generan H^+ y H_2, y la recombinación de hidrógeno atómico también regenera H_2 a presiones elevadas. En adición a varios radicales CH_x, C_2H_y, y C_3H_z , se genera un número de especies estables como C_2H_2 , C_2H_4 y C_3H_8[3]. Nótese que esos hidrocarburos estables se disocian a temperaturas más bajas en los metales de transición que en metano. Kanzow y Ding [23]sugieren que el crecimiento de Nanotubos de pared simple requiere, (i) temperaturas de 900ºC en el sistema, con el fin tener suficiente energía cinética para la pared, para doblar y formar un pequeño casco y (ii) También un suministro bajo de carbón en la superficie de la muestra puesto que las especies de H antes mencionadas juegan un papel fundamental en la transformación de las especies de hidrocarburos en la formación de Nanotubos de Carbono. Es por esto que el crecimiento de Nanotubos de Carbono de pared simple usando CVD térmico, es principalmente por almacenamiento de CO o CH_4 y a temperaturas de 900-1000ºC. Una producción abundante de hidrocarburos elevados en PECVD puede dificultar la producción de Nanotubos de Carbono de pared simple; De hecho, el menor número de paredes vistas hasta ahora usando PECVD es dos [24]. Los radicales activos, en abundancia razonable en el plasma, pueden conllevar a depósitos de Carbono amorfo. También el hidrógeno atómico ataca el Carbono amorfo mientras que los Nanotubos de Carbono son más estables.

La población de iones positivos consiste de iones H^+, C^+, CH^+_y, $C_2H^+_x$. Es bien sabido que un incremento en la potencia (incremento en voltaje de la descarga, densidad de corriente, frecuencia del microondas en deposición química de vapores por micro-ondas MWCVD) resulta en un incremento de la densidad electrónica. Esto puede producir incrementos de H^+ a través de la disociación por impacto electrónico de H_2. Un incremento en la densidad electrónica y el hidrógeno atómico puede conllevar a una mayor disociación de metano conforme aumenta la potencia, debido al impacto electrónico y abstracción de hidrógeno. Un incremento en la fracción de metano también contribuye a un incremento en la producción de C_2H_2, C_2H_4, C_3H_8 y más radicales.

Se ha mencionado que el crecimiento de Nanotubos de Carbono por PECVD es mas alineado verticalmente que las estructuras crecidas por CVD. La altura total de los Nanotubos crecidos se sumerge dentro del " **Plasma Sheat** [1] " donde existe un campo eléctrico grande en la dirección normal al sustrato. También con el crecimiento por PECVD de CNTs, el grado de orientación depende de la estructura. Mientras que los Nanotubos de Carbono de multiparedes crecen como torres, las nanofibras de Carbono de multipared, pueden ser crecidas como estructuras individuales sin soporte con mayor alineamiento. Un mayor bias en el sustrato ayuda a crecer estas nanofibras verticalmente; incidentalmente, las nanofibras de Carbono de multipared tienen las partículas en la parte superior. Cuando el voltaje bias es bajo, o en reactores de microondas sin voltaje bias, el resultado es casi siempre Nanotubos de Carbono de multipared; estos, siempre tienen partículas en la base. Combinando estas observaciones en la naturaleza del alineamiento y localización de las partículas, Merkulov y otros propusieron un mecanismo de alineamiento descrito en la Figura 2**.** La fuerza electrostática *F* crea un esfuerzo de tensión uniforme a través de la interface partícula/NTC completa, sin importar donde se localiza la partícula (punta o base). Mientras procede el crecimiento, NTCs pueden doblarse si hay fluctuaciones espaciales en la precipitación del Carbono; eso puede conllevar a esfuerzos no uniformes en la interface partícula/CNT. Cuando la partícula está en la parte superior, la fuerza electrostática *F* produce una fuerza comprensiva en la interface CNT/partícula donde una tasa de crecimiento mayor es

[1] **Plasma Sheath**: Volumen Alrededor del cátodo en una descarga gaseosa D.C. caracterizada por un Campo Eléctrico Fuerte y baja densidad de electrones.

observada. En el lado del nanotubo donde ocurre una menor tasa de crecimiento, un esfuerzo de tensión se aplica en la interface. Este comportamiento opuesto favorece la subsecuente precipitación del Carbono en la interface con esfuerzo de tensión (y tasa de crecimiento menor). El resultado neto es una realimentación estable que trabaja ecualizando la tasa de crecimiento en todas partes, y la orientación vertical se mantiene. Cuando la partícula catalizadora está en la base, el esfuerzo de la interface con la elevada tasa de crecimiento es de tensión; esto actúa a mas adelante incrementar la tasa de la misma locación, causando un ulterior doblamiento de la estructura. Esto es esencialmente, un sistema inestable de realimentación positiva. Aunque el argumento anterior por Merkulov y otros aparece creíble, se requiere más trabajo para explicar algunas de las observaciones. Por ejemplo, debe ser explicado por qué el crecimiento vertical con punta termina por producir nanofibras de Carbono de multiparedes y el crecimiento con base, produce Nanotubos [3].

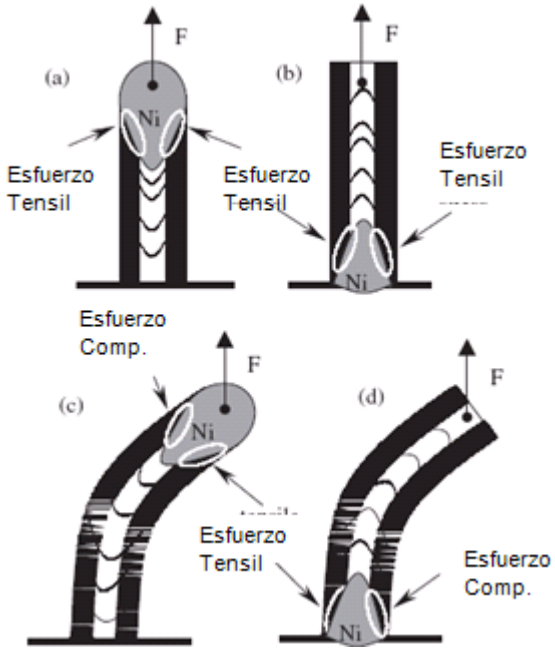


Figura 2. ***Mecanismo de Alineamiento Propuesto por Merkulov*** **[3]**

Ohta y colaboradores [25] han encontrado que un rápido crecimiento de fragmento de la pared puede tener lugar cuando hay suministro de átomos de carbono en los lugares vecinos al

fragmento de la pared. En este proceso de reacción, un suministro altamente denso de adición de átomos conlleva también al reordenamiento de estructuras existentes tipo sp^2 carbono-tapa, involucrando la aparición de pentágonos y heptágonos como defectos de larga duración y anillos con cuatro u ocho miembros de corta duración que aparecen durante la dinámica como estructuras intermediadoras que facilitan el crecimiento[25].

La concentración de átomos de C y N en partículas de metal catalizador fundidas, se cree, podría depender en los flujos de iones y radicales químicos incluidos Carbono y nitrógeno y sus energías. Después de la ocurrencia de la descarga glow, la velocidad media (V) de un ion es [7]:

$$V = \left\{ \frac{2qV_S}{M} \left[\frac{2\lambda}{pl} - \left(\frac{\lambda}{pl} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \qquad \text{Ec.1}$$

Donde q es la carga del ion, *Vs* es el bias negativo, M es la masa molecular, λ es el camino libre medio del ion, *p* es la presión, y *l* es el grosor de sheath del cátodo. La relación entre λ y *p* es $\lambda = cT/p$. Reemplazando lambda en la ecuación anterior [7],

$$V = \left\{ \frac{2qV_S}{M} \left[\frac{2cT}{p^2 l} - \left(\frac{cT}{p^2 l} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \qquad \text{Ec.2}$$

Para la descarga glow a bajas presiones, la relación entre el grosor del sheath catódico con la densidad de corriente *J* es [7]

$$l = \frac{c_1 V_S^{3/4}}{J^{1/2}} \qquad \text{Ec.3}$$

En la ecuación anterior c_1 es constante. En experimentos realizados por Wang, se confirma que el producto $p^2 l_0$ se incrementa al incrementarse la presión y [7]

$$2cT/p^2 l >> \left(cT/p^2 l\right)^2 \qquad \text{Ec.4}$$

.

Para estimar el cambio de la velocidad del ion con la presión, el término $(cT/p^2 l)^2$ no se tiene en cuenta en la ecuación (2) dado que es mucho menor que el término $2cT/p^2 l$.

Entonces, la ecuación (2) queda [7]:

$$V = \left(\frac{2qV_S}{M}\frac{2cT}{p^2 l}\right)^{1/2} \qquad \text{Ec.5}$$

Puesto que $J=nqV$ (n es la densidad iónica), los iones de mas alta velocidad se disuelven más rápidamente que los iones de baja velocidad porque el anterior, tiene energía elevada, es decir, que la producción de NTCs, es baja cuando la presión es muy alta. Este posiblemente es el resultado de la reducción de la velocidad de los radicales químicos descompuestos por los gases reactivos debido al frecuente impulso entre ellos a presiones altas [7].

1.1.5.1 Especies presentes en el proceso

Grujicic y colaboradores[26], han propuesto las siguientes reacciones de la superficie (S) del nanotubo y las reacciones finales que acompañan el crecimiento del nanotubo en la técnica de crecimiento por CVD:

Reacciones de adsorción desorción

R1 $S + H(G) \leftrightarrow H(S)$

R2 $S + CH_3(G) \leftrightarrow CH_3(S)$

Reacciones de abstracción de Hidrógeno

R3 $H(S) + H(G) \leftrightarrow H_2(G)$

R4 $CH_3(S) + H(G) \leftrightarrow CH_2(S,R) + H_2(G)$

R5 $CH_2(S,R) + H(G) \leftrightarrow CH(S,R_2) + H_2(G)$

R6 $CH(S,R_2) + H(G) \leftrightarrow C(S,R_3) + H_2(G)$

Reacciones de recombinación de radicales

R7 $CH_2(S,R) + H(G) \leftrightarrow CH_3(S)$

R8 $CH(S,R_2) + H(G) \leftrightarrow CH_2(S,R)$

R9 $C(S,R_3) + H(G) \leftrightarrow CH(S,R_2)$

Difusión de hidrógeno y carbono en la superficie del nanotubo

R10 $H(S_1) + S_2 \leftrightarrow s_1 + H(S_2)$

R11 $C(s_1) + S_2 \leftrightarrow S_1 + C(S_2)$

Nucleación de la pared exterior del nanotubo (En nanotubos de multipared)

R12 $n\,C(S) \leftrightarrow n\,C(NT)\ (n \geq 4)$

Crecimiento de la pared externa del nanotubo

R13 $C(S) + n\,C(NT) \leftrightarrow (n+1)C(NT)$

Adhesión del carbono al borde de la pared interna

R14 $C(S) + E \leftrightarrow S + C(E)$

R15 $C(S_{TM}) + E \leftrightarrow S_{TM} + C(E)$

Difusión de carbono en el borde del nanotubo

R16 $C(E_1) + E_2 \leftrightarrow E_1 + C(E_2)$

La partícula de metal de transición (TM) induce la transferencia de átomos de carbono en la superficie del nanotubo[26]

R17 $C(S_{TM}) + S \leftrightarrow S_{TM} + C(S)$

Hash y otros proponen mediante un método computacional las especies químicas que se presentan en el proceso de PECVD :

Para las reacciones exotérmicas ion-molécula el modelo incluye 21 especies neutras (H_2, H, CH_4, CH_3 , CH_2, CH, C_2H_4, C_2H_3, C_2H_2, C_2H, N_2, N, NH_3, NH_2 , NH, NNH, HCN, CN, HC_3N, H_2CN, H_2CNH), 7 especies cargadas (NH_3^+, NH_2^+ , $C_2H_2^+$, C_2H^+, H_2^+, H^+, e), y 200 reacciones. Como condición de frontera para la ecuación de energía del gas, se incorporó un balance de energía del cátodo para modelar el bombardeo iónico, radiación térmica y conducción del sólido y del gas para predecir la temperatura del cátodo. El modelo computacional incluye reacciones ion-molécula endotérmicas que no han sido investigadas previamente en simulaciones. La inclusión de estas reacciones requiere la adición del momentum del ion y las ecuaciones de energía para computar la energía directa y térmica de los iones. Las reacciones ion- molécula endotérmicas sólo pueden ocurrir en el sheath donde los iones tienen energías mayores que la barrera de reacción. Estudios de descargas a baja presión para aplicaciones de semiconductores, en las cuales los sheath son no colisionantes, niegan reacciones ion-molécula al incluir la exotérmicas. Sin embargo es importante considerar las colisiones puesto que en el procesamiento de nanotubos los sheats son colisionales debido a las altas presiones de operación (aprox. 10 mbar.) y las energías iónicas son significativas por los elevados voltajes bias aplicados de aprox. 500 V requeridos para el alineamiento [27].

1.2. Espectroscopía Raman:

Los nanotubos de carbono han probado ser un sistema único para el estudio de Espectros Raman en sistemas de una dimensión, y al mismo tiempo la Espectroscopía Raman ha mostrado ser una herramienta poderosa para la caracterización de nanotubos de carbono de pared simple. El confinamiento unidimensional de los estados de los electrones y los fonones, que resultan en las llamadas singularidades de Van Hove en la densidad de estados (DOS) del nanotubo [15]. Una característica típica de los nanomateriales de una dimensión es que su Densidad de Estados no es una función continua de la energía, si no que desciende gradualmente y luego aumenta en un

salto discontinuo. En contraste, los materiales de tres dimensiones, tienen Densidades de Estado continuas. Los picos claros encontrados en materiales de una dimensión se llaman singularidades de Van Hove [28].

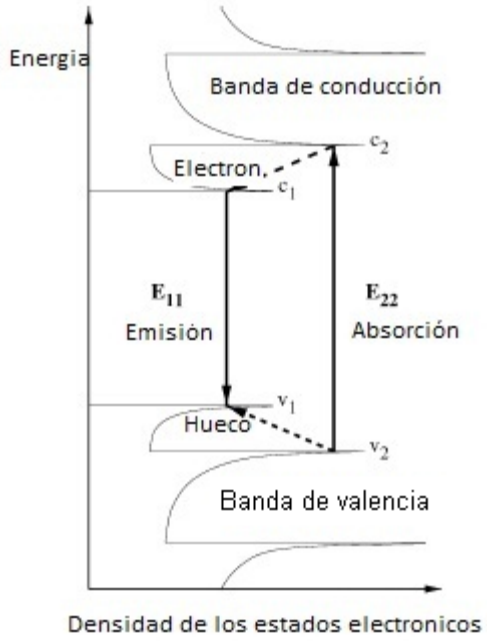


figura 3 Singularidades de Van Hove para nanotubos de carbono [21].

1.2.1. Estructura electrónica:

Inicialmente la estructura electrónica de un nanotubo de carbono puede obtenerse de su material afín, el grafito de dos dimensiones, pero en el caso de nanotubos de carbono de pared simple, el confinamiento cuántico de los estados electrónicos de una dimensión debe ser tenido en cuenta. Las bandas electrónicas son responsables de los fuertes enlaces covalentes en el plano, con las hojas de grafeno 2D, mientras que las bandas son responsables de una interacción débil de Van der Waals entre estas hojas de grafeno en el grafito tridimensional. En contraste con las bandas σ , las bandas π están cerca del nivel de Fermi, de tal manera que los electrones pueden

ser excitados de la banda de valencia σ a la de conducción π^*, ópticamente. Es de gran significancia que la tasa de absorción o emisión óptica en nanotubos está relacionada principalmente a los estados electrónicos en las singularidades de van Hove, simplificando el análisis de los experimentos ópticos.

Los fonones juegan un importante rol como portadores de la energía térmica en los procesos de conducción térmica y en las propiedades termodinámicas, tales como la capacidad calorífica, y como un importante proceso de Dispersión (scattering) para traer los electrones al equilibrio con la red en varios fenómenos de transporte electrónico, tales como conductividad eléctrica, fenómenos de magneto-transporte, y termoelectricidad. El espectro vibracional también determina la velocidad del sonido, propiedades elásticas de sólidos y sus propiedades mecánicas. En particular la velocidad del sonido puede ser determinada mediante el método de espectroscopía de Brillouin [29] , en la cual la difracción Bragg inelástica de fotones incidentes provenientes de fonones acústicos, medidos como corrimientos de frecuencia Δv, permite la obtención de la velocidad del sonido transversal c_t y longitudinal c_l [29]:

$$\Delta v_x = \pm \frac{n c_x}{\varphi \lambda_0} sen(\frac{\theta}{2}) \qquad \text{Ec. 6}$$

Donde *x = l o t*. El término λ_0 es la longitud de onda incidente, n es el índice de refracción, y θ es el ángulo del haz láser y una línea imaginaria normal a la mesa de soporte [29].

Los fonones, a través de su interacción con los electrones, también pueden mediar interacciones y emparejamiento entre electrones, llevando a la superconductividad. Estos tópicos son particularmente interesantes en sistemas de una dimensión, debido a las singularidades de van Hove que exhiben los sistemas de una dimensión. Estos fenómenos son aún más interesantes en nanotubos de carbono de pared simple que permiten estudiar en detalle estos efectos únicos de una dimensión, ya que un sistema de una dimensión dobla los niveles singulares de energía de las moléculas con el comportamiento casi continuo de sistemas de estado sólido a lo largo del eje del nanotubo. Junto a las singularidades de van Hove en el DOS fonónico, los nanotubos de carbono también exhiben otros aspectos inusuales con respecto a sus relaciones de dispersión de fonones, tales como cuatro ramas acústicas. En adición a los modos acústicos longitudinales y

transversales, hay dos modos acústicos de torsión para la rotación rígida alrededor del eje del tubo, la cual es importante para el transporte térmico y dispersión de portadores de carga. Es también importante para el acoplamiento de electrones a la red son los modos ópticos bajos en el centro de la zona de Brillouin (q=0). Estos modos incluyen uno esperado en ~ 17 cm^{-1} (el modo squash), uno esperado a ~ 118 cm^{-1} y uno esperado a ~ 165 cm^{-1} para un nanotubo de carbono de pared simple (10,10) (radial Breathing mode RBM) . De estos tres modos fonónicos de baja energía, sólo se ha estudiado experimentalmente el RBM, donde todos los átomos de carbono vibran en fase en la dirección radial [15].

1.2.2. Clasificación de los procesos de dispersión Raman:

El espectro Raman del grafito y de los nanotubos de carbono de pared simple, proporciona mucha información acerca de las propiedades excepcionales en una dimensión de los materiales de carbono, tales como su estructura fonónica y su estructura electrónica, así como información sobre las imperfecciones de la muestra (defectos). Dado que las propiedades mecánicas, elásticas y térmicas son también fuertemente influenciadas por los fonones, el espectro Raman proporciona información general sobre la estructura y propiedades de los nanotubos de carbono de pared simple [15].

La dispersión Raman se refiere a la dispersión inelástica de la luz.

Durante un evento de este tipo:

- Un electrón es excitado desde la banda de energía de Valencia a la banda de energía de conducción por la absorción de un fotón.
- El electrón excitado es dispersado por la emisión (o absorción) de fonones, y
- El electrón se relaja a la banda de valencia al emitir un fotón.

Generalmente observamos el espectro Raman para el fotón dispersado (luz) cuya energía es menor que la del fotón incidente, debido a la energía del fonón generado en la red. Al medir la

intensidad de la luz dispersada como función de la disminución de la frecuencia (pérdida de energía) de la misma, obtenemos una medida precisa de las frecuencias del fonón del material, la cual es la que se grafica en el espectro Raman .

La dispersión Raman puede ocurrir por la emisión de fonones o por la absorción de los mismos y estos dos procesos son llamados el proceso Stokes y el anti-Stokes, respectivamente [15]. Desde que la dispersión Raman se refiere a la dispersión inelástica de la luz, no sólo fonones, sino un excitación elemental (como magnón, plasmón, etc.) puede estar involucrada en un proceso de dispersión en el cual la excitación elemental satisface la conservación de la energía-momentum, en el proceso de dispersión. En el grafito de dos dimensiones (hoja de grafeno en la cual se tiene una lámina de un átomo de espesor cuya estructura es la del grafito), la llamada banda G alrededor de 1582 cm^{-1}es el único pico Raman de primer orden. Otro modo fonónico$\omega\neq0$, es el modo oTO (out of plane transverse optical phonon), el cual no es activo en Raman pero sí lo es en infrarojo. En nanotubos de carbono de pared simple el espectro de la banda G, el cual se desdobla en varias características alrededor de 1580 cm^{-1}, y la frecuencia del RBM son las características usualmente más fuertes en nanotubos de carbono de pared simple en el espectro Raman. La banda RBM es un modo fonónico único que aparece solo en nanotubos de carbono y su observación en el espectro Raman, proporciona evidencia directa de que la muestra contiene nanotubos de pared simple. La banda RBM es un modo fonónico de extensión de enlace fuera del plano para el cual todos los átomos de carbono se mueven coherentemente en la dirección radial, y cuya frecuencia RBM es aproximadamente entre 100 – 500 cm^{-1}.

Tabla 1. Propiedades de varias características del espectro Raman del Grafito y Nanotubos de Carbono de pared simple [15].

Nombre	Frecuencia ω (cm^{-1})	Notas
iTA	288	Dispersión intravalles
LA	453	Dispersión intravalles
RBM	$248/d_t$	Solo nanotubos. Vibración del radio.
IFM$^-$	750	Modo de combinación oTO–LA
oTO	860	IR-Modo activo grafito
IFM$^+$	960	Modo de combinación oTO+LA

D	1350	Modo LO o iTO, dispersión intervalle
LO	1450	Modo LO dispersión intervalle
BWF[f]	1550	Modo plasmónico
G	1582	Modo activo Raman del Grafito
M^{-}	1732	Sobretono del modo oTO
M^{+}	1755	Sobretono del modo oTO q=0
iTOLA	1950	Combinación de modos iTO y LA
G'	2700	Sobretono del modo D
2LO	2900	Sobretono del modo LO
2G	3180	Sobretono del modo G

Las ramas fonónicas están etiquetadas: out-of-plane; Transverse acoustic (oTA); in-plane transverse acoustic (iTA); longitudinal acoustic (LA); out-of-plane transverse optic (oTO); in-plane transverse optic (iTO); longitudinal optic (LO). intermediate frequency modes (IFM); Breit–Wigner–Fano (BWF)[15].

1.2.3. Línea Breit–Wigner–Fano:

La banda G de los compuestos con intercalación de grafito (GICs) y la G^{-} de grafito en el espectro Raman de nanotubos de pared simple, no tiene una línea simétrica y puede ser ajustada a la llamada línea Breit–Wigner–Fano (BWF) como sigue

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{\mathrm{BWF}})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{\mathrm{BWF}})/\Gamma]^2}\ , \qquad \text{Ec. 7}$$

Donde 1/q representa la asimetría de la forma (interacción), mientras ω_{BWF} , I_0 y Γ son parámetros de ajuste de la frecuencia central, la intensidad y el factor amplio, respectivamente [15].

1.2.4. Simetría de las funciones de onda de electrón y fonón:

Las eigenfunciones de electrones y fonones de un nanotubo de pared simple se caracterizan por su vector de onda de una dimensión (k para electrones y q para fonones) y por el índice de corte de línea μ el cual especifica sus simetrías. La simetría está relacionada con el número de nodos para sus funciones de onda alrededor de la dirección de la circunferencia. Los totalmente simétricos electrones y fonones A no tienen nodos (μ=0) mientras que las funciones de onda con armónicos mayores Eμ con μ≠0. están doblemente degeneradas y se comportan como sen(μθ) y cos(μθ). Por lo tanto las eigenfunciones Eμ tienen 2,4,6,... nodos, para μ=1,2,3..., respectivamente [15].

La absorción/emisión de luz paralela al eje del nanotubo, origina las singularidades de van hove en la densidad de estados conjunta (JDOS). Este tipo de transición cuenta para la mayoría de los espectros observados de nanotubos de pared simple indicando que la fuerte anisotropía de la absorción óptica y emisión de nanotubos de carbono de pared simple es análoga a la encontrada en una antena dipolar común [15].

1.3. Teoría de Funcionales de Densidad:

1.3.1. Método Teórico:

El problema de muchos cuerpos

El estado base de un sistema mecánico cuántico complicado, puede ser descrito por una simple ecuación: la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi \qquad \text{Ec.8.a}$$

Con solución temporal de la forma:

$$\Psi(t) = e^{-i\hbar t} \qquad \text{Ec.8.b.}$$

Para un sólido, el Hamiltoniano *H*, puede expresarse como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{j}^{nucl}\nabla^2\frac{R_j}{M_j} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i}^{elec}\nabla_{r_i}^2 - \sum_{i}^{elect}\sum_{j}^{nucl}\frac{e^2 Z_j}{|r_i - R_j|} + \sum_{j<i}^{elec}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{j<i}^{nucl}\frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \qquad \text{Ec.9}$$

Donde $\hbar$ es la constante de Planck, R_j es la coordenada nuclear del *j*'ésimo núcleo, r_j es la coordenada electrónica del *j*'ésimo electrón y M_j y m_e son las masas correspondientes. Z_j son las cargas nucleares. Ψ es la función de onda de muchos cuerpos, la cual es una función de todas las posiciones y coordenadas de spín en el sistema $\Psi = \Psi(r_1, r_2, ..., r_n, \chi_1, \chi_2, ..., \chi_n)$.

El significado de cada uno de los términos del lado derecho de la ecuación 9, se presenta en su orden:

El primer término

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{j}^{nucl}\nabla^2\frac{R_j}{M_j} \qquad \text{Ec.9.a}$$

se refiere a los operadores de la energía cinética para cada núcleo del sistema.

El segundo término

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i}^{elec}\nabla_{r_i}^2 \qquad \text{Ec.9.b}$$

se refiere a los operadores de la energía cinética para cada electrón en el sistema.

El tercero

$$-\sum_{i}^{elect}\sum_{j}^{nucl}\frac{e^2 Z_j}{|r_i - R_j|} \qquad \text{Ec.9.c}$$

a la energía potencial entre los electrones y los núcleos es decir, la atracción Coulómbica total entre electron y núcleo en el sistema.

El cuarto

$$\sum_{j<i}^{elec}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \qquad \text{Ec.9.d}$$

a la energía potencial derivada de la repulsion coulómbica electron-electrón.

El quinto y último que aparece en la ec. 9

$$\sum_{j<i}^{nucl}\frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \qquad \text{Ec.9.e}$$

Corresponde a la energía total derivada de la interacción coulómbica de repulsión núcleo-núcleo, también conocida como repulsión nuclear del sistema.

Desafortunadamente la ecuación de Schrodinger es difícil de resolver incluso para sistemas pequeños. Un sólido típico tiene un gran número de átomos y un método de fuerza bruta no es viable. Algunas aproximaciones son necesarias. Una aproximación importante es la de Born-oppenheimer, donde el movimiento del núcleo se separa de los grados de libertad electrónicos y se considera que los electrones se mueven en un campo externo estático generado por el núcleo. Hacer esto es razonable ya que la masa del núcleo es mucho mayor que la masa de los electrones, y su movimiento es mucho más lento [30].

La aproximación de Born-Oppenheimer aún nos conlleva a un difícil problema de muchos electrones. Un camino para aproximarse a la solución de tal problema, es la aproximación de Hartree-Fock (HF). La función de onda total está definida como un determinante de Slater de funciones de onda de un electrón que satisfacen el principio de exclusión de Pauli, por construcción. Como consecuencia directa de esta construcción un potencial de intercambio no local aparece, naturalmente. Aunque una gran deficiencia de HF es que cuando se aplica a gases de electrones libres, la densidad de estados (DOS) tiende a ser cero, en el nivel de Fermi. Esto tiene serias implicaciones cuando se aplica esta aproximación a metales, los cuales, por definición tienen DOS diferente de cero en el nivel de Fermi. El método de Hartree-Fock tiene en cuenta solo las configuraciones inferiores la cual es una de tantas, con energías comparables, y la mejor aproximación puede resultar de tener una combinación lineal. En tal aproximación, puede resultar donde los efectos más allá de la aproximación de Hartree-Fock (efectos de correlación) se incluyen al mejorar la función de onda de varias partículas, se conoce como interacción de configuración (CI). Esto conlleva, en principio, a las funciones de onda exactas desde donde se pueden calcular la mayoría de propiedades de interés. CI es por lo tanto más costosa computacionalmente que HF y por lo tanto no utilizable en sólidos[30].

La teoría de funcionales de densidad (DFT) toma una aproximación diferente al problema de muchos electrones. En lugar de tratar de calcular la función de onda del enésimo electrón, ésta sólo trata con la densidad de partículas $n(r)$ y la energía total E. La teoría de funcionales de densidad se basa en dos teoremas establecidos por Hohenberg y Kohn:

1. El estado base es un funcional único de $E(n)$ de la densidad electrónica (Principio variacional).
2. La verdadera densidad de estados base $n(r)$ minimiza este funcional de energía total $E(n)$,

El funcional de Energía puede escribirse en la forma siguiente:

$$E[n] = \int V_0(r)n(r)dr + \frac{1}{2}\iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}drdr' + T_s[n] + E_{xc}[n] \qquad \text{Ec.10}$$

Donde V_0 es el potencial externo, y $T_s(n)$ es la energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan entre sí. Todas las demás contribuciones a la energía están ahora contenidas en el último término, $E_{xc}(n)$, también llamada energía de correlación. Al aplicar el principio del variacional, bajo los criterios de la conservación de la carga, llegamos a las ecuaciones de Kohn-Sham :

$$(-\nabla^2 + V_{eff}(r))\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \qquad \text{Ec.11}$$

Donde

$$V_{eff} = V_0(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|}dr' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \qquad \text{Ec.12}$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham son formalmente exactas pero requieren el conocimiento de la derivada funcional de E_{xc}

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \qquad \text{Ec.13}$$

La energía de intercambio-correlación E_{xc} se define como la diferencia entre las contribuciones exactas y otras contribuciones que pueden ser evaluadas de forma exacta numéricamente. La energía de intercambio-correlación de los sistemas interactuantes puede expresarse exactamente en términos de una integral sobre la constante de acoplamiento

$$E_{xc} = \frac{1}{2}\int drn(r)\int dr' \frac{1}{|r-r'|} n_{xc}(r, r'-r) \qquad \text{Ec. 14}$$

Con

$$n_{xc}(r, r'-r) \equiv n(r')\int_0^1 d\lambda[g(r, r', \lambda) - 1] \qquad \text{Ec. 15}$$

La función $g(r, r', \lambda)$ es la función de correlación de pares del sistema con densidad *n(r)* y la interacción de Coulomb λV_{ee}. El hueco de intercambio-correlación n_{xc} describe el efecto de las repulsiones interelectrónicas. El hecho de que un electrón esté presente en el punto *r* reduce la probabilidad de encontrar uno en *r'*. La energía de correlación-intercambio puede entonces, ser vista como la energía resultante de una interacción entre un electrón y su hueco de intercambio-correlación. El potencial de correlación es desconocido para la mayoría de los sistemas, con muy pocas excepciones: para el gas de electrones homogéneo, el potencial de intercambio puede evaluarse por medio de simulaciones monte-Carlo produciendo, bruscamente, $V_{xc}=n^{1/3}$. Para todos los demás sistemas V_{xc} es aproximado[30] [31]y se resuelve de manera autoconsistente por medio de iteraciones.

El método funcional de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular, ρ, y calcula la energía electrónica molecular a partir de ρ[31].

1.3.1.1. *El Tratamiento de Orbitales Moleculares (OM) Campo Auto-consistente (SCF) de Moléculas Poliatómicas:*

El Hamiltoninano no relativista puramente electrónico para una molécula poliatómica es (en unidades atómicas) [31]

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{Ec. 16}$$

Si se desprecian las repulsiones inter-electrónicas, la función de onda de orden cero es el producto de funciones espaciales de un electrón (orbitales moleculares). Teniendo en cuenta el spín del electrón y el principio de Pauli, obtenemos una función de orden cero que es un producto antisimetrizado de espín-orbital producto de un OM espacial y una función de espín. La mejor función de variación posible que tiene forma de un producto asimetrizado de espín-orbitales es la función SCF Hartree-Fock (las mejoras más allá del escenario Hartree Fock, requieren algún método que permita la correlación electrónica). Los OM se expresan, usualmente, como combinaciones lineales de función de base, obteniendo los coeficientes mediante resolución de las ecuaciones de Roothaan. Si se usa una base suficientemente amplia, los OM son aproximaciones precisas a los OM de Hartree-Fock. Si se usa una base mínima, los OM son una aproximación tosca a los OM de Hartree-Fock, pero aun así se denominan orbitales moleculares SCF . El método OM de SCF se usa ampliamente en los cálculos de estructura electrónicas de moléculas poli atómicas [31].

1.3.1.2. *Función de Base:*

Los mayores métodos mecánico-cuánticos moleculares incluyendo los SCF, CI, teoría de perturbaciones, o clúster acoplados, comienza con el cálculo con la elección de funciones de base X_r que se usan para expresar los OM. El uso de una base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo.

Para las moléculas diatómicas, las funciones de base se toman habitualmente como orbitales atómicos, algunos centrados sobre un átomo y los restantes centrados sobre los otros átomos; cada OM se puede representar como una combinación lineal de uno o más orbitales de tipo Slater (STO).

Para acelerar la evaluación de las integrales moleculares, Boys, en 1950 propuso usar para los orbitales atómicos en la función CLOA, las funciones *tipo gaussianas* (GTF), en lugar de los STO. Una gaussiana cartesiana centrada en el átomo b se define como

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \qquad \text{Ec. 17}$$

Donde i, j y k son enteros no negativos, α es un exponencial orbital positivo, y x_b, y_b, y z_b son consideradas cartesianas con el origen en el núcleo b. La constante de normalización gaussiana cartesiana es [31]

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i!j!k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} \qquad \text{Ec. 18}$$

1.3.1.3 El Potencial Electrostático Molecular y las Cargas Atómicas:

El potencial electroestático molecular. El potencial eléctrico ϕ en el punto P del espacio, se define como el trabajo reversible por unidad de carga necesario para mover una carga test infinitesimal, Q_t, desde el infinito a P, y se escribe como $\phi_p = \omega_{\infty \to p} / Q_t$. La unidad SI de ϕ es el voltio (V), donde 1 V= 1J/C. Cuando hacemos un trabajo reversible, ω, sobre la carga test cambiamos su energía potencial en ω (del mismo modo que, reversiblemente, un aumento o disminución de masa en el campo gravitacional terrestre cambia su energía potencial). Si tomamos la energía potencial de Q_t como cero en el infinito, tendremos por tanto $V_p = \omega_{\infty \to p} = \phi_p Q_t$. La energía potencial V de una carga en un punto P (donde el potencial eléctrico es ϕ_p) es $\phi_p Q_t$. a

partir de la definición ϕ_p, realmente se deduce que en el espacio alrededor de un punto de carga *Q*, el potencial eléctrico (en unidades SI) es $\phi_p = Q/4_{\pi\varepsilon 0d}$, donde d es la distancia del punto P y la carga. El potencial eléctrico es una función de la posición del espacio: (x, y y z) del punto P en el espacio: ϕ=(x, y y z)[31].

Si nuestro sistema consta de una simple carga puntual Q_A localizada en (x_A, y_A y z_A) entonces $\phi_1 = Q_A/4_{\pi\varepsilon 0 r 1A}$ es la distancia entre el punto A y el punto 1, con coordenadas (x_1, y_1 y z_1). Si nuestro sistema consta de varias cargas puntuales, entonces cada una contribuye a ϕ, y

$$\phi_1 = \sum_i \frac{Q_i}{4\pi\varepsilon_0 r_{1i}} \qquad \text{Ec. 19}$$

Si nuestro sistema es una molécula, la veremos como un conjunto de cargas nucleares puntuales y cargas electrónicas embebidas en una distribución continua. Los electrones son cargas puntuales, y no están realmente dispersas en una distribución continua de carga, pero la descripción nube de carga electrónica es una aproximación razonable cuando se consideran las interacciones entre dos moléculas que no están demasiado próximas entre sí. La probabilidad de encontrar un electrón molecular en un estrecho volumen dV = dxdydz es eρdV. La suma de las contribuciones de la carga electrónica molecular y de los núcleos da el potencial eléctrico molecular

$$\phi(x_1, y_1, z_1) = \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e}{4\pi\varepsilon_0 r_{1\alpha}} - e\iiint \frac{\rho(x_2, y_2, z_2)}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\, dx_2\, dy_2\, dz_2 \qquad \text{Ec. 20}$$

Donde r_{12} es la distancia entre los puntos 1 y 2, y la integración se extiende a todo el espacio. En unidades atómicas, e y $4_{\pi\varepsilon 0}$ desaparecen[31].

El potencial *V(r)* creado por el núcleo y los electrones del sistema en cualquier punto r en el espacio alrededor puede ser calculado desde la expresión [32]:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr', \qquad \text{Ec. 21}$$

Donde Z_A es la carga en el núcleo A, a la distancia R_A, y ρ(r) es la densidad electrónica. El signo de V(r) en una región depende de si la contribución positiva del núcleo o la negativa de los electrones es la dominante allí [32].

De esta manera, se obtienen las frecuencias vibracionales del sistema a estudiar, permitiendo la comparación teórica con resultados obtenidos por medio de técnicas experimentales tales como FTIR y RAMAN; así como un profundo estudio de estabilidad, teniendo en cuenta la capacidad del sistema para reaccionar con iones y partículas circundantes, el tipo de orbitales y su hibridación, así como el tipo de enlace presente[30][33]. De igual forma simulaciones de este tipo permiten predecir el posible comportamiento químico del nanotubo en sus extremos, así como la posibilidad de que estos finalicen abiertos o se cierren en forma de domo[4], y el comportamiento de los enlaces y cálculos de gap y su variación conforme aumenta la longitud del nanotubo[33][34][35].

1.3.2 Método de Hartree-Fock:

1.3.2.1 Algoritmo:

1. Especificar el sistema:
    1. Conjunto de coordenadas nucleares, asociadas a los correspondientes números atómicos
    2. Número total de electrones
2. Funciones de base.
3. Calcular todas las integrales (interacciones) relevantes para las funciones de base: las energías cinéticas medias, la atracción electrón-núcleo, las repulsiones bielectrónicas.

4. Construir, con las integrales calculadas, la matriz de solapamiento S, que mide la desviación de la ortogonalidad de las funciones de la base, y, a partir de ella, la matriz de transformación X, que ortogonaliza la base.
5. Obtener una estimación de la matriz densidad P que, a partir de un conjunto de funciones de base, especifica completamente la distribución de densidad electrónica.
6. Conociendo la matriz densidad y las integrales bielectrónicas de las funciones de base, calcular el operador de interacción entre electrones, la matriz G.
7. Construir la matriz de Fock como suma del hamiltoniano fijo (integrales monoelectrónicas) y la matriz G
8. Transformar, con la matriz de transformación, la matriz de Fock en su expresión para la base ortonormal, F'
9. Diagonalizar F', obtener C' y e (vectores y valores propios)
10. De C' y la matriz de transformación, recuperar C, que será la expresión en las funciones de base originales
11. C define una nueva matriz densidad P
12. Si la nueva matriz densidad difiere de la anterior más que un criterio previamente fijado (no ha convergido), volver al punto 5.
13. En caso contrario, usar C, P y F para calcular los valores esperados de magnitudes observables, y otras cantidades de interés [36].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Crecimientos de nanotubos de Carbono mediante la técnica CVD (Chemical Vapour Deposition):

Variables de Trabajo:

2.1.1.1.1 Sustrato:

Se utilizó como sustrato silicio orientado (100) con un recubrimiento catalizador en la superficie.

2.1.1.1.2 Catalizador:

Se recubrieron muestras de silicio utilizando la técnica de arco pulsado, en ambiente de argón. Los blancos utilizados fueron : TiZr, TiAlV, Cu.

2.1.1.1.2.1 Sistema de deposición por arco pulsado utilizando la descarga de un banco de capacitores :

El Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales cuenta con un sistema de deposición PAPVD por arco en el que una cámara construida en acero inoxidable 316 es conectada a un circuito serie RLC (R = 0.54 Ω, L = 2.3 mH, C(Banco de

capacitores) = 54 mF). Dentro de la cámara se encuentran dos electrodos enfrentados en los que se ubica el material de aporte y el sustrato, cátodo y ánodo respectivamente. El circuito eléctrico está formado por una fuente de corriente DC a 400 V, 1.5 kilovatios de potencia la cual carga un banco de condensadores conformado por 15 capacitores de 3600 µF equivalente a una capacitancia total de 54 milifaradios, luego de que la fuente carga el banco de capacitores al voltaje requerido, esta es aislada del circuito y el banco de capacitores es conectado a través de los electrodos como se observa en la figura 3 [37] .

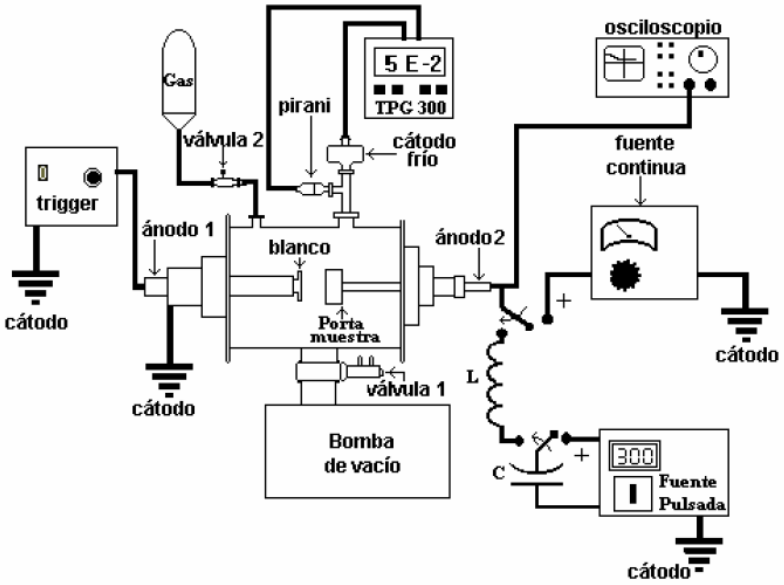


figura 4 Sistema PVD por arco pulsado utilizando la descarga de un banco de capacitors[37].

Una ignición momentánea (pulso corto 20 *kV,* 5 mA y 5 ms aproximadamente) es activada para romper la rigidez dieléctrica del medio y permitir la descarga del banco de condensadores a través de los electrodos.

El proceso de deposición se inicia cuando la presión de vacío alcanza un valor alrededor de 5 x 10^{-4} mbar. Previo al proceso de deposición se genera una descarga glow en atmósfera de argón durante 15 minutos aproximadamente con el fin de garantizar mejor limpieza en la superficie del blanco y el sustrato. A continuación se alcanza nuevamente presión de vacío del orden de 5 x 10^{-4} mbar y se introduce nitrógeno hasta llegar a 3.5 mbar. El banco de capacitores es ahora cargado a

un voltaje típico de 300 V, y descargado a través de los electrodos usando un arreglo de trigger para iniciar el arco. El tiempo de descarga del banco de capacitores es de 30 ms[37].

Antes de realizar el recubrimiento se hizo un prevacío de $5x10^{-4}$ mbar.

Se muestra la tabla de los recubrimientos realizados utilizando la técnica de arco pulsado, sus valores de voltaje y presión de trabajo.

Tabla 2 Crecimiento del Catalizador por la técnica Arco Pulsado

Muestra	Carga (Voltios)	Presión (mbar)	Blanco
A	140	4	Cu
B	140	3.7	Cu
C	120	3.5	Cu
D	120	3	Cu
E	120	3.3	Cu
F	125	3.5	Cu
G	134	3.5	Cu
H	120	3.5	Cu
I	80	3.5	Ti Al V
J	100	3.6	Ti Al V
K	102	3.68	Ti Al V
L	88	3.6	Ti Zr

Muestra Crecida por sputtering:

Tabla 3 Crecimiento del Catalizador por la técnica Arco Pulsado

Muestra	Carga (Voltios)	Presión (mbar)	Tiempo (min)	Blanco
M	2000	0.02	10	Zr

Al someter estos recubrimientos a temperaturas cercanas a 873°K en el reactor CVD en un ambiente de Metano CH_4 al 100%,y a una presión de 20 mbar éste tiende a formar pequeños clúster, los cuales cumplen la función de ser catalizadores para el crecimiento de nanotubos de

carbono, tal como lo presenta Merkulov [3]al describir este proceso. Yu y colaboradores han estudiado el efecto de la atmósfera de reacción en el diámetro de nanotubos de pared simple, y han hallado que en atmósferas que además de metano contienen argón se producen nanotubos de carbono de pared simple, mientras que la presencia de Nitrógeno en la atmósfera, conlleva a nanofibras de carbono dopadas con N [38].

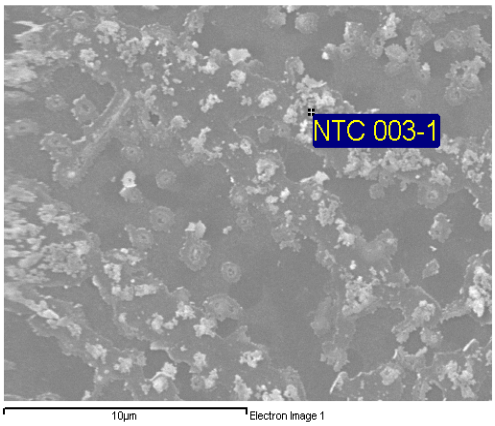


figura 5 Formación de Clústers del recubrimiento

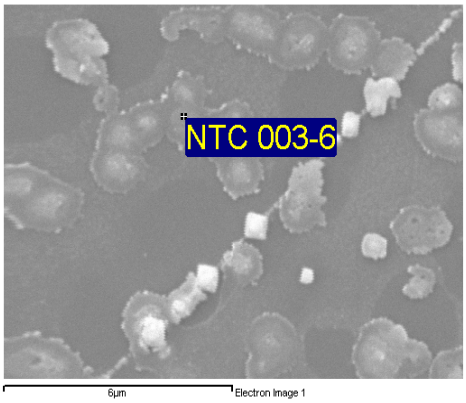


figura 6 Formación de clústers del recubrimiento

Un análisis EDS realizado sobre la superficie del silicio con recubrimiento de metal catalizador (Cobre) sometido a temperaturas elevadas (873ºK ±20), permite identificar la presencia de SI, Cu, C y O en las proporciones que indica la Tabla 4. El Cu se debe a la película catalizadora sobre la muestra, y en la figura 7 se aprecia que éste tiende a formar clústers distribuidos en toda la superficie. El O se distribuye de forma uniforme y tiene como origen una capa de SiO_2 que posee el sustrato de silicio y es propio de fábrica. Esta película sin embargo, facilita la producción de nanotubos de carbono como lo ha reportado Jung [39]. El carbono es propio del tipo de ambiente utilizado al encender el filamento (CH_4 y CH_4/H_2).

Tabla 4: Porcentajes de elementos en la muestra anterior

Elemento	Porcentaje Peso	Porcentaje Atómico
C K	10.32	21.47
O K	3.85	6.02
Si K	78.04	69.45
Cu K	7.80	3.07
Totales	100.00	

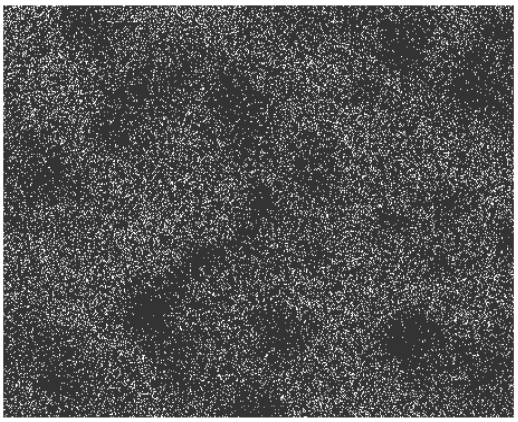


figura 7. Distribución de Si.

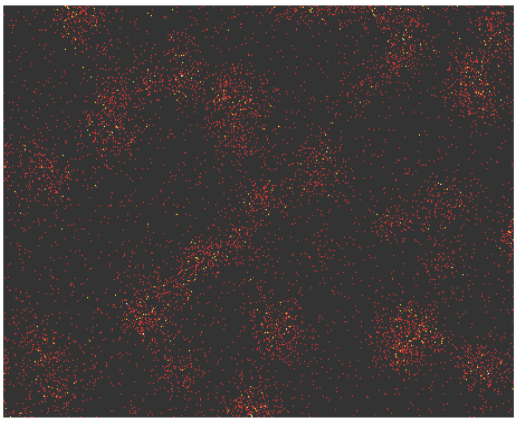


figura 8 Distribución de Cu.

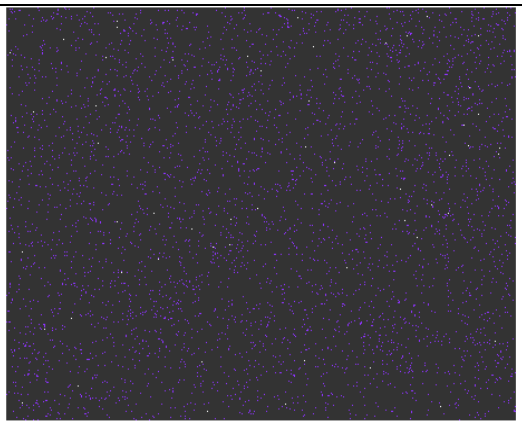


figura 9 Distribución de C.

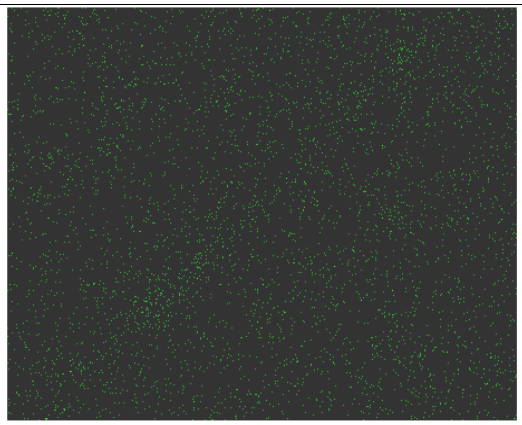


figura 10. Distribución de O.

2.1.1.1.2.2 Descarga HF CVD:

El sistema de CVD (figura 10) consta de una bomba mecánica marca ALCATEL Pascal 2500 SD, un sensor Pirani MKS 345, con controlador MKS 937 A, Termocupla tipo K. El filamento de tungsteno es alimentado con corriente directa a través de un convertidor de voltaje VOLTPAK alimentado a 220 Voltios AC, el cual se conecta a un puente rectificador KBPC 5010 y un capacitor de 1000 μF el cual tiene la función de filtrar la señal para obtener una corriente DC. El esquema del circuito se muestra en la figura 11. Para evitar el sobrecalentamiento de las paredes del reactor se refrigeró con agua que circula a través de una tubería de cobre de 0.8 cm de diámetro.

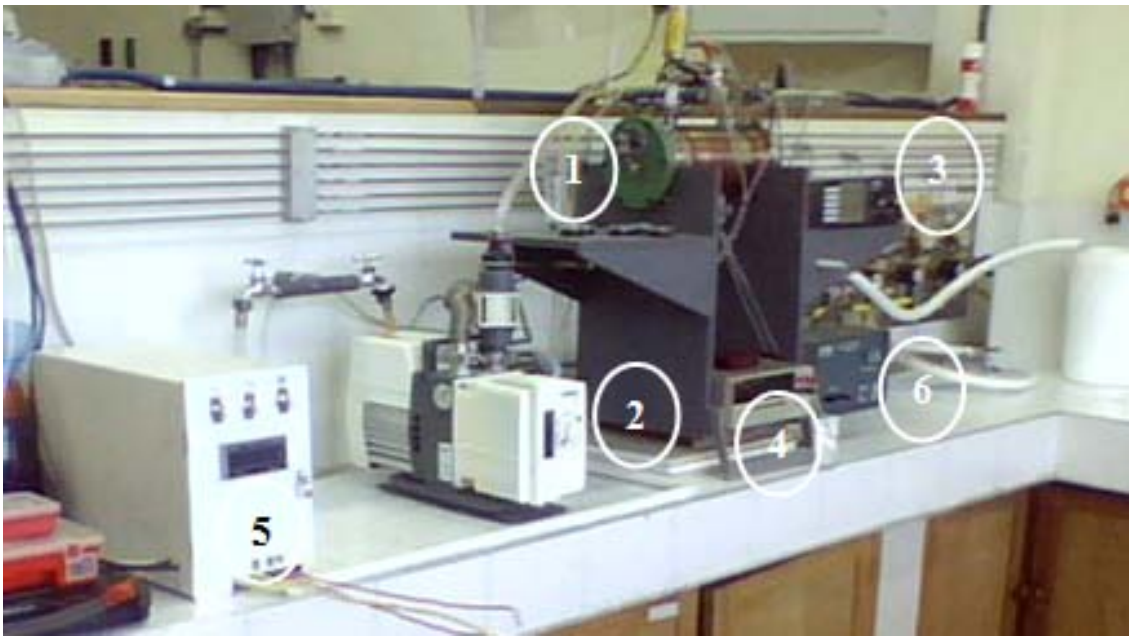


figura 11 Esquema general del sistema PE CVD implementado

1. Cámara de Vacío.
2. Bomba de Vacío.
3. Sensor Pirani.
4. Termocupla y Tester.
5. Fuente de voltaje Filamento.
6. Fuente de Voltaje Glow.

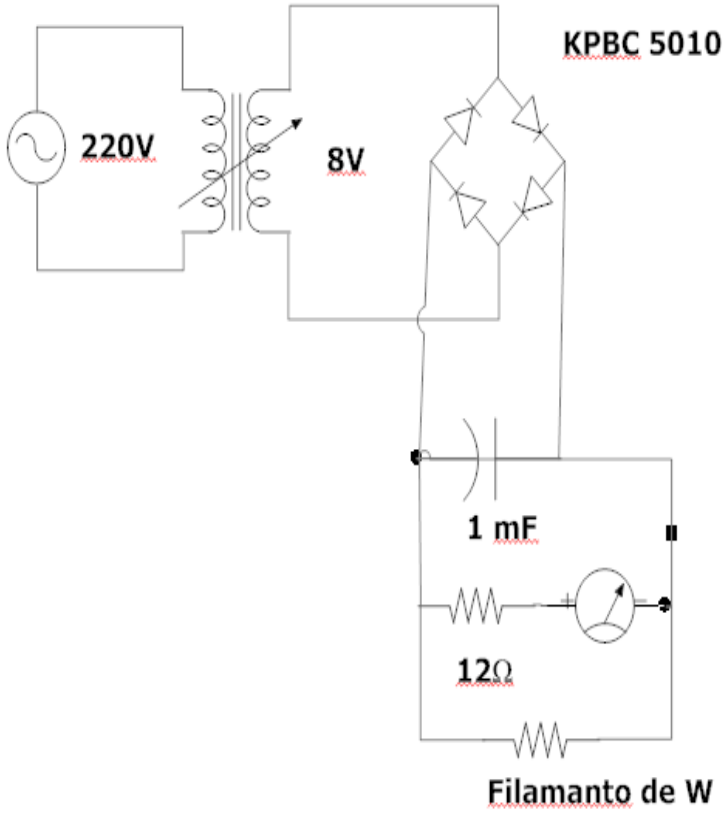


figura 12 Circuito Fuente Filamento de W.

Carbonatación del Filamento:

Las altas temperaturas a las cuales se realiza el experimento, que para descargas CVD es de aproximadamente 2000ºC [3] ocasionan que el filamento de tungsteno desprenda material indeseado para la pureza de los nanotubos a producir, por lo cual es conveniente calentar a muy altas temperaturas el filamento, en un ambiente de 100% metano, obteniendo con esto, la formación de capas de carburo de tungsteno, evitando que en el momento de realizar el experimento con la mezcla de gases CH_4/H_2 se desprendan las partículas de W en gran cantidad.

La descarga se realizó sometiendo el filamento a corrientes de 40 A DC, a una presión de 20 mbar y flujo continuo de CH_4, llegando a una temperatura promedio de 550 ºC en el sustrato a 15 mm de distancia, durante 10 minutos.

2.1.1.3 Flujo de mezcla de gas CH_4/H_2:

Al elevar la corriente en el filamento hasta 40 A, se introduce mezcla de gas 2% CH_4, 98% H_2 a una presión de 2 a 3 mbar, obteniendo un temperatura de 873 ° K con flujo de mezcla de gas CH_4/H_2 durante aproximadamente 20 minutos. Como resultado se tiene que las especies formadas a altas temperaturas llegan al sustrato.

2.1.1.4 Descarga CVD Sobre sustrato de Silicio con Catalizador:

Tabla 5 . Variables en cada descarga realizada para la producción de Nanotubos de Carbono.

Muestra	Presión (mbar)	Temperatura del sustrato (ºC)	Tiempo (min)	Catalizador/Técnica
NTC 003	12	508	15	Cu Arco
NTC 004	16	489	15	Cu Arco
NTC 005	20	520	15	Cu Arco
NTC 006	23	510	15	Cu Arco
NTC 007	1.5	505	15	Cu Arco
NTC 008	2.5	500	15	Cu Arco
NTC 009	2.4	530	15	Ti Zr Arco
NTC 010	2.5	520	17	Ti Al V Arco
NTC 011	7.1	570	15	Ti Al V Arco
NTC 012	2.6	480	15	Cu Arco
NTC 013	1.9	670	20	Zr sputtering
NTC 014	1.5	600	17	Sin catalizador

Las muestras NTC 001 y NTC 002 sirvieron de prueba para la fuente de voltaje del filamento y suministro de gases, sin embargo no tuvieron valores estables en estas variables por lo cual no se tuvieron en cuenta dentro de la tabla.

2.1.1.5 Incorporación de la descarga Glow:

La descarga Glow se adapta de acuerdo al esquema sugerido por Meyappan [3] a una distancia de 1 cm del sustrato. Cuando el voltaje alcanza 430 V, aparece la descarga Glow, con una leve caída de voltaje hasta 390 V. en el gas se aprecia un brillo de tono azul rodeando el cátodo (malla). A partir de 470 V, en ocasiones ocurren Sparks, entre el cátodo y el ánodo (sustrato de Si) pero de muy corta duración y de tonalidad pálida).

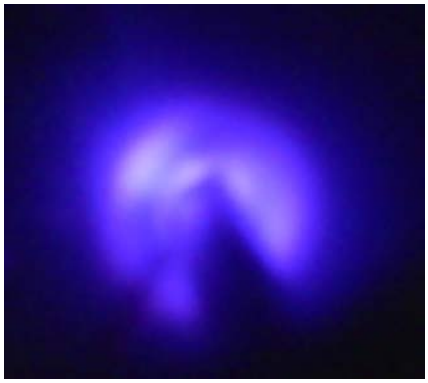


figura 13. Descarga Glow a 400 V

figura 14. Descarga Glow a 470 V

2.2. Simulación de Nanotubos de Carbono:

Las simulaciones se llevaron a cabo en un equipo DELL server poweredge 1850 procesador Intel Xeon 3.6 Ghz. Se utilizo el software Gaussian 98, usando el método single point energy (*SPE*), por medio de la aproximación de Hartrre-fock (HF)[40].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Producción de nanotubos de Carbono:

3.1.1. Análisis Micro Raman:

Las principales características del Espectro Raman de muestras de Nanotubos de Carbono de Pared simple son en Resumen:

1. Pico de baja frecuencia <200 cm^{-1} (o grupo de picos para muestras polidispersas cuando se encuentran condiciones de resonancia) características de nanotubos de carbono de pared simple asignadas al modo de "respiración" de los tubos, cuya frecuencia depende esencialmente en el diámetro del tubo (RBM: Radial Breathing mode.)

2. Una estructura grande (1340 cm^{-1} asignada a grafito residual mal organizado, también llamada banda D: Desorden.

3. Un grupo de alta frecuencia entre 1500 y 1600 cm^{-1} llamada banda G también característica de los nanotubos, correspondiente a un desdoblamiento del modo de extensión del grafito (stretching mode). Este grupo puede ser comparado con la línea G del grafito residual.

4. Un modo de segundo orden observado entre 2450 y 2650 cm^{-1} asignado al primer sobretono del modo D y a veces llamado modo G'.

5. Una combinación de modos de la banda D y G entre 2775 y 2950 cm^{-1} [21].

Se realizaron análisis por microscopía Raman a las muestras crecidas en el reactor implementado, obteniendo que las muestras **NTC 009** y **NTC 011** presentan un espectro con todos los componentes de nanotubos de carbono. Se aprecia la banda **RBM**, Banda **D** y **G**.

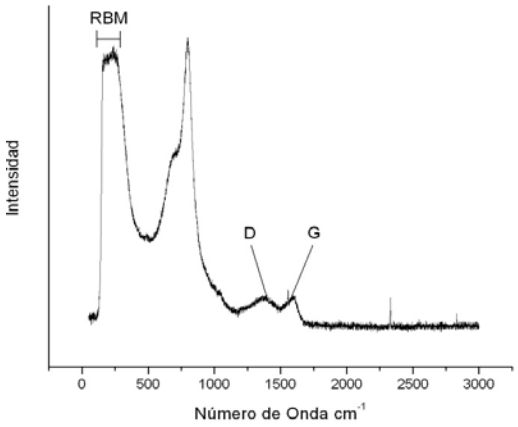


figura 15. Espectro Raman Muestra NTC 009

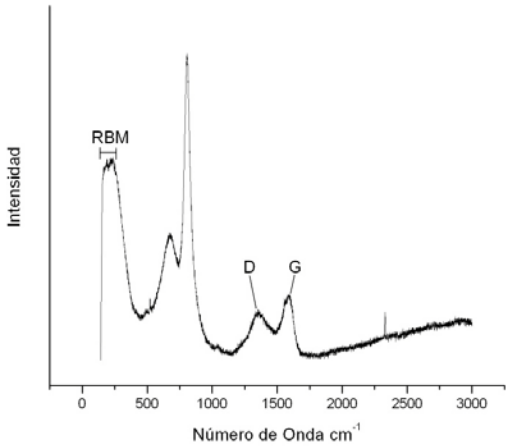


figura 16. Espectro Raman Muestra NTC 011

Los picos entre 500 y 1000 cm^{-1} corresponden al sustrato, y a residuos de tunsteno en la muestra.

Banda RBM:

3.1.1.1.1. Muestra NTC 009:

En esta muestra se aprecian dos picos que pueden corresponder a la banda RBM. Realizando una aproximación Lorentziana utilizando el software Origin 7.0 se obtienen dos picos: el primero a 169,04 cm^{-1} y el segundo a 247,63 cm^{-1}.

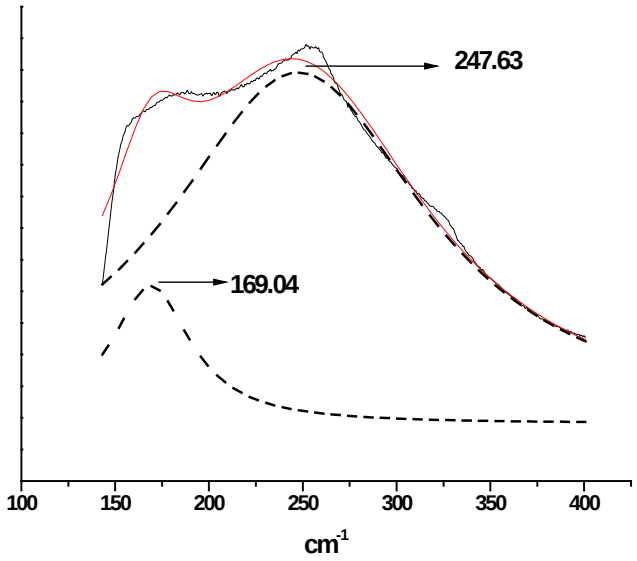


figura 17. Banda RBM Muestra NTC 009, con aproximación Lorentziana.

3.1.1.1.2. Muestra NTC 011:

Realizando una aproximación Lorentziana se obtienen dos picos: el primero a 171,27 cm^{-1} y el segundo a 240,79 cm^{-1}

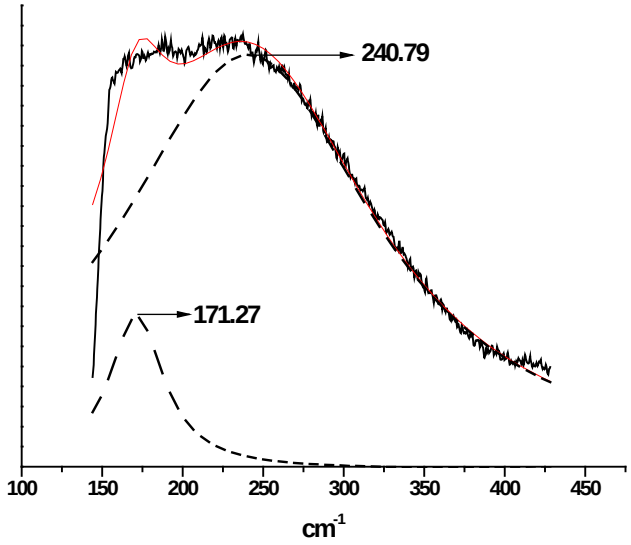


figura 18 Banda RBM Muestra NTC 009, con aproximación Lorentziana.

La presencia de estas bandas muestran una elevada actividad radial en la muestra lo que permite establecer que se trata de formas cilíndricas, diferenciándolo de diamante, grafito u otro tipo de configuración sin actividad radial. Sin embargo la posibilidad de realizar ajustes para mas de un pico podría sugerir la presencia de multiplicidad de radios en la muestra.

3.1.1.1.2.3 Diámetro de los nanotubos:

De acuerdo a lo reportado en la bibliografía por Popov, Dresselhauss y Belin [21][13][14], es posible determinar el diámetro de los nanotubos de carbono producidos mediante una relación entre la frecuencia de RBM y el diámetro de los NTC. De acuerdo a Dresselhauss[15] esta relación para Paquetes de Nanotubos de Carbono de pared simple viene dada por:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \qquad [21]$$

De acuerdo a Dresselhauss a partir de información experimental se ha encontrado que para grupos de nanotubos de carbono el valor de A puede tomarse como 234 cm^{-1}[15]. Es clave aclarar que este valor es netamente experimental y se toma a partir de ajustes de la ecuación (21) y resultados obtenidos por microscopía para obtener el diámetro de los nanotubos [15]. Otro tipo de configuración de nanotubos de carbono, tales como nanotubos de carbono de pared simple aislados, o nanotubos de carbono de multicapa, requiere otro valor de A [21].

Despejando d_t, reemplazando A por 234 cm^{-1} nm y B por 10 cm^{-1}, Donde B es un corrimiento de la frecuencia RBM debido a interacción Tubo-Tubo, se obtiene para la muestra **NTC 009**, en el pico ubicado a 169,04 cm^{-1}:

$$d_t = \frac{A}{\omega_{RBM} - B} = \frac{234}{167.04 - 10} = 1.49nm \qquad \text{Ec.23}$$

Y para el pico ubicado en 247,63 cm^{-1}:

$$d_t = \frac{A}{\omega_{RBM} - B} = \frac{234}{247.63 - 10} = 0.98nm \qquad \text{Ec.24}$$

Para la muestra NTC 011, el pico ubicado en 171,27 cm^{-1} :

$$d_t = \frac{A}{\omega_{RBM} - B} = \frac{234}{171.27 - 10} = 1.45nm \qquad \text{Ec. 25}$$

Mientras que para el pico 240,79 cm^{-1}:

$$d_t = \frac{A}{\omega_{RBM} - B} = \frac{234}{240.79 - 10} = 1.01nm \qquad \text{Ec.26}$$

3.1.1.1.2.4 Quilaridad:

Se compararon los Resultados de los diámetros de nanotubo obtenidos, con el trabajo desarrollado por Dresselhaus et al [13], en donde se aprecia una tabla con la quilaridad correspondiente al radio del tubo, obtenido desde la banda RBM del espectro Raman.

Tabla 6 Relación entre n,m y el diámetro del nanotubo de acuerdo a Jorio y colaboradores [13].

(n, m)	d_t (nm)	θ (°)	ω_{RBM} (cm^{-1})[a]	
			(calc.)	(exp.)
(18, 6)	1.72	13.9	144.4	144(2)
(19, 4)	1.69	9.4	146.8	–
(20, 2)	1.67	4.7	148.3	–
(21, 0)	1.67	0.0	148.8	**148**(5)[c]
(15, 9)	1.67	21.8	148.8	–
(12,12)	1.65	30.0	150.3	**151**(3)
(16, 7)	1.62	17.3	153.0	**154**(5)
(17, 5)	1.59	12.5	156.4	**156**(6)
(13, 10)	1.59	25.7	156.4	**156**(1)
(18, 3)	1.56	7.6	158.8	158(1)
(19, 1)	1.55	2.5	160.0	**160**(3)
(14, 8)	1.53	21.1	162.0	161(1)
(11, 11)	1.51	30.0	164.0	**164**(1)
(15, 6)	1.49	16.1	166.7	**165**(1)
(16, 4)	1.46	10.9	170.4	169(1)
(17, 2)	1.44	5.5	172.7	174(1)
(18, 0)	1.43	0.0	173.5	176(1)
(14, 1)	1.15	3.4	215.1	210(1)
(10, 6)	1.11	21.8	223.1	–
(9, 7)	1.10	25.9	224.9	–
(11, 4)	1.07	14.9	232.2	229(1)
(10, 5)	1.05	19.1	236.1	237(2)
(12,2)	1.04	7.6	238.2	–
(8,7)	1.03	27.8	240.3	239(2)
(11,3)	1.01	11.7	244.7	–

Para las muestras presentadas en este trabajo se obtuvieron los siguientes valores de (n,m):

Tabla 7. Diámetro, Quilaridad y ángulo quiral de los nanotubos producidos.

Muestra	d (nm)	(n,m)	θ (º)
NTC 009	1.49	(15,6)	16.1
	0.98	(9,5)	12.7
NTC 011	1.45	(17,2)	5.5
	1.01	(11,3)	11.7

3.1.1.1.2.5 Bandas D Y G:

Para las muestras NTC 009 y NTC 011 se observan la banda D (Longitudinal Optic (LO) o in-plane transverse optic (iTO) mode, intervalley scattering), y la banda G (Modo Activo Raman del Grafito).

Sin embargo Dresselhauss y otros, han reportado que la banda G no presenta una curva simétrica, pero ésta puede tener un ajuste mediante la línea BWF (Breit–Wigner–Fano lineshape)[15].

3.1.1.1.3. Línea BWF NTC 009:

Se realizó un ajuste Lorentziano a tres picos, con el fin de ubicar las bandas **D, G** y **BWF**.

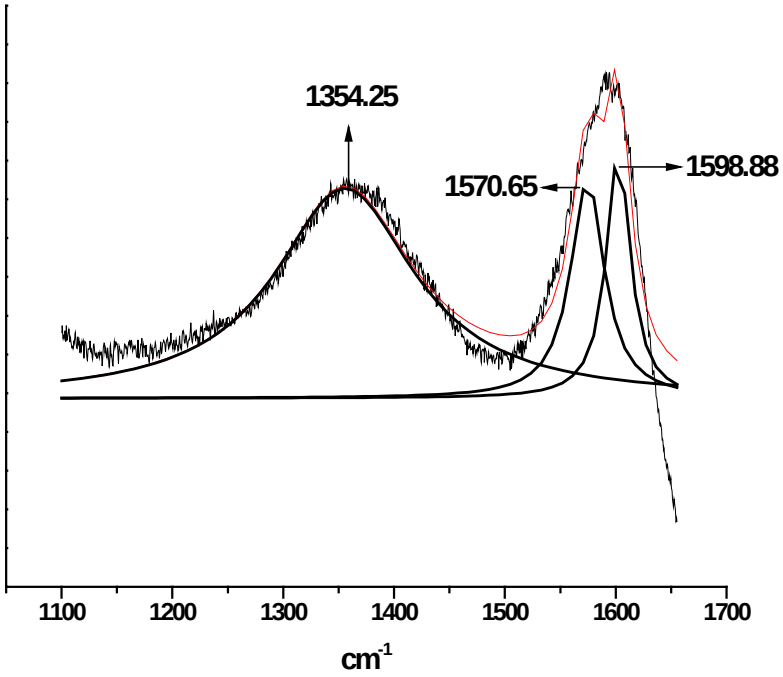


figura 19. Bandas D, BWF y G para NTC 009

Para la muestra **NTC 009** se obtuvo:

D: 1354.25 cm^{-1}; **I_D=** 4071.68

G^+: 1598.88 cm^{-1}; **I_G=** 4200.42

G^- (BWF): 1570.65 cm^{-1}

Donde I_D e I_G son las intensidades de las bandas D y G respectivamente.

3.1.1.1.4. Línea BWF NTC 011:

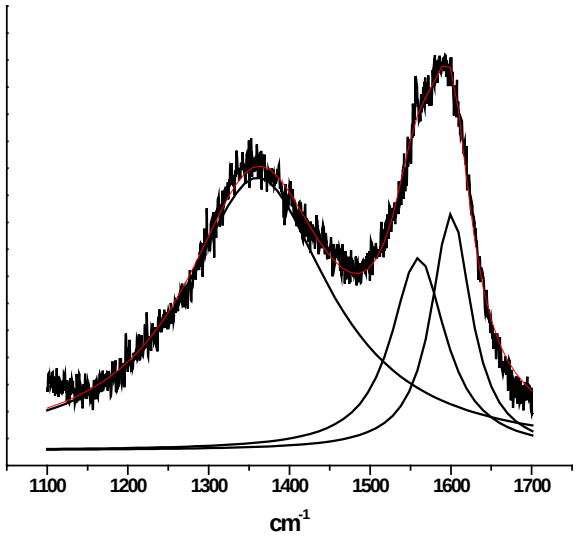


figura 20. Bandas D, BWF y G para NTC 011

Para la muestra NTC 011 se obtuvo:

D: 1364.94 cm^{-1}; $\mathbf{I_D}$= 481.8

$\mathbf{G^+}$: 1599.12 cm^{-1}; $\mathbf{I_G}$= 414.67

$\mathbf{G^-}$: 1558.4 cm^{-1}

La ubicación de las bandas D y G en estos espectros dan muestra del modo propio de materiales afines al grafito en el caso de la banda D que está relacionado al desorden ocasionado por la configuración hexagonal de la red como se estudió previamente en la bibliografía. La banda G muestra los modos tangenciales presentes en la muestra, mientras que la banda BWF que se observa a su izquierda permitirá apreciar las características conductoras de la muestra, tal como se estudia en la sección3.1.1.1.4.2 . La relación de las intensidades de las bandas D y G permiten

establecer el grado de cristalinidad del tubo, desde el punto de vista de una hoja de grafeno enrollada, siguiendo el enfoque establecido por Santangelo para nanotubos de carbono [16], el cual se desarrolla en la sección 3.1.1.1.4.3.

3.1.1.1.4.1 Componentes de la banda G:

La señal BWF solo aparece cuando la densidad electrónica de estados en el nivel de fermi $D(E_f)$ tiene un valor finito[15]. La línea Raman es diferente para nanotubos metálicos y semiconductores permitiendo distinguir entre los dos tipos. La línea de la banda G está compuesta de seis picos pero solo los dos más intensos son útiles para análisis. Los componentes de alta y baja frecuencia (ω^-_G y ω^+_G) están, respectivamente asociados con los desplazamientos atómicos a lo largo de la dirección de la circunferencia y a lo largo del eje del tubo. Para nanotubos semiconductores, el perfil de los dos componentes $\grave{u}^-_G$ y ω^+_G es estrecho, y se ajusta a una línea lorentziana. Sin embargo, para tubos metálicos el perfil del componente de baja frecuencia ω^-_G es grande, asimétrico, y puede ser descrito por una línea Breit–Wigner–Fano (BWF). No hay dependencia de la frecuencia ω^+_G (cerca de 1591 cm^{-1}) en los diámetros de los nanotubos, contrario a la ω^-_G [21].

La relación que describe esta dependencia está dada, para tubos semiconductores por $\omega^+_G - \omega^-_G = 47.7/d^2$ y para tubos metálicos por by $\omega^+_G - \omega^-_G = 79.5/d^2$ donde d es el diámetro del tubo en nm [21].

3.1.1.1.4.2 Naturaleza Metálica de los Nanotubos:

De acuerdo a lo anterior, y conociendo el diámetro de los tubos producidos es posible determinar la naturaleza de los mismos [21][13].

Tabla 8. Tipo de Nanotubo de acuerdo al diámetro y $\omega^+_G - \omega^-_G$.

Muestra	d	ω^-_G	ω^+_G	$(\omega^+_G - \omega^-_G)\cdot d^2$	*Tipo*
NTC 009	1.49	1570.65	1598.88	62.67	-
	0.98			27.11	*Semiconductor*
NTC 011	1.45	1558.4	1599.12	85.61	*Conductor*
	1.01			*41.54*	*Semiconductor*

3.1.1.1.4.3 Tamaño del Cristalito:

Se puede obtener una estimación del tamaño medio del cristalito de grafito (LC), el cual puede ser pensado como la distancia media inter-defecto, lo anterior de acuerdo a lo establecido por Koening y Tuinstra y reportado por Santangelo[16] La forma de estos picos dependen en los tamaños del cristalito. Cuando los cristalitos se hacen grandes, los picos se angostan, sus máximos se mueven a frecuencias mayores y la intensidad del pico G se incrementa sistemáticamente en comparación con el pico D. utilizando la relación empírica obtenida por Tuinstra y koenig [17] :

$$L_a = 4.35\ I_G / I_D \ \text{(nm)} \qquad \text{Ec. 27}$$

Es posible evaluar L_a , el tamaño lateral de los cristalitos, utilizando únicamente los datos del espectro Raman.

La relación Koeing Tuinstra entre las bandas D y G para los nanotubos obtenidos muestra para la muestra NTC 009 para el tamaño lateral de los cristalitos (L_a):

$$L_a = 4.35 \times \frac{4200.42}{4071.68} = 4.4875\ \text{nm} \qquad \text{Ec.28}$$

Mientras que para la muestra NTC 011:

$$L_a = 4.35 \times \frac{414.67}{481.9} = 3.7431 nm \qquad \text{Ec. 29}$$

Comparaciones del modelo realizado por Tuinstra mediante la técnica Raman para la obtención del tamaño de cristalito en estructuras de grafito con la técnica de difracción de rayos X muestran que para el caso de este material ambas técnicas proporcionan resultados similares.

Dado que esta comparación ha sido estudiada en la bibliografía [17], se tienen suficientes elementos para adoptar el resultado del tamaño de cristalito obtenido mediante la técnica Raman.

Al realizarse espectroscopía Raman sobre todas las muestras realizadas, se observan picos claramente definidos en los sustratos con catalizador de TiAlV, mientras que en los demás como Cu, Zr y TiZr, este espectro no es apreciable, en las partes de la muestra analizadas.

3.1.2. Espectroscopía Infraroja por Transformada de Fourier FTIR:

Los principales modos activos de los nanotubos de carbono para la espectroscopía infraroja son los modos A_{2u} y E_{1u}. Estos modos aparecen en todos los nanotubos de carbono independiente del diámetro, rodeando los 850 y 1590 cm^{-1} [21]. Estudios realizados con ATR-FTIR en Nanotubos de Carbono, muestran un pico alrededor de 1590 cm^{-1} el cual corresponde al modo activo fonónico infrarojo de los Nanotubos de Carbono de Multipared [41], que en la misma referencia se atribuye en general a cualquier tipo de nanotubo de mono y multipared.

Muestra sobre silicio modo de reflectancia total atenuada (ATR), rango espectral 4000-650 cm^{-1}, 30 escaneos, resolución 4 cm^{-1} para la muestra NTC 009:

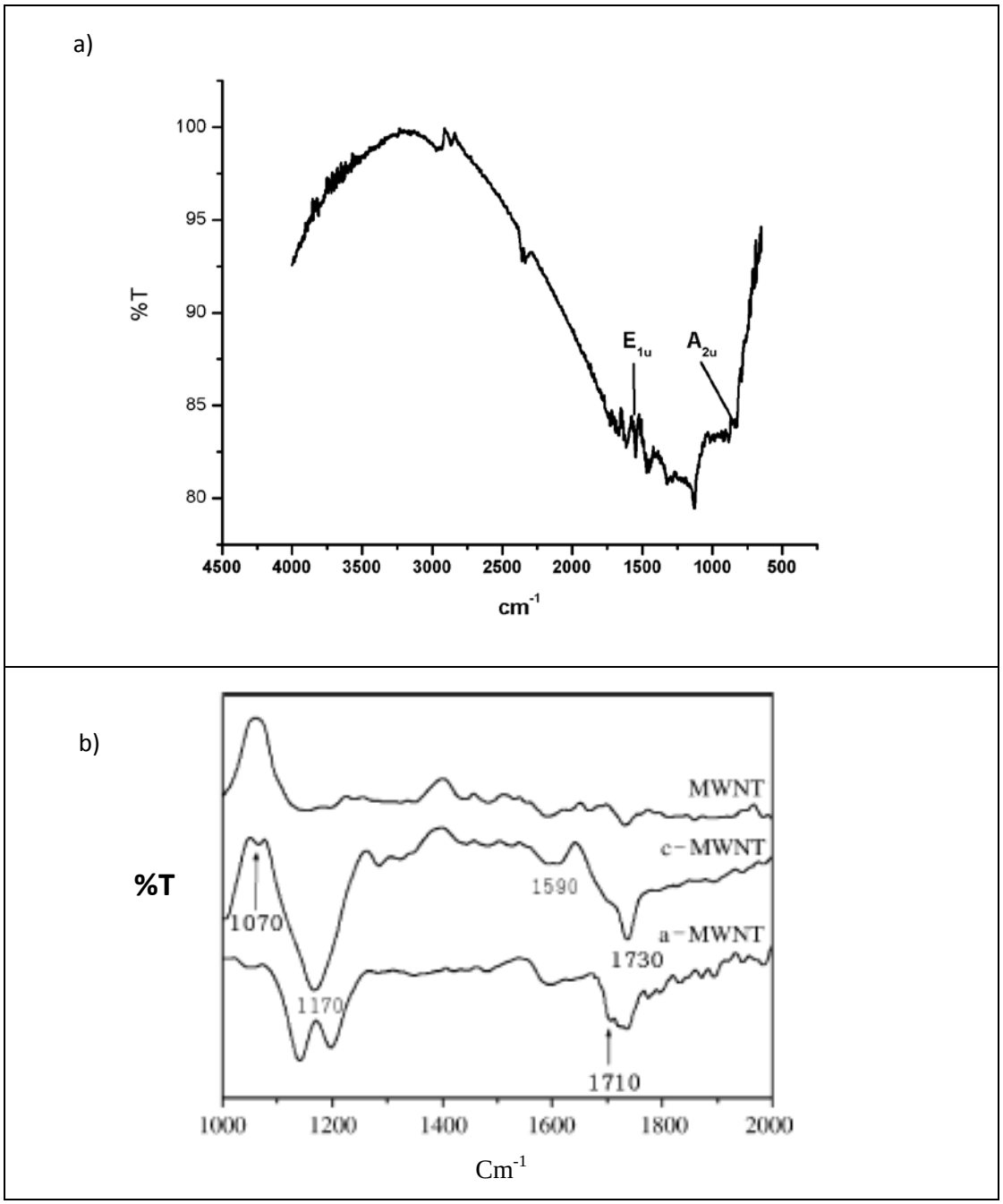


figura 21. Espectro FTIR a)NTC 009. b) espectro tomado de la referencia [41]

3.2. Simulación de Nanotubos de Carbono de Pared simple:

El estudio teórico de Nanotubos de carbono de pared simple similares a las muestras obtenidas experimentalmente llevado a cabo por técnicas DFT, permite predecir el comportamiento de los electrones en estas estructuras y múltiples propiedades derivadas como se observa en la sección 3.2.2. Puesto que las aplicaciones de los nanotubos incluyen su implementación en dispositivos electrónicos, es importante observar cómo pueden ser cambiadas sus propiedades conductoras a partir de los orbitales de frontera HOMO y LUMO (orbital molecular más alto ocupado y orbital molecular más bajo desocupado respectivamente). Una forma de realizar modificaciones en estos orbitales es mediante la sustitución por átomos de N en la pared del tubo. Esto a su vez ocasiona modificaciones a sus propiedades de absorción tal como se muestra en la sección 3.2.2.3.1. De acuerdo a diversos autores los nanotubos de carbono pueden presentar aplicaciones como absorbentes de diferentes sustancias [8 , 9] lo cual indica que es de gran interés el estudio teórico del cambio de las características de absorción al incorporar átomos de N en la pared.

3.2.1 Nanotubos de carbono de pared simple sin dopar.

Nanotubo de Pared simple tipo zigzag

El nanotubo de Pared simple tipo zigzag (9,0) posee un diámetro de 6.178 Å y una longitud de 11,33 Å.

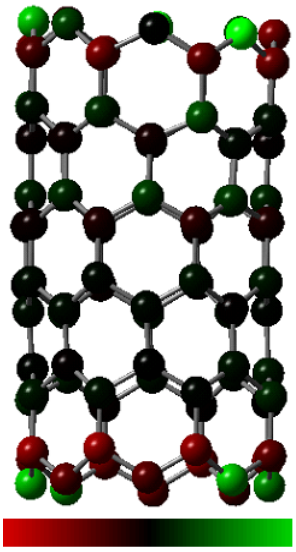


figura 22 población de cargas de Mulliken para el Nanotubo de Pared simple zig zag (9,0)

En la figura 24, se muestra la población de cargas de Mulliken para el *SWCNT* tipo Zig-Zag, donde la suma de cargas de Mulliken es igual a cero, indicando la estabilidad del sistema. Se observa la baja reactividad de los átomos que se encuentran en la parte central del segmento, mientras que en las fronteras se observan distribuciones de carga positivas y negativas alrededor del todo el diámetro del sistema.

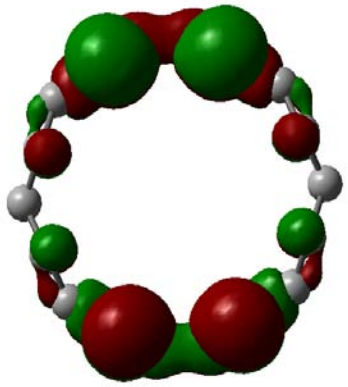


figura 23 ***orbitales moleculares de la configuración tipo Zig-Zag***

En la figura 25, se observan los orbitales moleculares de la configuración tipo Zig-Zag. En algunos lugares se observa que el tipo de orbital es *2p*, no se aprecia de forma significativa superposición de orbitales en la estructura. Puesto que al enrolar los nanotubos, el enlace *C-C* se distorsiona; el grado de la distorsión depende de la curvatura, es decir del diámetro del nanotubo, incluso la distorsión puede depender también de la orientación del enlace a lo largo del eje del nanotubo (*CCa*) y la orientación relativa a lo largo de la circunferencia del mismo (*CCc*) (Fig. 3) [34].

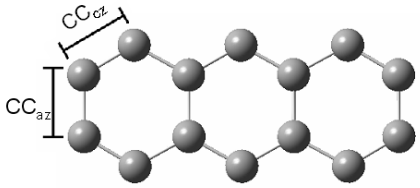


figura 24 ***orientación del enlace a lo largo del eje del nanotubo (CCa) y orientación relativa a lo largo de la circunferencia (CCc) para el SWCNT tipo Zig-Zag.***

Para el caso del *SWCNT* Zig-Zag con quiralidad (9,0), encontramos valores de *CCaz* de 1,42 Å y CCcz de 1.48 Å para la simulación realizada.

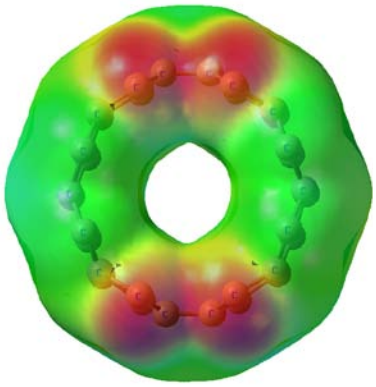


figura 25 Densidad total de electrones para el SWCNT tipo Zig-zag

En la figura 27 se observa la densidad total de electrones para el *SWCNT* tipo Zig-zag (9,0), la cual corresponde a una superficie continua, donde se muestran las ubicaciones más probables de los electrones con respecto a las características semimetálicas analizadas anteriormente. La energía total del sistema E(*RHF*) = -1193.9723 A U., mientras que la energía de repulsión nuclear es 2478.4885 *Hartrees* después de 23 ciclos, con un factor de convergencia para las funciones de onda de $0.2963*10^{-3}$.

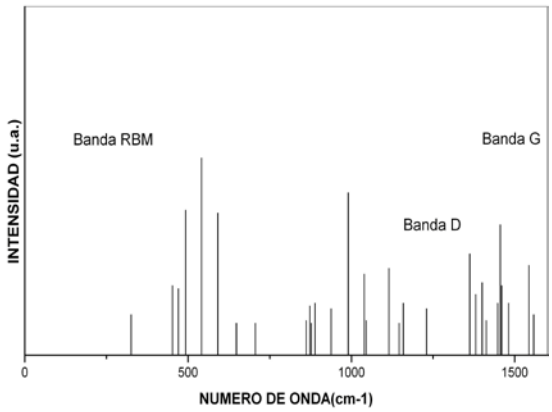


figura 26 ***Espectro vibracional teórico obtenido para el SWCNT tipo Zig-Zag.***

En la figura 28 se observan los espectros vibracionales teóricos, obtenidos a partir del espectro discreto de energías del sistema. Se observan las bandas características para los espectros experimentales obtenidos para diferentes configuraciones de nanotubos de carbono, la banda RBM (*Radial Breathing Mode*) se encuentra en el espectro desde 238,3 cm^{-1} hasta 356,5 cm^{-1}, las cuales concuerdan con lo reportado por P. Finnie [42], la banda D (*Disordered band*), se encuentra en el rango desde 1262,7 cm^{-1} hasta 1379,1 cm^{-1}, de la misma manera reportada por M.S. Dresselhaus[15][14] y la banda G, debida a la curvatura de los enlaces de carbono por cuenta de las tensiones creadas al cerrarse la hoja de grafeno que constituye el SWCNT, la cual se encuentra en el rango desde 1518,3 cm^{-1} hasta 1636,4 cm^{-1}, reportada por M.S. Dresselhaus [15][14]. El comportamiento mostrado en las figuras es similar al encontrado en los experimentos reportados por Dresselhauss para nanotubos metálicos y para nanotubos semimetálicos[15]

Nanotubo de Pared simple tipo Armchair

Se simuló un *SWCNT* tipo armchair (5,5), el cual posee un diámetro de 6,8 Å y una longitud de 14,3 Å [34]. En la figura 29 se muestra la población de cargas de Mulliken para el *SWCNT* tipo Armchair, donde la suma de cargas de Mulliken es igual a cero, se observa la misma tendencia que en el *SWCNT* tipo Zig-Zag, pero con valores de carga más altos.

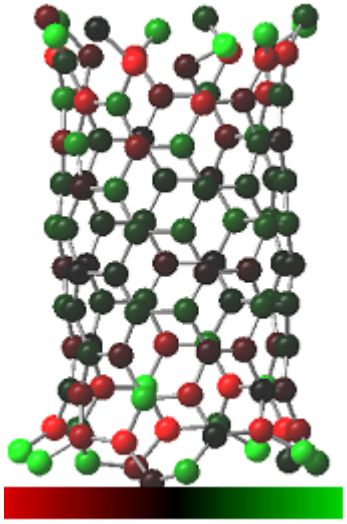


figura 27 Se *muestra la población de cargas de Mulliken para el SWCNT tipo armchair*

En la figura 30 , se observa la superposición de orbitales para el *SWCNT* tipo Armchair; los orbitales 2p de los átomos de carbono, se superponen de tal manera que no se pueden diferenciar del orbital 2p del átomo de carbono vecino.

En la Fig. se observa la densidad total de electrones para el SWCNT tipo Armchair (5,5), la cual corresponde a una superficie continua, donde se muestran las ubicaciones más probables de los electrones con respecto a las características metálicas analizadas anteriormente. La energía total del sistema E(RHF)= – 4484.4388 A U., mientras que la energía de repulsión nuclear es 2251.5514 Hartrees después de 22 ciclos, con un factor de convergencia para las funciones de onda de $0.1239*10^{-4}$.

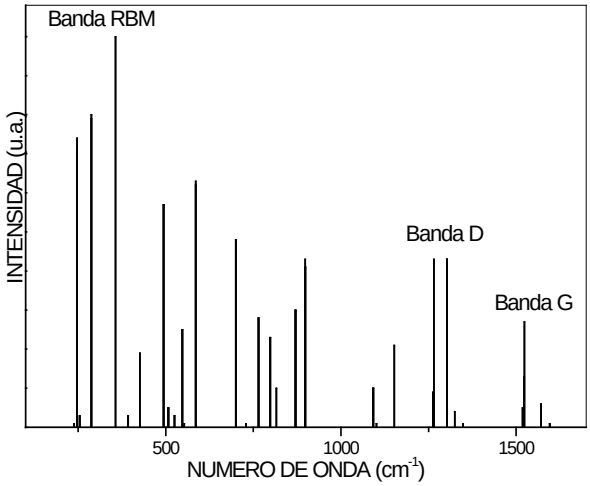


figura 30 ***Espectro vibracional teórico obtenido para el SWCNT tipo Armchair***

De igual manera se obtienen las bandas características para este tipo de nanotubo como se aprecia en la figura 32.

3.2.1. Nanotubos de Carbono dopados con Sustitución de Nitrógeno:

Si un nanotubo de carbono de pared simple se dopa con átomos de N, sus nuevas propiedades electrónicas difieren drásticamente de uno sin dopar. La importancia del nitrógeno en estructuras de carbono es debida claramente a la proximidad en tamaño de N en comparación con C. Los Nanotubos y en particular, los nanotubos de carbono de pared simple, son extremadamente sensitivos a la incorporación local de nitrógeno. Esta sensitividad abre una mirada completamente nueva de posibilidades. No solamente es importante la cuantificación de nitrógeno incorporado en el nanotubo, pero también los ambientes de enlace de los átomos externos. Si las propiedades electrónicas de los Nanotubos de carbono de pared simple, dependen fuertemente como era de esperarse de la sustitución de heteroatomos, entonces, las síntesis controlada de un material tipo n o tipo p, puede ser factible con métodos análogos [43].

Nanotubo de carbono tipo armchair dopado con nitrógeno:

3.2.1.1.1. ***Variación de la energía***:

Se obtuvieron los valores de la energía total de Hartree-Fock para las diferentes cantidades de N, obteniéndose una relación lineal para este valor con respecto al número de átomos de nitrógeno:

$$E(N) = -17.571N - 1494.5 \qquad \text{Ec. 30}$$

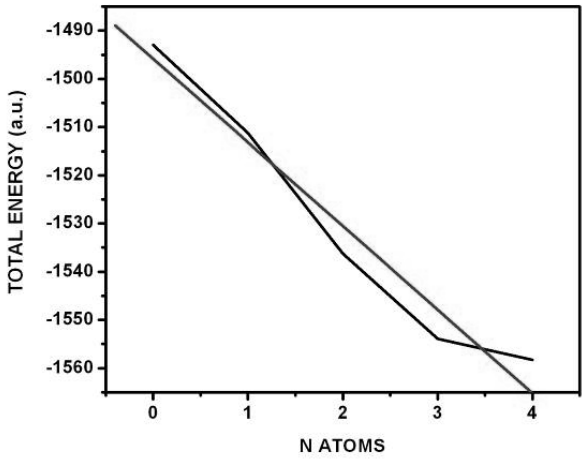


figura 31 Variación de la energía Total respecto al Número de átomos de N para NTCa $C_{40-y}N_y$.

El hecho de que la pendiente de las curvas permanece casi constante para cada configuración significa que la relación entre la energía del sistema y el número de átomos de N incluidos no depende de la longitud del tubo. Por otro lado puede observarse la influencia de la quilaridad. Esto debido a que los cambios en la distancia interatómica dependen de la geometría del nanotubo [34].

3.2.1.1.2. Orbitales moleculares:

Se simularon nanotubos de carbono tipo armchair (NTCa) y tipo Zigzag (NTCz) con fórmula molecular $C_{x-y}N_y$. Se obtuvieron para los nanotubos, los valores y las superficies del HOMO (Orbital Molecular Mas Alto Ocupado), del LUMO (Orbital Molecular Mas Bajo Desocupado) y HOMO – LUMO, con el fin de estudiar su reactividad. Teniendo en cuenta que N contiene un electrón

adicional en comparación con C, se pueden esperar nuevas propiedades electrónicas si se sustituyen directamente átomos C por átomos de N en la red de grafito [43].

3.2.1.1.3. Variación de los orbitales de frontera:

HOMO (Orbital Molecular Mas Alto Ocupado), del LUMO (Orbital Molecular Mas Bajo Desocupado) y HOMO – LUMO.

Las propiedades físicas y químicas de los nanotubos de carbono (tales como conductividad, reactividad, etcétera) estarán determinadas por la parte superior de la banda de valencia y la inferior de la banda de conducción (correspondiente al HOMO y LUMO) [10].

Para el NTCa $C_{40-y}N_y$ se obtuvieron valores del LUMO cercanos a -4 eV y que tienen una tendencia a permanecer constantes, mientras que el HOMO presenta un máximo para cuando y=1, haciendo que el gap (HOMO – LUMO) tenga también su valor más cercano a cero, proporcionándole una mayor excitabilidad al nanotubo en comparación con otros valores. Aunque la configuración sustitucional conlleva a un material tipo-n, estudios teóricos de tight binding han sugerido que este tipo de configuración puede llevar a una estructura tipo p o tipo n dependiendo de la posición atómica del átomo de N [43].

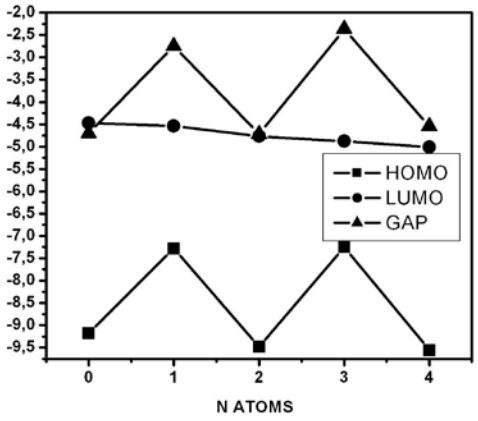


figura 32 Variación de los orbitales de frontera para NTCa $C_{40-y}N_y$.

El nanotubo NTCa $C_{50-y}N_y$ muestra que para algunos valores de y el valor del HOMO se acerca a cero, mientras que el LUMO tiene una tendencia muy leve a disminuir. Como consecuencia el HOMO – LUMO se acerca también a cero, lo que ocasiona mas excitabilidad para y= 3 y 5, pero para valores mayores de y, no se evidencia este fenómeno. Lu y colaboradores encontraron que al aumentar el número anillos en el nanotubo, el GAP de energía oscilaba periódicamente lo cual es explicado a partir de un modelo tipo tight binding considerando el tubo como un pozo de potencial de caja [44].

El GAP de energía permite conocer la energía de las transiciones ópticas sufridas por un nanotubo al ser excitado de un nivel (HOMO) a otro (LUMO). Experimentos realizados por Khairutdinov y colaboradores muestran que al someter nanotubos de carbono de pared simple a luz ultravioleta, la intensidad de la primer interbanda aumenta, mientras que al tener exitación en el infrarrojo, esta intensidad vuelve al valor inicial [45], lo cual puede modularse al introducir cambios en el GAP de energía por la vinculación de moléculas orgánicas en la red [45]. La simulación realizada sugiere una modulación similar en los nanotubos en este caso por adición de átomos de N.

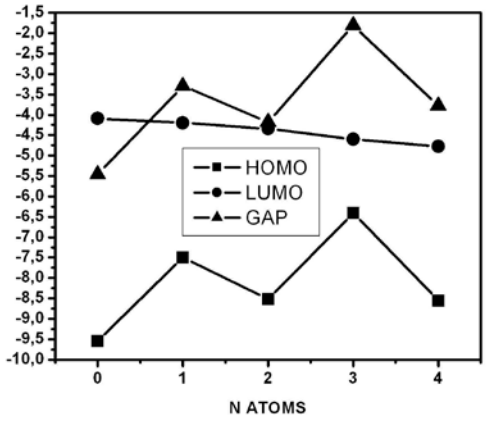


figura 33 Variación de los orbitales de frontera para NTCa $C_{50-y}N_y$.

3.2.1.1.4. Superficies:

Las gráficas de los orbitales de frontera muestra que para el NTCa C_{40} , los orbitales de enlace y antienlace se distribuyen de manera muy uniforme a lo largo del eje del tubo, compartiendo los orbitales 2p entre los átomos de carbono, lo cual muestra un comportamiento electrónico mas molecular que de átomos individuales, en comparación con nanotubos de otra quilaridad y los nanotubos dopados.

Esta distribución espacial para el NTCa C_{40} (Tabla 8) muestra igualmente que puede sufrir reacciones de oxidación o reducción en cualquier parte del tubo, tanto interna como externamente, mientras que para el NTCa $C_{39}N$ estos orbitales de frontera se ubican principalmente rodeando el átomo de nitrógeno, lo que lo hace mas reactivo en estos sitios al nanotubo. Jia y colaboradores establecen para algunos nanotubos entre ellos tipo armchair, la preferencia por la absorción de átomos de hidrógeno en la dirección R_L figura 36 , a lo largo de la

cual encontraron una preferencia para la ubicación de los orbitales tipo enlace, así como también reportan una alternación entre los orbitales tipo enlace y antienlace a lo largo de la circunferencia de los nanotubos armchair, en forma similar como se ha encontrado esta topología en el presente trabajo [46].

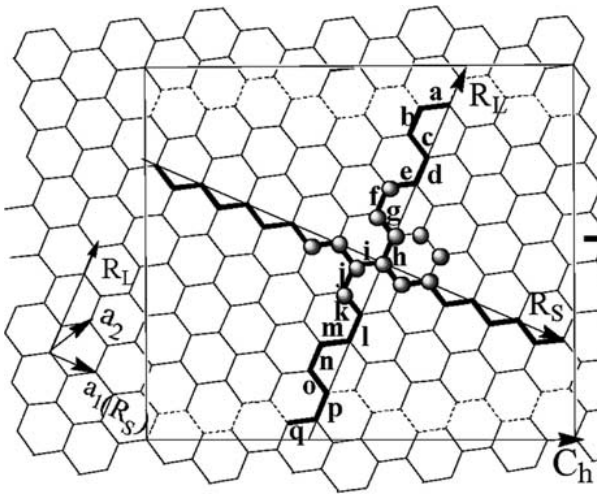


figura 34 Se muestra la dirección R_L para la hoja de grafeno (nanotubo extendido) mencionada [46].

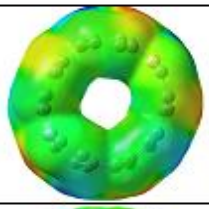
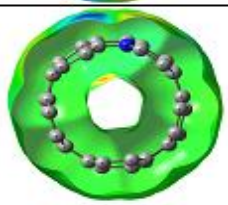
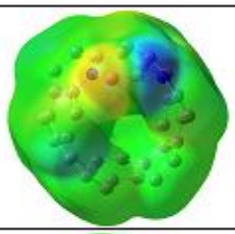
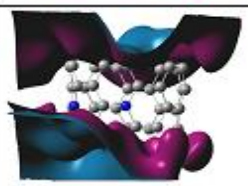
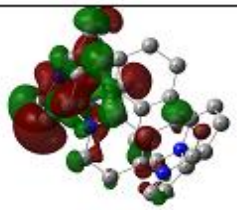
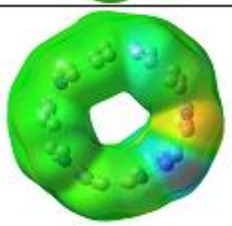
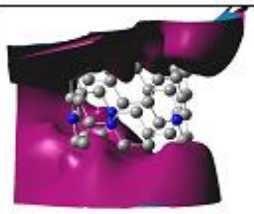
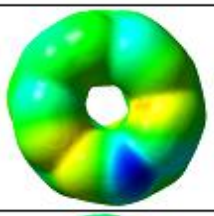
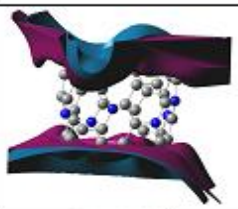
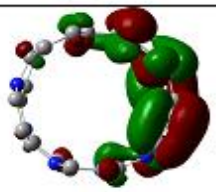
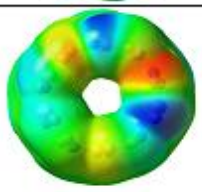
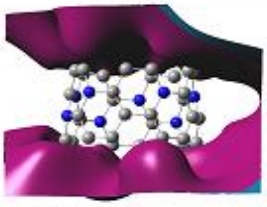
Conforme aumenta el contenido de N y estos átomos se distribuyen en el nanotubo, los orbitales de frontera se distribuyen en otras posiciones del nanotubo. Este comportamiento en la distribución especial de los orbitales de frontera visto en las Tabla 8 y Tabla 10 podría explicar el comportamiento armónico de los valores HOMO cuando N aumenta, como se observa en las figuras. Esta falta de uniformidad en la topología de los orbitales de frontera apreciada en las figuras de la Tabla 8 puede también explicar el comportamiento armónico de los valores HOMO observado en las figura 34 y figura 35 al aumentar y. Debido a que los orbitales moleculares dependen del número atómico Z y la distancia r como se observa en la ecuación 16 para moléculas poliatómicas, un incremento en el número atómico debido a la adición de un número par de átomos de N puede compensarse por la distribución geométrica de los otros átomos de N. Cuando un número impar de átomos de N se han incluido, esta compensación puede no ser observada por la asimetría de tal distribución.

La isosuperficie ESP (Superficie de Potencial Electrostático) muestra una distribución similar en todos los nanotubos, excepto para el $C_{39}N$, donde este potencial ingresa a la parte interna del nanotubo, fenómeno que no se observa en ninguna otra simulación realizada en este trabajo. Esto puede influir en el comportamiento de sustancias que se ingresen al nanotubo, dentro de las aplicaciones que este pueda presentar.

3.2.2.1.5 Densidad Total:

La topología de la densidad total de electrones(Tabla 8), no se muestra afectada por la presencia de átomos de N en la red. Ésta se aprecia rodeando siempre las paredes del tubo en un valor estándar de 0.02 a.u.. Al sobreponer la superficie HOMO, se aprecia la demarcación de regiones negativas (en rojo) y positivas (en azul) las cuales aparecen en las ubicaciones cercanas a los átomos de N. Este tipo de superficies ha sido explorado experimentalmente mediante el uso de la técnica Microscopía de Tunelamiento Cuántico STM, en donde se reproduce el tipo de superficie hallada en la simulación anterior [47].

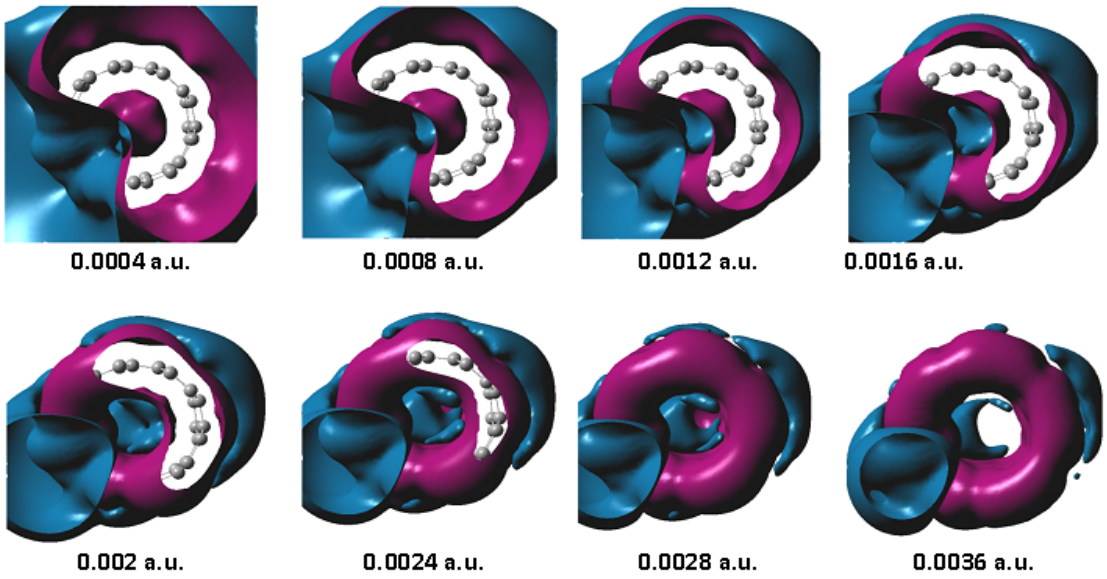
Tabla 9 Localización de HOMO, Densidad total de electrones y ESP para NTCa $C_{40-y}N_y$.

Fórmula Molecular	Orbital HOMO	Densidad Total	ESP (0.0004 eV/Å^2)
C_{40}			
$C_{39}N$			
$C_{38}N_2$			
$C_{36}N_4$			
$C_{34}N_6$			
$C_{32}N_8$			

3.2.2.1.6 Superficie de Potencial electrostático:

Esta superficie representa para el color rojo, en dónde se estabilizan las cargas negativas. Para el NTCa $C_{39}N$, fue el único que mostró que esta superficie penetra en el interior del nanotubo, indicando que una partícula electrófobica encuentra estabilización a lo largo de esta. Tal comportamiento se verificó para valores de la isosuperficie entre 0.0004 y 0.036 e/bohr^3 (a.u.). Para valores superiores a éste, la ESP rodea el nanotubo como se muestra en la Tabla 10 .

Tabla 10 Variación de la superficie ESP para el nanotubo $C_{39}N$.



Nanotubo ZIGZAG dopado con N:

3.2.1.1.5. Variación de la energía:

Para el NTCz $C_{x-y}N_y$ con x=48, se obtuvo la relación entre la energía de Hartree-fock y el numero e átomos de N, la cual resultó ser completamente lineal:

$$E(N) = -16.32N - 1792.8 \qquad \text{Ec. 31}$$

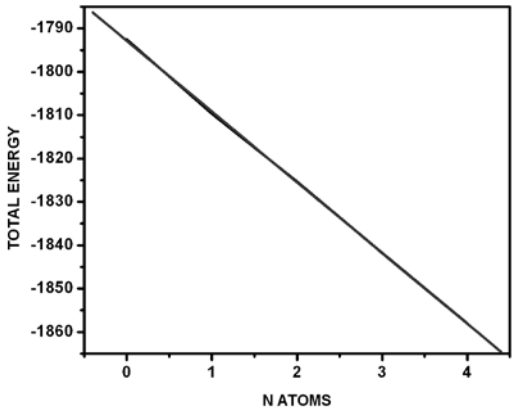


figura 35 Variación de la energía Total respecto al Número de átomos de N para NTCz $C_{48-y}N_y$.

3.2.1.1.6. Variación de los orbitales de frontera:

En forma similar al NTCa, el NTCz muestra un valor de N para el cual el valor del HOMO sufre una caída hacia 0, la cual se presenta en $C_{47}N$, haciendo que para este valor de N, la excitabilidad sea mayor. Para nanotubos puros se ha establecido el criterio para que el nanotubo sea puro; Ormsby sugiere que para que el tubo sea totalmente conductor, éste debe ser completamente benzenoide [48]. Sin embargo se aprecia que la inclusión de cierta cantidad de átomos de N, puede facilitar esta conductividad para nanotubos que no son completamente benzenoides, debido al exceso de electrones proporcionado por el átomo incluido, siendo preferente un comportamiento más conductor en un número impar de átomos de N.

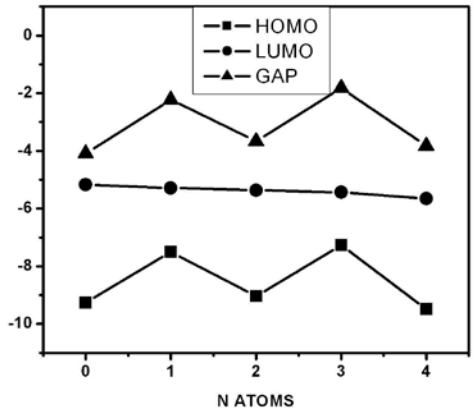


figura 36 Variación de los orbitales de frontera para NTCz $C_{48-y}N_y$

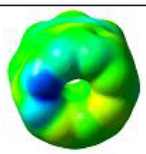
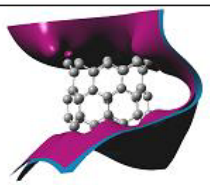
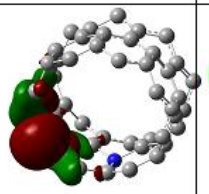
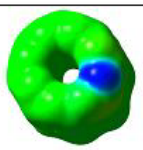
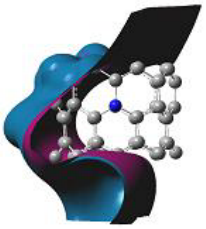
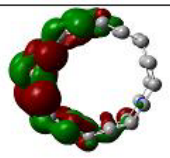
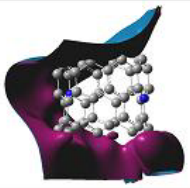
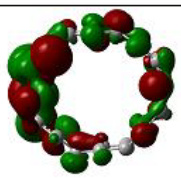
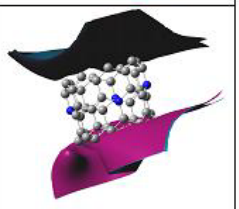
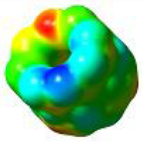
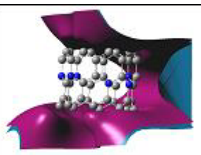
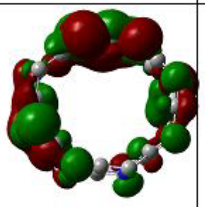
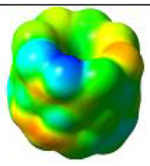
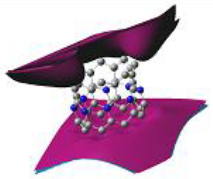
3.2.1.1.7. Superficies:

Contrario al CNTa, el CNTz puro, no muestra una uniformidad en la ubicación de sus orbitales de frontera, al contrario, algunas partes del nanotubo no exponen estos orbitales. Sin embargo se observa la preferencia de los orbitales del tipo antienlace a aparecer en el interior del tubo mientras que los de tipo enlace están en la parte externa. Estudios por Bulusheva sugieren que la reactividad de las superficies internas y externas del tubo serán diferentes. La distribución de densidad de carga de los orbitales de frontera en fragmentos de nanotubos (n,0) es corrida del interior al exterior del tubo. Como un resultado, las superficies del tubo están polarizadas en la dirección radial. Se espera que la superficie interna del tubo se comporte como aceptor y preferiblemente ligar elementos donadores, como metales. La superficie externa puede tener propiedades donadoras y ser mas reactiva con halógenos [10].

Lo cual significa que los enlaces y los antienlaces no pueden hacer reacciones en todas las partes del tubo. Esto afectaría las aplicaciones en los cuales los nanotubos son decorados con diferentes sustancias con miras a su funcionalización. Al incorporarse átomos de nitrógeno, los orbitales de frontera tienden a rodear al átomo de nitrógeno, fenómeno que se deja de percibir

conforme aumenta N, y estos átomos se distribuyen mejor en el tubo, haciendo que los orbitales de frontera aparezcan en partes del mismo, como por ejemplo en el tubo $C_{42}N_6$, donde los orbitales mencionados abarcan todo el tubo. La densidad total de electrones, así como la ESP, muestran un comportamiento muy regular conforme aumenta el contenido de N.

Tabla 11 Localización de HOMO, Densidad total de electrones y ESP para NTCz $C_{48-y}N_y$.

Fórmula Molecular	Orbital HOMO	Densidad Total	ESP
C_{48}			
$C_{47}N$			
$C_{46}N_2$			
$C_{44}N_4$			
$C_{42}N_6$			
$C_{40}N_8$			

3.2.3 Espectro Raman:

Las simulaciones del espectro Raman de Nanotubos de Carbono puros (figura 28 y figura 32) y dopados (figura 39 y figura 40), muestran que la presencia de un átomo de nitrógeno, más pesado que uno de carbono, causa un incremento en la intensidad de las vibraciones relacionadas con el pico G, en comparación con las bandas RBM, lo cual se observa en ambos casos: Armchair y zigzag [49]. En el nanotubo armchair $C_{39}N$ un movimiento tangencial del átomo de N es responsable de una banda elevada cerca de 1500 cm^{-1}. En la figura 39 se observa un incremento en el número de bandas en casi todas las frecuencias, en comparación con el espectro de los nanotubos puros. Maldonado y colaboradores [19] han reportado multiplicidad de picos Raman en experimentos con nanotubos de carbono dopados y el incremento de algunas bandas Raman relacionadas con la banda D, las cuales se asocian con espaciado irregular y como indicador de defectos en la red. De igual manera, ha sido reportada una banda no observada en nanotubos puros, pero fuertemente notoria en nanotubos de carbono dopados como un hombro en el espectro Raman. Esta banda está relacionada con grafito desordenado. Por medio de información experimental se encontró que esta característica es un indicador de presencia de nitrógeno en la red [19]. El grafeno dopado con N muestra una ampliación de la banda G (figura 39 y figura 40) tal como lo ha reportado experimentalmente Panchakarla y colaboradores [20] en resultados experimentales, y se espera tener un comportamiento similar en nanotubos de carbono[20]. En forma similar a la propuesta de Park y colaboradores donde se considera que la banda G en el espectro de Raman Resonante es una función del ángulo Quiral, la metalicidad y de la posición de la energía de fermi, la inclusión de átomos de N puede ser tenida en cuenta en trabajos futuros [50].

Tsang y colaboradores [51] han encontrado experimentalmente que corrimientos en la banda G tanto para nanotubos metálicos como semiconductores se presentan en respuesta a cambios en la densidad de carga inducida por un campo externo. De esta manera puede probarse la el dopaje

local de un nanotubo de carbono, o densidades de portadores de carga inducidos por interacciones ambientales cuya escala está determinada por el límite de difracción de la luz [51].

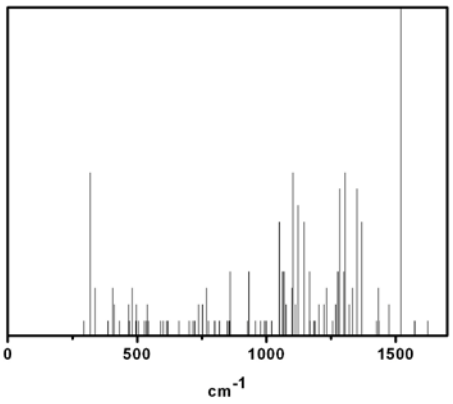


figura 37 Espectro Raman del nanotubo armchair $C_{39}N$.

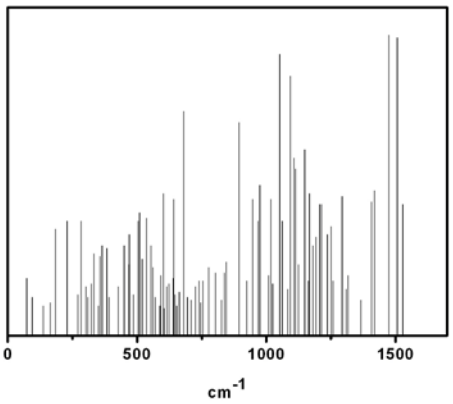


figura 38 Espectro Raman del nanotubo zig zag $C_{47}N$.

Dopaje endohédrico de CNTa $C_{40-y}N_y$:

3.2.1.1.8. ***Absorción***:

Las propiedades de absorción de los nanotubes de carbono han sido ampliamente estudiadas experimentalmente, incluso se ha creado materiales superhidrofóbicos a partir de compuestos con nanotubos de carbono [52]

Por otro lado, Ganji y colaboradores [53] simularon la capacidad de nanotubos de carbono para interactuar con agentes nerviosos, encontrando una preferencia para la fisisorción de la molécula, aunque establecen que es mayor la capacidad de adsorción para tubos metálicos que

semiconductores, lo cual indica la dependencia de estas propiedades tanto de la geometría como de las propiedades electrónicas del tubo[53] [54].

Se introdujeron diferentes moléculas en el interior del nanotubo de carbono y se evaluó el cambio de las propiedades electrónicas y químicas del sistema. En particular se estudió el potencial químico μ, la dureza η, la suavidad s, y la electrofilicidad w de acuerdo con lo reportado por Rafati [11]. De igual forma se analiza la energía de unión Eb (Binding Energy) para observar la tendencia a la fisisorción o quimisorción de una molécula cercana o en el interior de un nanotubo de carbono $C_{40-y}N_y$.

El potencial electrónico químico (μ) se calculó como la mitad de la energía del nivel de fermi (E_{HOMO}) mas el primer valor propio de la banda de valencia (E_{LUMO}) como se muestra [12][11]:

$$\mu = \frac{(E_{HOMO} - E_{LUMO})}{2} \qquad \text{Ec. 32}$$

La definición de Dureza es:

$$\eta = \frac{(I - A)}{2} = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \qquad \text{Ec. 33}$$

Donde I y A son el potencial de ionización y la afinidad electrónica de la molécula del sistema respectivamente.

Moléculas duras entonces, tienen un gran gap HOMO – LUMO, mientras que las moléculas suaves tienen uno pequeño.

La suavidad global S del estado de equilibrio de un sistema electrónico a temperatura T, se define como:

$$S = \frac{1}{2\eta} \qquad \text{Ec. 34}$$

El índice de electrofilicidad w se define:

$$w = \left(\frac{\mu^2}{2\eta}\right) \qquad \text{Ec. 35}$$

Se propuso como una medida del poder electrofílico de una molécula[11] .

Agua endohédrica:

Al introducir una molécula de agua (H_2O) en el interior del tubo se observa que las propiedades varían muy poco con respecto al sistema $C_{40-y}N_y$ excepto para y=2, en donde el porcentaje de variación toma valores significativos cercanos o superiores al 10% para algunas de las variables.

Tabla 12 Valores de los orbitales de frontera, potencial químico μ, dureza η, suavidad s, y electrofilicidad w

	Homo	Lumo	Homo-Lumo	u	n	s	w
C_{40} + H_2O	-9,197	-4,423	-4,774	-6,810	2,387	0,209	9,715
C_{40}	-9,173	-4,467	-4,706	-6,820	2,353	0,212	9,883
$C_{39}N$ +H_2O	-7,313	-4,510	-2,803	-5,911	1,401	0,357	12,466
$C_{39}N$	-7,279	-4,535	-2,744	-5,907	1,372	0,364	12,716
$C_{38}N_2$ + H_2O	-9,554	-5,283	-4,271	-7,419	2,136	0,234	12,886
$C_{38}N_2$	-9,484	-4,767	-4,716	-7,125	2,358	0,212	10,765

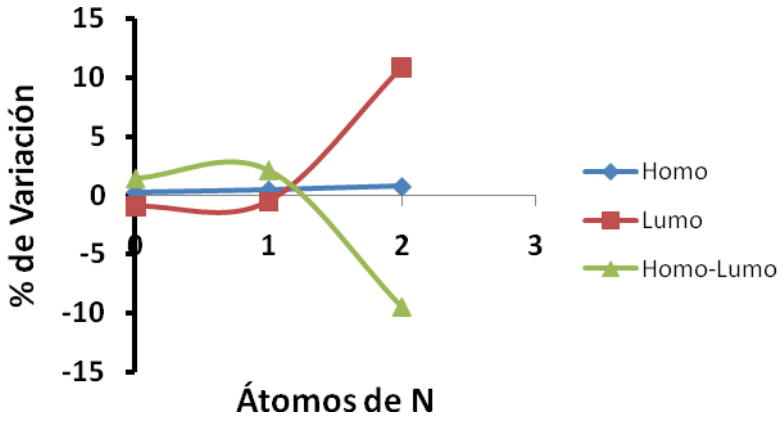


figura 39 Variación de los orbitales de frontera para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con agua en el interior del tubo.

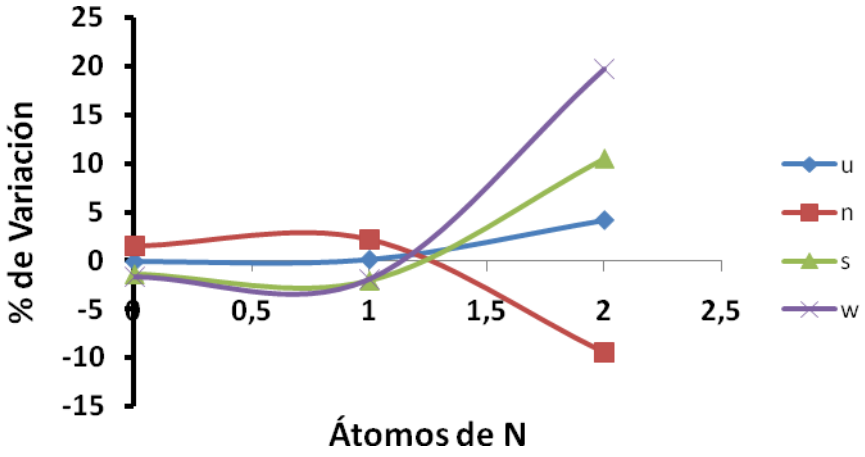


figura 40 Variación de potencial químico μ,dureza η, suavidad s, y electrofilicidad w para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con agua en el interior del tubo.

3.2.2.4.1 Energía de Unión (Binding Energy):

Al incorporar agua en el interior del tubo se obtiene que el valor de la energía de unión mediante la ecuación 36 varía para diferentes valores de N, siendo favorable para la fisisorción cuando y=1 [55].

$$Eb = \frac{E(CNT) + nE(M) - E(nM - CNT)}{n} \qquad \text{Ec. 36}$$

Tabla 13 Energía de Unión Eb para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con agua en su interior.

	E CNT	E H_2O	E CNT + H_2O	Eb	Eb (eV)
C_{40}	-1492,928	-74,9607003	-1567,959	0,07029968	1,91292459
$C_{39}N$	-1511,178	-74,9607003	-1586,137	-0,00170032	-0,04626741
$C_{38}N_2$	-1536,295	-74,9607003	-1600,63651	-10,6191936	-288,958877

Etanol endohédrico:

Tabla 14 Valores de los orbitales de frontera, potencial químico μ, dureza η, suavidad s, y electrofilicidad w

	HOMO	LUMO	Gap	μ	η	s	w
C_{40}+ET	-7,329	-4,560	-2,769	-5,944	1,385	0,361	12,760
C_{40}	-9,173	-4,467	-4,706	-6,820	2,353	0,212	9,883
$C_{39}N$+ET	-7,273	-4,621	-2,652	-5,947	1,326	0,377	13,338
$C_{39}N$	-7,279	-4,535	-2,744	-5,907	1,372	0,364	12,716
$C_{38}N_2$+ET	-9,521	-5,275	-4,246	-7,398	2,123	0,236	12,888
$C_{38}N_2$	-9,484	-4,767	-4,716	-7,125	2,358	0,212	10,765
$C_{37}N_3$+ET	-7,329	-4,560	-2,769	-5,944	1,385	0,361	12,760
$C_{37}N_3$	-9,173	-4,467	-4,706	-6,820	2,353	0,212	9,883
$C_{36}N_4$+ET	-7,273	-4,621	-2,652	-5,947	1,326	0,377	13,338
$C_{36}N_4$	-7,279	-4,535	-2,744	-5,907	1,372	0,364	12,716

Se aprecia que para el nanotubo puro, el cambio en estas variables es muy significativo (20 y 40 % para HOMO y Gap) mientras que al tener átomos de nitrógeno en su pared, este cambio es reducido (entre 0 y 10) y para algunos valores de N incluso es casi cero, como en el caso N=4.

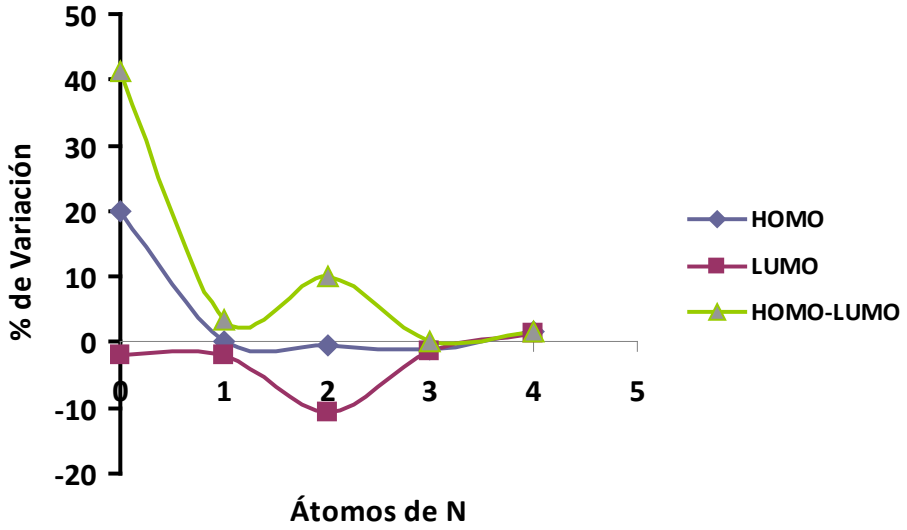


figura 41 variación de los orbitales de frontera, para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con etanol en el interior del tubo

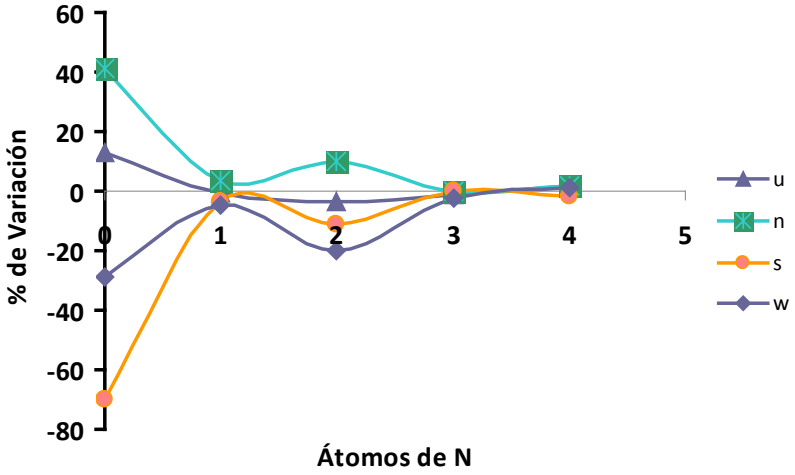


figura 42 Variación, potencial químico μ,dureza η, suavidad s, y electrofilicidad w para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con etanol en el interior del tubo

3.2.2.5.1 Energía de Unión (Binding Energy):

Se obtuvo para el etanol en el interior del nanotubo las siguientes energías de unión mostrando que diferentes valores de N modifican esta energía, aunque siempre tiene valores muy elevados en eV, lo cual indica que tiende a tener quimisorción. Para cuando N=2 este valor es muy reducido comprado con los otros (-29 eV), aunque todavía no se puede hablar de fisisorción.

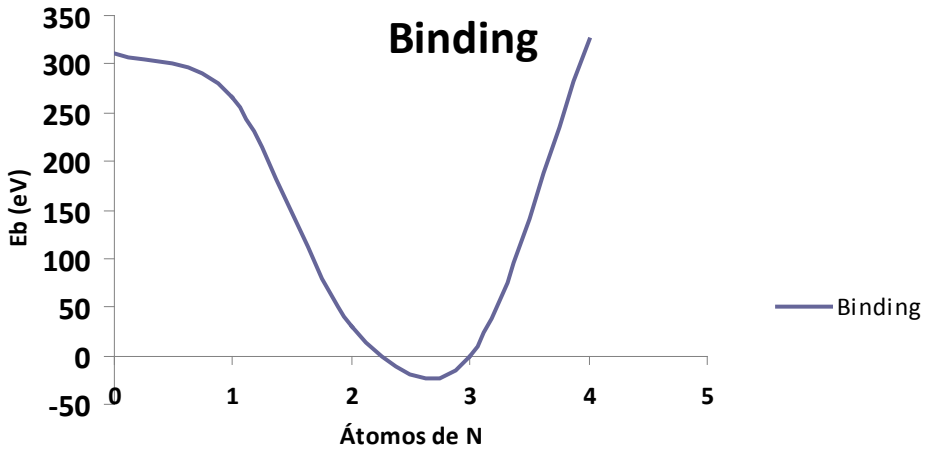


figura 43 Energía de Unión Eb para el sistema NTCa $C_{40-y}N_y$ con etanol en su interior.

La absorción de sustancias en nanotubos con Nitrógeno en las paredes está marcadamente influenciada por el número de átomos de N en la pared, encontrándose que para cuando se introduce agua en el CNTa $C_{39}N$, ésta tiende a sufrir fisisorción dado el valor reducido de la Eb para el sistema (-0,0463 eV) y el reducido cambio en los orbitales de frontera con respecto al nanotubo sin agua en su interior. Para el etanol, esta posible absorción tiene valores de Eb muy elevados los

que lo hace inestable, aunque para $C_{38}N_2$ este toma valores más reducidos que permiten pensar en una quimisorción para este sistema.

Se observa que el espectro Raman simulado coincide con el espectro Raman experimental de los nanotubos de carbono obtenidos así como los desarrollados experimentalmente y reportados en la literatura [13,15], dado que las principales bandas RBM, D y G para nanotubos de carbono aparecen en ambos tipos de espectro. Por lo tanto es de esperar que las simulaciones en cuanto a orbitales de frontera, Energía, densidad electrónica realizadas para nanotubos de pared simple sean de igual forma atribuibles al comportamiento de nanotubos obtenidos en laboratorio. De lo anterior puede esperarse que al dopar este tipo de nanotubos sus propiedades conductoras cambien, así como su capacidad de absorber moléculas, las cuales a su vez dependen de la cantidad de átomos de nitrógeno ubicados en la red. De esta manera se sugiere como trabajo futuro la incorporación de átomos de nitrógeno en nanotubos producidos por la técnica CVD y PECVD, con el fin de estudiar el cambio de sus propiedades electrónicas mediante técnicas de espectroscopía Raman y SPM.

4. Conclusiones:

- Se produjeron películas de nanotubos de carbono de pared simple sobre sustrato de silicio con diámetros de 1.49nm y 1.45nm, y tamaño de cristalito de 4.4875 nm y 3.7431 nm, utilizando la técnica CVD.

- Se observó que películas de nanotubos de carbono pueden ser crecidas a temperaturas del sustrato de 570 °C, utilizando como catalizador recubrimientos de Ti, Zr y Al así como sustrato de Si. La proporción de gases utilizada es de 2% CH_4 y 98% H_2 a una presión de 2.1 mbar y 7.1 mbar. Se encontró que un voltaje de 500 V es adecuado como descarga glow para evitar la aparición de sparks u otro tipo de descarga no deseada. No se requiere de calentamiento adicional para el sustrato, siendo suficiente el proporcionado por el filamento de tungsteno de 1 mm de diámetro a 2000°C y 1,5 cm de distancia del sustrato.

- Se implementó un sistema de deposición química de vapores que permite producir películas con contenido de carbono en forma de nanotubos de carbono de pared simple. Se cuenta con el listado de ensayos del reactor, la hoja de vida del equipo y el manual de procedimiento para producir nanotubos de carbono de pared simple.

- Se caracterizaron por medio de las técnicas SEM, FTIR y espectroscopía Raman las estructuras producidas encontrando que su estructura es de pared simple dada la aparición de la banda RBM, con diámetros de 1.49nm y 1.45nm, correspondientes a una quilaridad de (15,6) y (17,2). Tales nanotubos muestran vibraciones de FTIR en 850 y en 1590 correspondiente a la vibración del enlace C-C.

- Se simularon nanotubos de carbono de pared simple con quilaridad (5,5) y (9,0) utilizando es software gaussian 98, con la aproximación de Hartree Fock, el método de single point energy y las bases STO-3G, y 6-21G, mostrando una distribución uniforme de los orbitales de frontera HOMO y LUMO para el nanotubo armchair (5,5) y una distribución menos uniforme para el nanotubo zigzag. Se observó un menor GAP de energía cuando se introduce un número impar de átomos de N en la pared de éstos, así como cambios en su superficie de potencial electrostático, la aparición de nuevos picos en el espectro Raman y el corrimiento de algunos de éstos.

- Las simulaciones DFT realizadas sobre nanotubos de carbono (5,5) y (9,0) muestran que la energía total aumenta conforme aumenta el número de átomos de carbono que compone el nanotubo.

- Los espectros vibracionales obtenidos muestran las bandas Raman características para nanotubos de carbono correspondientes a la banda RBM, D y G.

- De igual forma se halló que la carga tiende a ser neutra en la región interna del tubo pero negativa en los átomos del borde del tubo.

- Los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO muestran una distribución uniforme para orbital tipo enlace y anti-enlace en el caso de nanotubos tipo armchair. Para los nanotubos zig zag esta distribución es menos uniforme ubicándose preferencialmente en sectores opuestos del tubo.

- La densidad total de electrones se distribuye de manera uniforme, con pequeñas depresiones en la superficie que coinciden con la región central de los hexágonos que forman la pared.

- Al contener átomos de nitrógeno en la pared, el valor absoluto de la energía total aumenta linealmente conforme aumenta el contenido de nitrógeno. Nuevas bandas en el espectro raman aparecen como consecuencia de la inclusión de Nitrógeno así como el aumento de la banda G en el espectro, lo cual se explica por una mayor vibración en la posición atómica del átomo de nitrógeno. La Densidad total de electrones se distribuye de forma uniforme por las paredes del tubo, aunque se observan valores negativos en las regiones donde se ubican los átomos de N. El cambio de éstas propiedades hacen que la absorción de moléculas del tubo se altere mostrando fisisorción de agua en el caso de $C_{39}N$ y quimisorción de metano para el mismo nanotubo.

Bibliografía

1. **Melissa Paradise, Tarun Goswami.** Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials and Design.* 2007, 28, pp. 1477–1489.

2. **Yongjin Zoua, Cuili Xiang, Lixian Suna, Fen Xua.** Amperometric glucose biosensor prepared with biocompatible material and carbon nanotube by layer-by-layer self-assembly technique. *Electrochimica Acta.* 2008, 53, pp. 4089–4095.

3. **M Meyyappan, Lance Delzeit, Alan Cassell and David Hash.** Carbon nanotube growth by PECVD: a review. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003, 12, pp. 205–216.

4. **M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, G. Dresselhaus et al.** New Directions In Nanotube Science. *Materials Today.* 2004, Vol. October, pp. 30 – 45.

5. **L., Duclaux.** Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled). *Carbon.* 2002, Vol. 40, pp. 1751–1764.

6. **Phillip., Ball.** Roll up for the revolution. . *Nature .* 2001, Vol. 414.

7. *Effects of the pressure on growth of carbon nanotubes by plasma-enchanced hot filament CVD at low substrate temperature.* **Wang, Lee, Choi, Hao.** 2004, Applied Surface Science , Vol. 236, pp. 6–12.

8. **Mustafa Soylak, Yunus Emre Unsal.** Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk. *Food and Chemical Toxicology.* 2010, 48, p. 1511.

9. **Upadhyayula, Shuguang Deng, Martha C. Mitchell, Geoffrey B. Smith.** Review Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review Venkata K.K. *Science of the Total Environment.* 2009, 408, pp. 1–13.

10. **L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, D. A. Romanov, and D. Tomanek.** Electronic Structure of (n,0) Zigzag Carbon Nanotubes: Cluster and Crystal Approach.

11. **Amir Abbas Rafati, Seyed Majid Hashemianzadeh, Zabiollah Bolboli Nojini.** Effect of the adsorption of oxygen on electronic structures and geometrical parameters of armchair single-wall

carbon nanotubes: A density functional study. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2009, Vol. 336, pp. 1–12.

12. **Galano, Annia.** On the influence of diameter and length on the properties of armchair single-walled carbon nanotubes: A theoretical chemistry approach. *Chemical Physics.* 2006, Vol. 327, pp. 159–170.

13. **M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito.** Review Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon.* 2002, Vol. 40, pp. 2043–2061.

14. **N., Popov. V.** Carbon nanotubes: properties and application. *Materials science & engineering.* 2004, Vol. 43, 3, pp. 61-102.

15. **Dresselhaus. M.S, Dresselhaus. G, Saito. R, Jorio. A.** Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports.* 2005, Vol. 409, pp. 47–99.

16. **S. Santangelo, M. Dhanagopal, G. Faggio, G. Messina, A. Pistone, M. Lanza, C. Milone.** Preparation of nanotubes-clay hybrid systems by iron-catalyzed isobutane decomposition. *Diamond & Related Materials.* 2010, 19, pp. 599–603.

17. **Tamas Ungar, Jeno Gubicz , Gabor Ribarik , Cristian Pantea , T. Waldek Zerda.** Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis. *Carbon.* 2002, 40, pp. 929–937.

18. **J. Wei, H. Hu, H. Zeng, Z. Zhou, W. Yang, P. Peng,.** Effects of nitrogen substitutional doping on the electronic transport of carbon nanotube. *Physica E.* 2008, Vol. 40, p. 462 .

19. **Stephen Maldonado, Stephen Morin, Keith J. Stevenson.** Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon.* 2006, 44, pp. 1429–1437.

20. **L.S. Panchakarla, A. Govindaraj, C.N.R. Rao.** Review Boron- and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene . *Inorganica Chimica Acta.* 2010, Vol. Article in press.

21. **T. Belin, F. Epron.** Review Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B.* 2005, Vol. 119, pp. 105–118 .

22. **Choy., K.L.** *Chemical vapour deposition of coatings*Progress in Materials Science , . 2003, Vol. 48 , pp. 57–170.

23. **Kanzow H., Ding A.** Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60 p.p. 11180.

24. **Delzeit L., McAninch I., Cruden B. A., Hash D., Chen B., Han J., Meyyappan M.**. *J. Appl. Phys.*. 2002, vol. 91 p.p. 6027.

25. **Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle, and Keiji Morokuma.** Single-walled carbon nanotube growth from a cap fragment on an iron nanoparticle: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations. *PHYSICAL REVIEW B .* 2009, Vol. 79, p. 195415.

26. **M. Grujicic, G. Cao, Bonnie Gersten.** Materials Science and Engineering B. *An atomic-scale analysis of catalytically-assisted chemical vapor deposition of carbon nanotubes.* 2002, 94, pp. 247-259.

27. **David Hash, Martin Bell, Kennet Teo, Brett ruden, William Milne and M Meyyappan.** An investigation of plasma chemistry for dc plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes and nanofibres. *Nanotechnology.* 2005, Vol. 16, pp. 925–930.

28. **Y. Miyauchi *et al.*.** Cross-Polarized Optical Absorption of Single-Walled Nanotubes Probed by Polarized Photoluminescence Excitation Spectroscopy. Physical Review B. 2006, Vol. 74 p.p. 205440.

29. **Joseph M. Zaug.** Sound speed and termal property measurements of inter materials: laser spectroscopy and the diamond-anvil cell. Topical conference on Shock compression of condensed matter of the American Physical Society. 1997

30. **Taga., Adrian.** *Materials Engineering Using Density Functional Theory. Doctoral thesis in Physics.* Stockholm : Royal Institute of Technology, 2004.

31. **Levine, Ira.** *Química Cuántica.* Madrid : Pearson Educacion, 2001.

32. **Dong-Lai Wang, Xiao-Ping Sun, Hong-Tao Shen, Dong-Yan Hou, Yu-Chun Zhai.** A comparative study of the electrostatic potential of fullerene-like structures of Au32 and Au42. *Chemical Physics Letters.* 2008, Vol. 457, pp. 366–370 .

33. **Urban Borstnik, et al.** Electronic structure properties of carbon nanotubes obtained by density functional calculations. *Chemical Physics Letters.* 2005, 411 , págs., pp. 384–388.

34. **M.F. Budyka, T.S. Zyubina, A.G. Ryabenko, S.H. Lin, A.M. Mebel,.** Bond lengths and diameters of armchair single wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters.* 2005, Vol. 407, pp. 266–271.

35. **ERKOÇ, SAKIR.** STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES. *International Journal of Modern Physics C,.* 2000, Vols. 11,, 1, pp. 175-182.

36. **Attila Szabo.** Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory – Paperback. 1996), Dover Publications.

37. **Arango, Yulieth Cristina.** *Implementación de un sistema de arcos pulsados para la producción de recubrimientos duros de TiN.* s.l. : Universidad Nacional de Colombia, 2004.

38. **Hao Yu, Qiang Zhang, Qunfeng Zhang, Qixiang Wang, Guoqing Ning, Guohua Luo, Fei Wei.** Effect of the reaction atmosphere on the diameter of single-walled carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition. *Carbon 44.* 2006, pp. 1706–1712 .

39. **Yung Joon Jung, Bingqing Wei, Robert Vajtai, and Pulickel M. Ajayan.** Mechanism of Selective Growth of Carbon Nanotubes on SiO2/Si Patterns. *NANO LETTERS 2003 .* 2003, Vol. 3, 4, pp. 561-564.

40. **Frisch M. J, Trucks. G. W. et al.** *Gaussian 98.* [A.11.2 Revision] Pittsburgh PA : Gaussian, Inc., 2001.

41. **Tzong-Ming Wu, Yen-Wen Lin.** Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties. *Polymer.* 2006, 47, pp. 3576–3582.

42. **P. Finnie, A. Li-Pook-Than , J. Lefebvre , D.G. Austing.** Optimization of methane cold wall chemical vapor deposition for the production of single walled carbon nanotubes and devices. *Carbon.* 2006, 44 (, pp. 3199–3206 .

43. **P. Ayala, R. Arenal, M. Rümmeli, A. Rubio, T. Pichler.** The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *CARBON.* 2010, Vol. 48, pp. 575–586.

44. **Deyu Lu, Yan Li, Slava V. Rotkin,† Umberto Ravaioli, and Klaus Schulten.** Finite-Size Effect and Wall Polarization in a Carbon Nanotube Channel . *NANO LETTERS.* 2004, Vol. 4, 12, pp. 2383-2387.

45. **Rafail F. Khairutdinov, Mikhail E. Itkis, and Robert C. Haddon.** Light Modulation of Electronic Transitions in Semiconducting Single Wall Carbon Nanotubes. *NANO LETTERS.* 2004, Vols. 4, No., 81529, p. 1533 .

46. **Guixiao Jia, Junqian Li, Yongfan Zhang.** Electronic structures and hydrogenation of a chiral single-wall (6,4) carbon nanotube: A density functional theory study. *Chemical Physics Letters.* 2006, Vol. 418, pp. 40–45.

47. **Sebastian A. Reyes, Alexander Struck, and Sebastian Eggert.** PHYSICAL REVIEW B. *Lattice defects and boundaries in conducting carbon nanotubes.* 2009, Vol. 80, 075115 .

48. **King, Jason L. Ormsby and Benjamin T.** Clar Valence Bond Representation of pi Bonding in Carbon Nanotubes. *J. Org. Chem.* 2004, Vol. 69, 13, pp. 4287-4291.

49. **R. Droppa, P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, F. Alvarez,.** *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2002, Vol. 874, pp. 299–302, .

50. **J. S. Park, K. Sasaki, R. Saito, W. Izumida, M. Kalbac, H. Farhat, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus.** Fermi energy dependence of the G-band resonance Raman spectra of single-wall carbon nanotubes. *PHYSICAL REVIEW B.* 2009, Vol. 80, p. 081402.

51. **J. C. TSANG, M. FREITAG, V. PEREBEINOS, J. LIU AND PH. AVOURIS.** Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes. *nature nanotechnology.* 2007, Vol. 2, pp. 725 - 730.

52. **Kenneth K. S. Lau, Jose Bico, Kenneth B. K. Teo, Manish Chhowalla, Gehan A. J. Amaratunga, William I. Milne, Gareth H. McKinley, and Karen K. Gleason.** Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. *NANOLETTERS.* 2003, Vol. 3, 12, pp. 1701-1705 .

53. **Masoud Darvish Ganji, Mahmoud Tajbakhsh, Mozayyan Laffafchy.** Nerve agents interacting with single wall carbon nanotubes: Density functional calculations. *Solid State Sciences.* 2010, Vol. En imprenta.

54. **Sylvain Latil, Stephan Roche, and Jean-Christophe Charlier.** Electronic Transport in Carbon Nanotubes with Random Coverage of Physisorbed Molecules. *NANO LETTERS.* 2005, Vol. 5, 11 , pp. 2216-2219.

55. **I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso.** Density functional study of molecular hydrogen coverage on carbon nanotubes. *Computational Materials Science.* 2006, Vol. 35, pp. 238–242.

Trabajos relacionados con la tesis:

Presentación en Eventos:

1. “Obtención del Espectro Vibracional de un Nanotubo de Carbono de Pared simple (SWNT) por Métodos Computacionales”. Presentación Oral. V Congreso Internacional de Ingeniería Física. México D.F., México. Mayo de 2010.

2. “Simulación de la Superficie de Potencial Electrostático del Nanotubo Tipo Armchair $C_{39}N$ con Moléculas en su Interior”. Presentación Oral. II Congreso Nacional de Ingenieria Fisica. Pereira, Colombia. Septiembre 2010.

3. “Simulation of Nitrogen Doped Carbon Nanotubes Using DFT Methods”. 5^{th} International Conference on Surfaces, Coatings and Nanoestructured Materials. Presentación Oral. Reims, Francia. Octubre de 2010.

Publicaciones:

1. *Gonzalo Iván Alzate López, Juan Manuel González Carmona, Jorge Eduardo Cardona Valencia, Elizabeth Restrepo Parra, Pedro José Arango Arango.* "Obtención del Espectro Vibracional de un Nanotubo de Carbono de Pared simple (SWNT) por Métodos Computacionales". Memorias del V Congreso Internacional de Ingeniería Física. México D.F.

2. *Gonzalo Iván Alzate López, Rogelio Ospina, Pedro José Arango Arango* "Simulación de la Superficie de Potencial Electrostático del Nanotubo Tipo Armchair $C_{39}N$ con Moléculas en su Interior". Sometido a evaluación Revista Scientia et Technica (Universidad Tecnológica de Pereira).

5. ANEXOS:

A. Anexo: PROCEDIMIENTO: Producción de películas de carbono mediante CVD

	LABORATORIO DE FÍSICA DEL PLASMA *PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS* *PROCEDIMIENTO* ***Producción de películas de carbono mediante CVD***	CÓDIGO: FECHA: VERSIÓN: Página 109 de 136

OBJETIVO

Producir nanotubos de carbono mediante la técnica de deposición química en fase vapor (CVD)

ALCANCES

- Producción de películas de carbono sobre sustratos mediante métodos químicos de deposición de vapores.

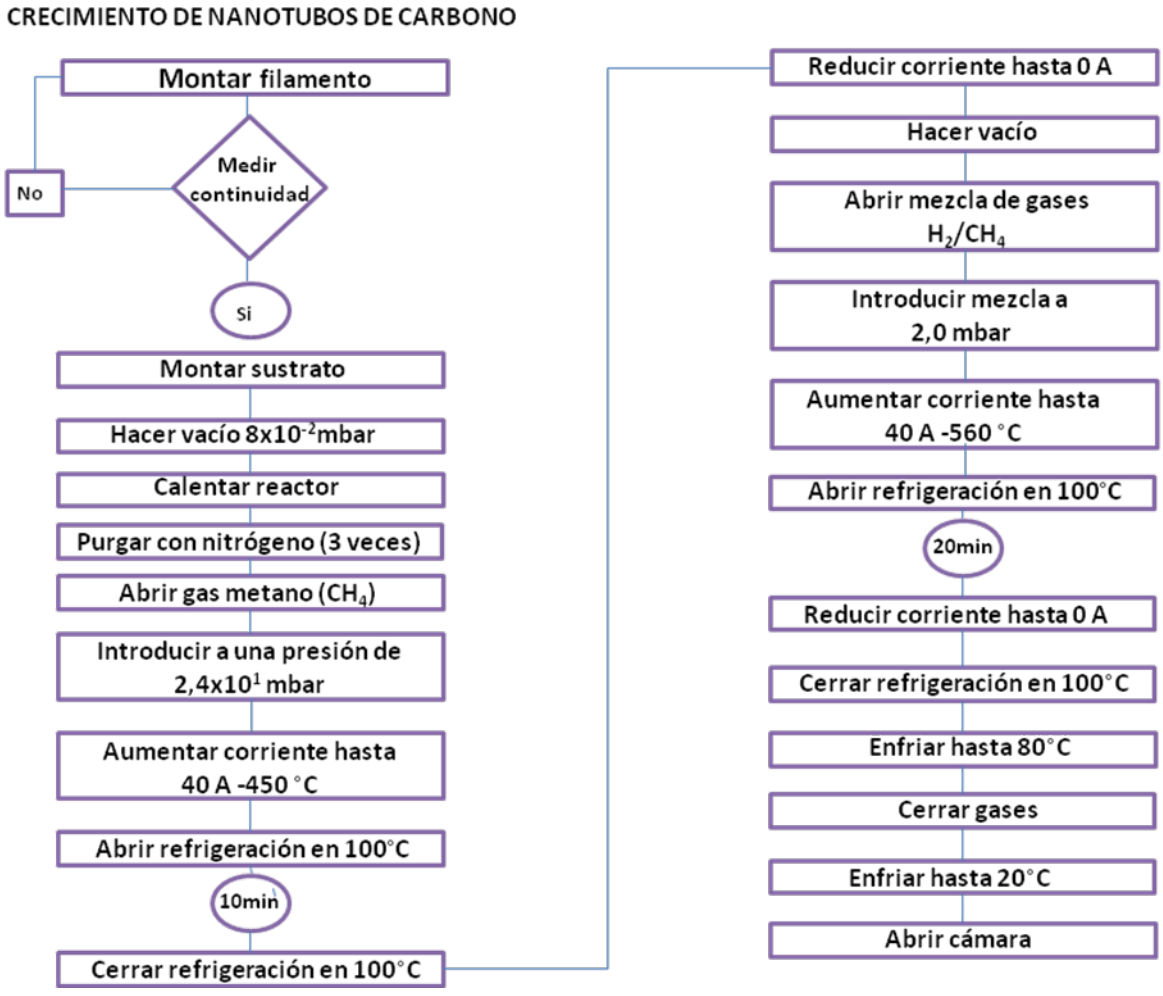
- Producción de nanotubos de carbono de mono capa.

3. DEFINICIONES

CVD Proceso químico para depositar capas de distintos materiales sobre un sustrato.
BOMBA DE VACÍO Elemento de extracción de aire del sistema
CÁMARA DE VACÍO Lugar donde se da la extracción de aire
SENSOR PIRANI Sensor que permite conocer la presión de la cámara **en un** rango de 500 mbar hasta 10-3mbar
PUENTE RECTIFICADOR Componente electrónico que rectifica una señal de corriente alterna.
FUENTE DC PARA FILAMENTO Circuito electrónico que convierte una entrada de 220 voltios ac en una salida variable de corriente directa hasta 50 amperios.
FILAMENTO DE TUNGSTENO Alambre de tungsteno de alta pureza de 1mm de diámetro.

SUSTRATO Hoja delgada de Silicio con orientación cristalina conocida.
CATALIZADOR Recubrimiento sobre la hoja de silicio de metales de transición (Fe, Co, Ni, TiAl, TiZr, etc) que facilita el crecimiento de estructuras de carbono a partir de hidrocarburos a alta temperatura.
GAS PRECURSOR Gás que contiene las especies reactivas requeridas para la producción de estructuras de carbono.
METANO (CH_4) Hidrocarburo formado por un átomo de carbono y 4 de hidrogeno.
HIDRÓGENO (H_2)
MEZCLA DE GASES (CH_4/ H_2) Mezcla de metano e hidrógeno utilizada como gas precursor para el crecimiento de estructuras de carbono.
LLAVE CONTROLADORA DE FLUJO Llave utilizada para regular y controlar el flujo de los gases que entran a la cámara de vacío.
LLAVE CONTROLADORA DE VACÍO Llave que permite o impide la extracción de gases dentro de la cámara.
TERMOCUPLA Dispositivo que mide la temperatura en el sustrato.
REFRIGERACIÓN Sistema de tuberías que transportando agua u otro liquido refrigerante reducen la temperatura de los componentes.

4. DIAGRAMA DE FLUJO



DESCRIPCION DE ACTIVIDADES

ACTIVIDADES	DESCRIPCION	TIEMPO REQUERIDO	RESPONSABLE	INSUMOS QUE UTILIZA
Montar filamento	Utilizar de 8 a 10 cm de filamento de W de 1mm de diámetro, espiralado para asegurarlo a los soportes de cobre. Utilizar llave Bristol de tamaño adecuado y apretar firmemente.	15 min	Operario	Filamento de W.
Medir continuidad	Configurar multímetro en modo continuidad, posicionar un terminal en cada soporte del filamento. Debe haber una clara señal de continuidad.	1 min	Operario	Multímetro
Montar sustrato	Posicionar el sustrato sobre el soporte cerámico. Medir distancia al filamento.	2 min	Operario	Sustrato de silicio y regla.
Hacer vacío	Abrir la llave de la bomba mecánica y encender dicha bomba.	1 min	Operario	
Calentar reactor	Encender la fuente del filamento hasta una corriente entre 5 y 7 A y controlar temperatura máximo hasta 40ºc en el sustrato.	5 min	Operario	Filamento de W.
Purgar	Introducir gas nitrógeno hasta una presión de 3.5 mbar y volver a hacer vacío. Realizar lo anterior al menos 3	30 min	Operario	Gas nitrógeno

	veces.			
Abrir gas metano (CH_4)	Abrir el cilindro contenedor de gas metano, abrir llave de paso y tener la llave extirpadora a bajo flujo.	5 min	Operario	Gas metano
Introducir a una presión de $2,4x10^1$	Abrir válvula para entrada de gases sutilmente hasta una presión de $2,4x10^1$mbar	5 min	Operario	Gas metano
Aumentar corriente hasta 40 A- 450 ºC	Incrementar el valor de voltaje del voltpack hasta el valor de corriente máximo (40 A).	15 min.	Operario	
Abrir refrigeración en 100ºC	En el momento de registrar 100ºc abrir el flujo de agua de la tubería d refrigeración.	10 min	Operario	Agua
Proceso de carbonatación del filamento	Controlar las variables del proceso (presión, temperatura y corriente) durante el tiempo de deposición (10-25 min).	10-25 min	Operario	Agua, metano, filamento de W.
Reducir corriente hasta 0 A	Pausadamente ir rebajando el valor del voltaje del voltpack hasta 0 A.	10 min	Operario	
Cerrar refrigeración a 100ºC	Cuando el valor de la temperatura esté en 100º c cerrar la llave de refrigeración.	10 min	Operario	

Hacer vacío	Permitir que la bomba trabaje a su máxima potencia. Cerrar completamente válvula para entrada de gases.	15 min	Operario	
Abrir mezcla de gases H_2/CH_4	Abrir el cilindro contenedor de mezcla de gas metano al 2%, abrir llave de paso y tener la llave extirpadora a bajo flujo.	5 min	Operario	Mezcla de gases
Introducir mezcla a 2,0 mbar	Abrir válvula para entrada de gases sutilmente hasta 2,0 mbar o la presión de trabajo deseada.	2 min	Operario	Mezcla de gases
Aumentar corriente hasta 40 A – 560ºC	Incrementar el valor de voltaje del voltpack hasta el valor de corriente máximo (40 A).	15 min	Operario	
Abrir refrigeración en 100ºC	En el momento de registrar 100ºc abrir el flujo de agua de la tubería d refrigeración.	1 min	Operario	Agua
Proceso de crecimiento de película	Controlar las variables del proceso (presión, temperatura y corriente) durante el tiempo de deposición (10-25 min).	10-25 min	Operario	Agua, mezcla de gases
Reducir corriente	Pausadamente ir rebajando el valor del voltaje del voltpack.	15 min	Operario	

Cerrar refrigeración en 100º C	Cuando el valor de la temperatura esté en 100º c cerrar la llave de refrigeración.	1 min	Operario	
Enfriar hasta 80º C	Para evitar cambios bruscos de temperatura en la muestra mantener una temperatura de 80 º c en el sustrato	5 min	Operario	
Cerrar gases	Cerrar completamente todas las entradas de gas.	1 min	Operario	
Enfriar hasta 20º C	Apagar la fuente de voltaje y mantener el vacío hasta enfriar a temperatura ambiente.	20 min	Operario	
Abrir cámara	Después de haber apagado la bomba y tener una temperatura ambiente esperar a obtener una presión adecuada en el reactor para abrirlo y extraer la muestra.	2 min	Operario	

PRECAUCIONES

1. Debido a que el gas metano (CH_4) es tóxico se debe:

-Usar tapabocas o mascarillas.
-Encender los extractores de gas.

2. Se debe usar guantes altamente aislantes de la electricidad.

-Se debe usar delantal.
-Se debe verificar el estado de los fusibles e interruptores.

B. Anexo: PROCEDIMIENTO: Producción de películas de carbono mediante PECVD

	LABORATORIO DE FÍSICA DEL PLASMA *PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS* *PROCEDIMIENTO* ***Producción de películas de carbono mediante PECVD***	CÓDIGO: FECHA: VERSIÓN: Página 118 de 136

OBJETIVO

Producir nanotubos de carbono mediante la técnica de deposición química en fase vapor mejorada por plasma (PECVD)

ALCANCES

- Producción de películas de carbono sobre sustratos mediante métodos químicos de deposición de vapores.

- Producción de nanotubos de carbono de mono capa con alineación.

3. DEFINICIONES

CVD Proceso químico para depositar capas de distintos materiales sobre un sustrato.

BOMBA DE VACÍO Elemento de extracción de aire del sistema

CÁMARA DE VACÍO Lugar donde se da la extracción de aire

SENSOR PIRANI Sensor que permite conocer la presión de la cámara **en un** rango de 500 mbar hasta 10-3mbar

PUENTE RECTIFICADOR Componente electrónico que rectifica una señal de corriente alterna.

FUENTE DC PARA FILAMENTO Circuito electrónico que convierte una entrada de 220 voltios ac en una salida variable de corriente directa hasta 50 amperios.

FILAMENTO DE TUNGSTENO Alambre de tungsteno de alta pureza de 1mm de diámetro.

SUSTRATO Hoja delgada de Silicio con orientación cristalina conocida.

CATALIZADOR Recubrimiento sobre la hoja de silicio de metales de transición (Fe, Co, Ni, TiAl, TiZr, etc) que facilita el crecimiento de estructuras de carbono a partir de hidrocarburos a alta temperatura.

GAS PRECURSOR Gás que contiene las especies reactivas requeridas para la producción de estructuras de carbono.

METANO (CH_4) Hidrocarburo formado por un átomo de carbono y 4 de hidrogeno.

HIDRÓGENO (H_2)

MEZCLA DE GASES (CH_4/ H_2) Mezcla de metano e hidrógeno utilizada como gas precursor para el crecimiento de estructuras de carbono.

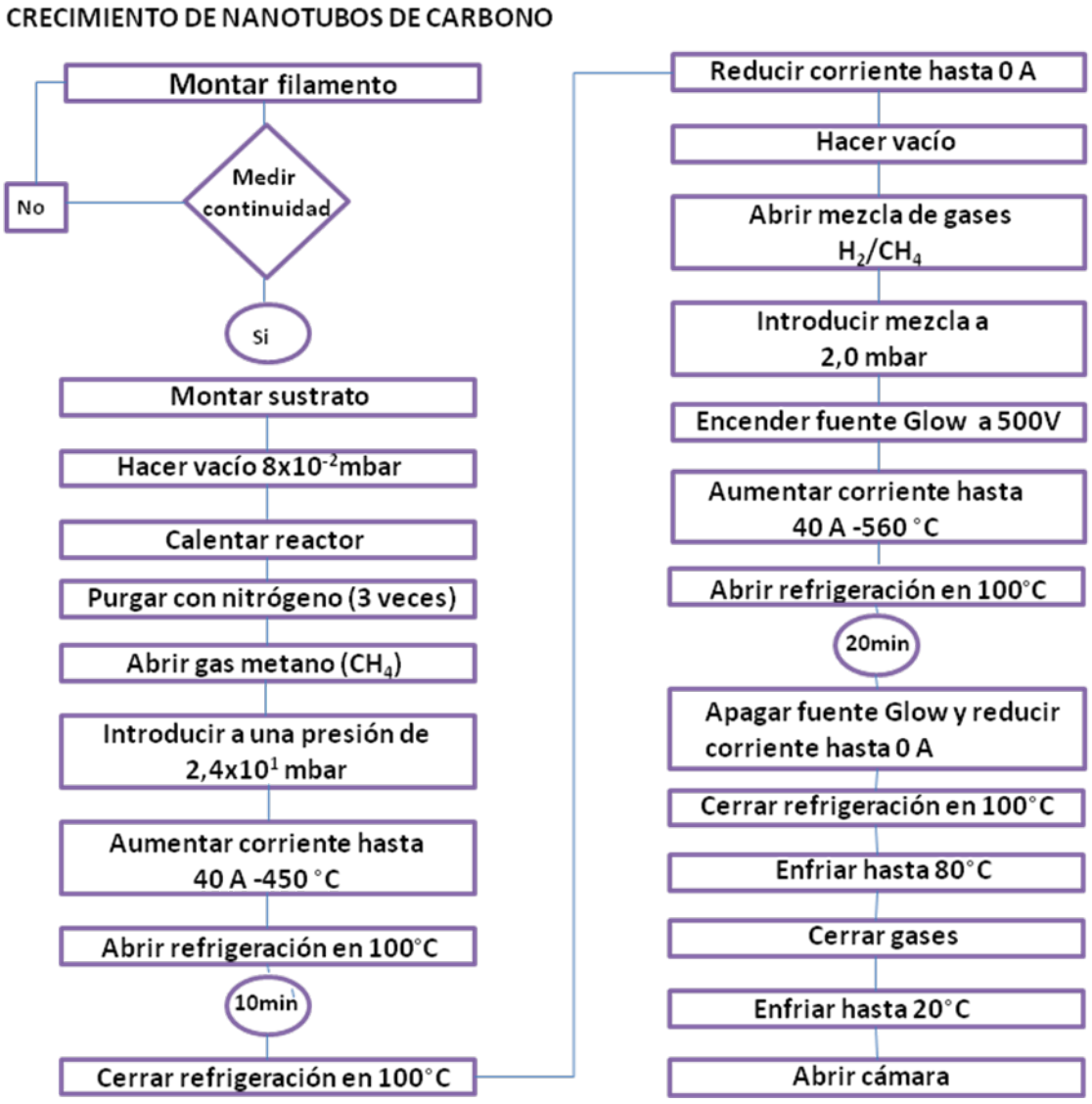
LLAVE CONTROLADORA DE FLUJO Llave utilizada para regular y controlar el flujo de los gases que entran a la cámara de vacío.

LLAVE CONTROLADORA DE VACÍO Llave que permite o impide la extracción de gases dentro de la cámara.

TERMOCUPLA Dispositivo que mide la temperatura en el sustrato.

REFRIGERACIÓN Sistema de tuberías que transportando agua u otro liquido refrigerante reducen la temperatura de los componentes.

4. DIAGRAMA DE FLUJO



DESCRIPCION DE ACTIVIDADES

ACTIVIDADES	DESCRIPCION	TIEMPO REQUERIDO	RESPONSABLE	INSUMOS QUE UTILIZA
Montar filamento	Utilizar de 8 a 10 cm de filamento de W de 1mm de diámetro, espiralado para asegurarlo a los soportes de cobre. Utilizar llave Bristol de tamaño adecuado y apretar firmemente.	15 min	Operario	Filamento de W.
Medir continuidad	Configurar multímetro en modo continuidad, posicionar un terminal en cada soporte del filamento. Debe haber una clara señal de continuidad.	1 min	Operario	Multímetro
Montar sustrato	Posicionar el sustrato sobre el soporte cerámico. Medir distancia al filamento.	2 min	Operario	Sustrato de silicio y regla.
Hacer vacío	Abrir la llave de la bomba mecánica y encender dicha bomba.	1 min	Operario	
Calentar reactor	Encender la fuente del filamento hasta una corriente entre 5 y 7 A y controlar temperatura máximo hasta 40ºc en el sustrato.	5 min	Operario	Filamento de W.

Purgar	Introducir gas nitrógeno hasta una presión de 3.5 mbar y volver a hacer vacío. Realizar lo anterior al menos 3 veces.	30 min	Operario	Gas nitrógeno
Abrir gas metano (CH_4)	Abrir el cilindro contenedor de gas metano, abrir llave de paso y tener la llave extirpadora a bajo flujo.	5 min	Operario	Gas metano
Introducir a una presión de $2,4x10^1$	Abrir válvula para entrada de gases sutilmente hasta una presión de $2,4x10^1$mbar	5 min	Operario	Gas metano
Aumentar corriente hasta 40 A- 450 ºC	Incrementar el valor de voltaje del voltpack hasta el valor de corriente máximo (40 A).	15 min.	Operario	
Abrir refrigeración en 100ºC	En el momento de registrar 100ºc abrir el flujo de agua de la tubería d refrigeración.	10 min	Operario	Agua
Proceso de carbonatación del filamento	Controlar las variables del proceso (presión, temperatura y corriente) durante el tiempo de deposición (10-25 min).	10-25 min	Operario	Agua, metano, filamento de W.
Reducir corriente hasta 0 A	Pausadamente ir rebajando el valor del voltaje del voltpack hasta 0 A.	10 min	Operario	

Cerrar refrigeración a 100ºC	Cuando el valor de la temperatura esté en 100º c cerrar la llave de refrigeración.	10 min	Operario	
Hacer vacío	Permitir que la bomba trabaje a su máxima potencia. Cerrar completamente válvula para entrada de gases.	15 min	Operario	
Abrir mezcla de gases H_2/CH_4	Abrir el cilindro contenedor de mezcla de gas metano al 2%, abrir llave de paso y tener la llave extirpadora a bajo flujo.	5 min	Operario	Mezcla de gases
Introducir mezcla a 2,0 mbar	Abrir válvula para entrada de gases sutilmente hasta 2,0 mbar o la presión de trabajo deseada.	2 min	Operario	Mezcla de gases
Encender fuente glow	Encender la fuente de descarga glow.	1 min	Operario	
Aumentar corriente hasta 40 A – 560ºC	Incrementar el valor de voltaje del voltpack hasta el valor de corriente máximo (40 A).	15 min	Operario	
Abrir refrigeración en 100ºC	En el momento de registrar 100ºc abrir el flujo de agua de la tubería d refrigeración.	1 min	Operario	Agua

Proceso de crecimiento de película	Controlar las variables del proceso (presión, temperatura y corriente) durante el tiempo de deposición (10-25 min).	10-25 min	Operario	Agua, mezcla de gases
Apagar fuente glow	Apagar la fuente de descarga glow.	1 min	Operario	
Reducir corriente	Pausadamente ir rebajando el valor del voltaje del voltpack.	15 min	Operario	
Cerrar refrigeración en 100º C	Cuando el valor de la temperatura esté en 100º c cerrar la llave de refrigeración.	1 min	Operario	
Enfriar hasta 80º C	Para evitar cambios bruscos de temperatura en la muestra mantener una temperatura de 80 º c en el sustrato	5 min	Operario	
Cerrar gases	Cerrar completamente todas las entradas de gas.	1 min	Operario	
Enfriar hasta 20º C	Apagar la fuente de voltaje y mantener el vacío hasta enfriar a temperatura ambiente.	20 min	Operario	

Abrir cámara	Después de haber apagado la bomba y tener una temperatura ambiente esperar a obtener una presión adecuada en el reactor para abrirlo y extraer la muestra.	2 min	Operario	

PRECAUCIONES

3. Debido a que el gas metano (CH_4) es tóxico se debe:

-Usar tapabocas o mascarillas.
-Encender los extractores de gas.

4. Se debe usar guantes altamente aislantes de la electricidad.
-Se debe usar delantal.
-Se debe verificar el estado de los fusibles e interruptores.

C. Manual del Equipo para producir películas por CVD

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

Manual operativo reactor PE-CVD
(Deposición química en fase vapor asistido por plasma)

Msc. Pedro José Arango Arango
Ingeniero Gonzalo Iván Alzate Lòpez
Estudiante Juanita Londoño Navarro

Laboratorio Física del Plasma

Tabla de contenido

1. Introducción
2. Justificación
3. Objetivos
4. ¿Qué es el CVD y el PECVD?
5. Configuración del CVD
   5.1 Cámara o reactor
   5.2 Bomba mecánica
   5.3 Tablero de llaves manométricas para el control de flujo de los gases
   5.4 Válvulas controladoras de la entrada de gas al reactor
   5.5 Sistema digital de supervisión de presión dentro del reactor
   5.6 Termocupla y multímetro
   5.7 Fuente de alta corriente para el filamento
      5.7.1Rectificador
   5.8Fuente para descarga glow
6. Procedimiento para la obtención de nanotubos de carbono
   6.1 Carbonatación del filamento
   6.2 Descarga Glow
7. Precauciones especiales
8. Información técnica
9. Conclusiones
10. Bibliografía

1. Introducción

La producción de recubrimientos es hoy en día una de las técnicas más utilizadas en la ingeniería de superficie debido a su bajo costo y a su alta efectividad en procesos de cambios superficiales.

En el laboratorio de física del plasma de la Universidad Nacional de Colombia de la sede Manizales, se trabajan técnicas como el PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition) y PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), donde por medio de la generación de plasma se crean recubrimientos que son utilizados para el mejoramiento de piezas que requieren nuevas y mejores propiedades tribológicas. Este es un enfoque industrial que ha permitido convenios con empresas de la región para así mejorar las propiedades de piezas utilizadas en la industria.

No obstante, estas técnicas no solo son utilizadas con un enfoque industrial sino también con un enfoque investigativo y científico. La creación de nuevos materiales y la síntesis de materiales como los nanotubos de carbono surgen como una opción para la investigación en nuestro país. Es por esto que el conocimiento de las técnicas, del funcionamiento de los equipos y de los pasos utilizados para sintetizar estos materiales, surge en el laboratorio como un punto crucial en el aporte al avance científico.

En este documento se trabaja la técnica CVD y la PECVD, se detallan los diferentes

componentes del equipo, los pasos a seguir para el crecimiento y las variables que se deben controlar.

2. Justificación

El avance científico aporta y permite el desarrollo de los países social y económicamente; es por esto que para el crecimiento y el buen desarrollo de nuestro país se requiere que las diferentes entidades encargadas en la investigación, mejoren y profundicen cada vez más para así aportar al avance de nuestro país.

Las técnicas trabajadas en el laboratorio de física del plasma y un trabajo en conjunto con las industrias y las diferentes entidades encargadas en la investigación permitirán alcanzar el desarrollo tecnológico que el país requiere.

Es por esto que el conocimiento de las diferentes técnicas por parte de los estudiantes pertenecientes y vinculados al laboratorio surge como una gran necesidad.

3. Objetivos

Objetivo general

Implementar el manual de operación del reactor CVD de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

Objetivos específicos

a) Describir la configuración y funcionamiento general del reactor CVD.
b) Establecer el procedimiento para la síntesis de materiales como los nanotubos de carbono en el reactor CVD.
c) Detallar los aspectos que se deben de tener en cuenta en situaciones de emergencias técnicas e ingenieriles.
d) Incluir el sistema CVD en el proceso de acreditación de la calidad del laboratorio de física del plasma.

4. Deposición Química de Vapores [1,2]

La deposición química de vapores CVD involucra la disociación y/o reacciones químicas de reactivos gaseosos en un medio activado (calor, luz, plasma), seguido por la formación de un producto sólido estable. La deposición involucra reacciones de fase gaseosa homogéneas, las cuales ocurren en fase gaseosa, y/o reacciones químicas heterogéneas las cuales ocurren sobre o en la vecindad de una superficie calentada, conllevando a la formación de polvos, o películas respectivamente.

Este método de deposición atomístico puede proporcionar materiales altamente puros con control estructural en escala atómica o nanométrica. Además, puede producirse materiales recubiertos de monocapa, multicapa, compuestos, nanoestructurados y graduados funcionalmente con una dimensión bien controlada, y extraordinarias estructuras a bajas temperaturas de proceso. Además lo que caracteriza el CVD sobre otras técnicas de deposición, tal como la capacidad de deposición sin visual, ha dotado al recubrimiento de componentes de formas complejas de ingeniería y la fabricación de nanodispositivos, compuestos de Carbono-Carbono (C-C), compuestos con matriz cerámica y componentes que pueden exhibir cualquier forma (free standing shape components). La versatilidad de la CVD ha

llevado a un rápido crecimiento y se ha convertido en uno de los principales métodos para la deposición de películas delgadas y recubrimientos para un amplio rango de aplicaciones , incluido semiconductores para microelectrónica, optoelectrónica, dispositivos de conversión de energía, dieléctricos para microelectrónica, materiales cerámicos refractarios usados para recubrimientos duros, protección contra la corrosión, oxidación, o como barreras de difusión; películas metálicas para microelectrónica y para recubrimientos protectores; producción de fibras y recubrimientos de fibras.

a. Ventajas y desventajas

Ventajas

1. La capacidad de producir materiales altamente densos y puros.
2. Produce películas uniformes con buena reproducibilidad y adhesión, a tasas de deposición razonablemente elevadas.
3. CVD es un proceso sin visual con buen poder de tiraje. Por lo tanto, puede usarse para recubrir uniformemente componentes con formas complejas y depositar películas con buena cobertura, lo cual lo diferencia de procesos de PVD.
4. Tiene la habilidad de controlar la estructura cristalina, la morfología de la superficie y la orientación de los productos de CVD, controlando los parámetros del proceso.
5. La tasa de deposición puede ser ajustada. Tasas de deposición bajas, se favorecen para el crecimiento de películas delgadas epitaxiales para aplicaciones microelectrónicas. Sin embargo para la deposición de recubrimientos gruesos protectores, se prefiere una tasa de deposición elevada la cual puede ser mayor de decenas de micras por hora.
6. La flexibilidad de usar un amplio rango de precursores químicos como haluros, hidratos, organometales, que permiten la deposición de un amplio espectro de materiales, incluso metales, carburos, nitruros, óxidos, sulfatos, materiales III-V y II-IV, Nanotubos entre otras.

Desventajas

Riesgos químicos y de seguridad, causados por el uso de gases precursores tóxicos, corrosivos, inflamables y/o explosivos.

1. Dificultad para depositar materiales multicomponentes, con una estequiometría bien controlada, ya que precursores diferentes, tendrán tasas de vaporización diferentes.
2. El uso de sistemas de vacío sofisticados, y otros accesorios, puede elevar los costos de fabricación.

b. Principios del proceso y mecanismo de deposición:

En general, el proceso de CVD incluye los siguientes pasos:

1. Generación de especies reactivas gaseosas.
2. Transporte de las especies gaseosas dentro de la cámara de reacción.
3. Los reactivos gaseosos se someten a reacciones de fase gaseosa formando especies intermedias.
4. Absorción de los reactantes gaseosos sobre el sustrato caliente, y la reacción heterogénea ocurre en la interfase gas-sólido (es decir, es

sustrato a elevada temperatura) la cual produce la deposición y las especies residuales.

5. El material depositado, será difundido a lo largo de la superficie caliente del sustrato, formando el centro de cristalización y el crecimiento de la película.
6. Los residuos gaseosos se remueven por difusión o convección.

Los precursores sin reaccionar, y los residuos, serán expulsados de la cámara de deposición.

5. Configuración del CVD

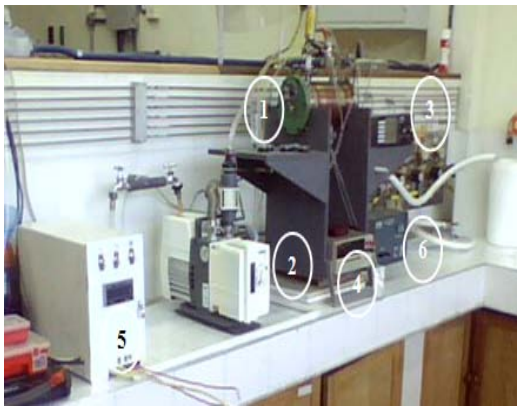


Figura 1. Esquema de los dispositivos requeridos para la deposición por CVD. 1-Cámara de Vacío, 2-Bomba de Vacío, 3-Sensor Pirani,.

5.1 Cámara o reactor

El reactor es de acero inoxidable 304

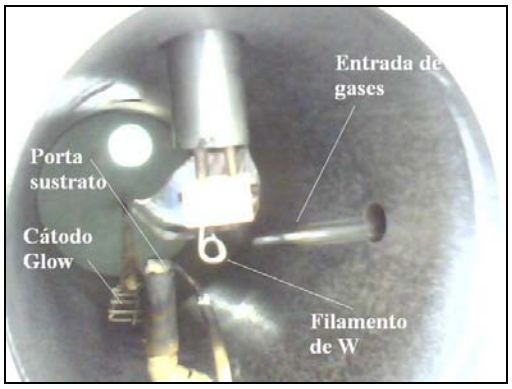


Figura 2. Interior del reactor, se observa el porta sustrato (ánodo), el cátodo, el filamento de W y la entrada de gases.

5.2 Bomba mecánica

Bomba mecánica ALCATEL Pascal 2500 SD.

a)

b)

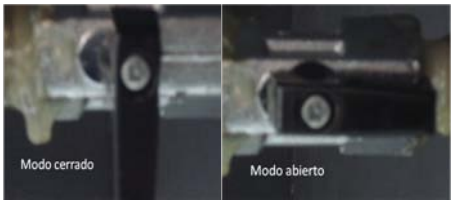


Figura 3.a) Bomba mecánica. b) Llave de la bomba mecánica, modo abierto y modo cerrado.

5.3 Tablero de llaves manométricas para el control de flujo de los gases

Figura 4. Tablero de llaves

5.4 Válvulas controladoras de la entrada de gas al reactor

Figura 5. Válvula para la entrada de gases al reactor

5.5 Sistema digital de supervisión de presión dentro del reactor

Sensor pirani MKS series 345. La presión se registra en el tablero digital (figura 6.b).

a)

b)

Figura 6.a) Sensor pirani. b) Tablero digital

5.6 Termocupla

Termocupla tipo K, se utiliza para censar la temperatura en el sustrato.

5.7 Fuente de alta corriente para el filamento

a)

b)

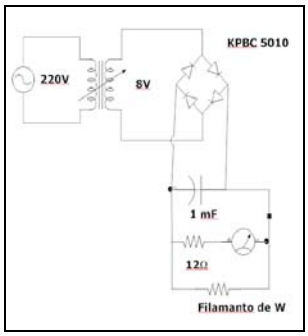


Figura 8. a) Fuente para el filamento. b) Circuito de la fuente.

5.7.1 Rectificador

Se refrigera con nitrógeno líquido.

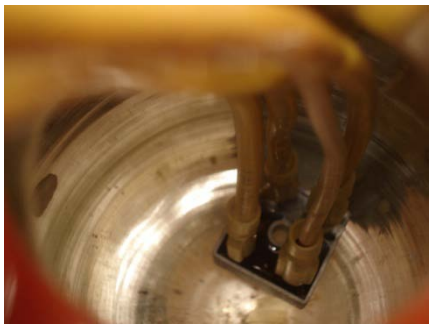


Figura 9. Sistema de refrigeración del rectificador

5.8 Fuente para descarga glow

Componentes utilizados en el circuito

Para la generación de la señal que entra al reactor para producir la descarga Glow, se requiere de un circuito conformado por los siguientes dispositivos electrónicos:

Transformadores: El transformador es un dispositivo que convierte la energía eléctrica alterna de un cierto nivel de voltaje, en energía alterna de otro nivel de voltaje, por medio de la acción de un campo magnético. Está constituido por dos o más bobinas de material conductor, aisladas entre sí eléctricamente por lo general arrolladas alrededor de un mismo núcleo de material ferromagnético. La única conexión entre las bobinas la constituye el flujo magnético común que se establece en el núcleo.

- Voltpack-transformador variable

Toma una línea de voltaje fijo y provee una fracción del valor de entrada; desde el 1% hasta el 100% del voltaje de entrada.

- Transformador elevador: Eleva la tensión de salida con respecto a la de la entrada.

Puente rectificador-de onda completa: Se emplea para convertir la señal de corriente alterna de entrada a una señal de salida de corriente directa. Esto debido a que la corriente requerida para la descarga glow es directa.

Condensador: Se encarga de filtrar la señal de entrada.

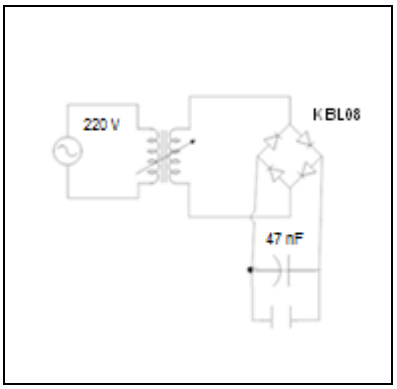


Figura 10.Circuito para la descarga Glow

6. Procedimiento para la obtención de nanotubos de carbono

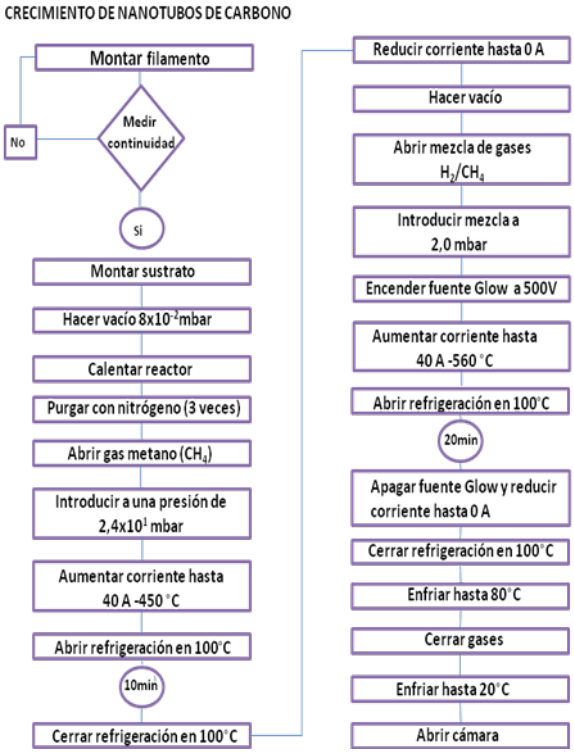


Figura 11. Procedimiento para crecer nanotubos de carbono por la técnica de CVD-filamento caliente asistido por plasma.

a. Carbonatación del filamento

Actividades para la carbonatación del filamento:

1. Montar el sustrato (de silicio) y medir su continuidad.
2. Si hay continuidad se procede a realizar vacío hasta $8x10^{-2}$ mbar. De lo contrario se monta el sustrato hasta que se presente continuidad.

3. Se calienta el reactor y luego se abre el gas metano; se introduce al reactor a una presión de $2,4x10^{1}$ mbar.
4. Se realizan purgas para asegurar que en el reactor solo quede el gas metano, a una presión de $3,5x10^{-1}$ se abre la llave del gas y se introduce hasta que dentro del reactor se marque una presión de $3,5x10^{0}$.
5. Se aumenta la corriente hasta 40 A. La temperatura en el sustrato debe estar alrededor de 450°c. Se abre la refrigeración y se deja carbonatar durante 10 minutos. La figura 2 muestra el proceso que ocurre dentro del reactor.
6. Finalmente se cierra la refrigeración y se reduce la corriente hasta 0A.

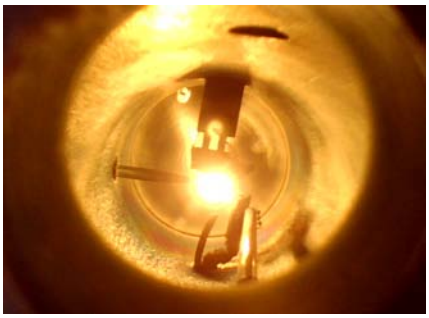


Figura 12. Proceso de carbonatación del filamento de tungsteno.

6.2 Descarga Glow

La descarga glow es una descarga eléctrica autosostenida que se produce en un medio gaseoso. Para la generación de este tipo de descarga en el reactor CVD, se requiere de un montaje como el que se observa en la figura 1. El reactor contiene una atmosfera de gas, el cual es una mezcla de hidrógeno y metano para crecer nanotubos de carbono. La descarga se genera al aplicar un voltaje entre los electrodos, esto hace que el gas se ionice y se genere una corriente interelectródica. El voltaje necesario para mantener la descarga depende principalmente del tipo de gas y de la presión usada. El voltaje es generalmente del orden de los cientos de voltios y la corriente de miliamperios. Para una descarga adecuada el valor del voltaje debe ser de aproximadamente 500 V.

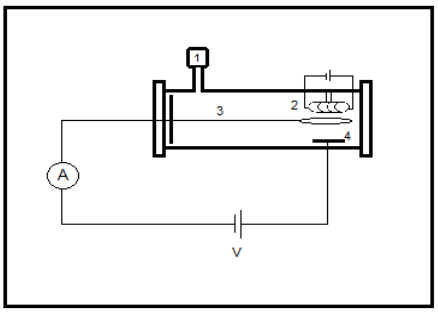


Figura 13. Diagrama para el crecimiento de muestras asistidas por plasma en el reactor CVD. 1:pirani, 2: filamento, 3:electrodo y malla(ánodo), 4:sustrato(cátodo).

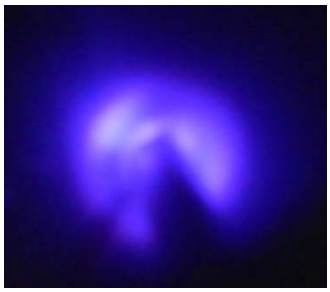


Imagen 14. Descarga glow observada en el reactor.

Generación de la señal requerida para la descarga glow

La señal de entrada es 220V (toma-corriente naranja). Esta señal va directo a las entradas 1 y 4 del voltpack. De las entradas 1 y la 3 sale la señal que va al transformador elevador. La señal pasa por el puente

rectificador y finalmente al condensador. La señal obtenida es la que generará la descarga Glow en el reactor.

7. Precauciones especiales

- Debido a que el gas metano (CH_4) es tóxico se debe:

-Usar tapabocas o mascarillas.
-Encender los extractores de gas.

- Se debe usar delantal.

- Se debe usar guantes altamente aislantes de la electricidad.

Figura 15. Guantes aislantes de la electricidad

8. Bibliografía.

[1] Alzate, Gonzalo. Producción y simulación de nanotubos de carbono crecidos por la técnica deposición química de vapores optimizada por plasma PE CVD.
Proyecto de Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia.

[2] K.L.Choy. Chemical vapour deposition of coatings. Progress in Materials Science 48 (2003) 57–170