



*Ciencia e Ingeniería de  
Materiales*

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE  
MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN  
MATERIALES

**ESTUDIOS DE PRODUCCION DE NANOTUBOS DE  
CARBONO POR ARCO ELÉCTRICO Y CVD**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA EN  
MATERIALES

P R E S E N T A :  
**O M A R P I Z A N O M O N T O Y A**

DIRECTOR DE TESIS: DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS

MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# DEDICATORIAS

A MIS PADRES:

MIGUEL PIZANO ROSILES  
ANGELA GRACIELA MONTOYA GARCIA

A TODOS MIS HERMANOS, SOLEDAD, JAVIER, ENRIQUE Y MIGUEL.

A TODOS MIS AMIGOS DEL INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES,  
FERMIN, MANUEL, WENDI, ITZEL, IVAN, ZEUZ, GIOVANI, OSCAR,  
DAGOBERTO, URIEL, MARCIA, ALFREDO, ARGELIA, DAVID.

A TODOS LOS MAESTROS QUE ME APOYARON DURANTE MI VIDA  
ACADEMICA.

A TODOS MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS DEL POSGRADO DE MATERIALES

A MIS AMIGOS, RAUL, RUBEN, ELIAS, LAZARO, ANGEL, PEDRO, OMAR Y  
VICTOR.

## AGRADECIMIENTOS

- A mi asesor Dr. Stephen Muhl Saunders, por su valiosa ayuda y apoyo para este trabajo.
- Al Dr. Raúl Herrera Becerra, por la ayuda recibida para la realización de este trabajo.
- A la Dr. Sandra Rodil, por la ayuda recibida para la realización de este trabajo.
- A todos los del jurado, Doroteo Mendoza, Enrique Camps, Patricia Santiago y José Ocotlán Flores.
- Al Instituto de Investigación en Materiales, por la facilidad que se medio para la utilización de las instalaciones y de los equipos para la realización de este trabajo.
- Dr. Mario Farías Sánchez, por su apoyo para la obtención de las micrografías de Microscopia Electrónica de Transmisión.
- Dr. Gonzalo González Reyes, por su ayuda en la interpretación de las micrografías.
- Dr. Marco Camacho, por su ayuda en Espectroscopia Raman.
- Francisco Ruíz Medina, por su ayuda en de alta resolución.
- Omar Novelo Peralta, por su ayuda en Microscopia Electrónica de Barrido.
- Carlos Flores Morales, por su ayuda en Microscopia Electrónica de Transmisión.
- Hermilo Zarco García, Manuel García Hipolito, Férmin Maya Romero, Luis Federico Preisser Rentería, Manuel Cortes Rubio, Alejandro Pérez Menaldo y Itzel Ramírez Calera. Por su ayuda en la elaboración de este trabajo.

# ÍNDICE

TEMA	# DE PAG.
OBJETIVO-----	6
JUSTIFICACIÓN DEL TEMA-----	6
INTRODUCCIÓN-----	7
<b>1. EL CARBONO.</b> -----	<b>8</b>
1.1 El elemento carbono-----	8
1.2 Estructura del átomo del carbono-----	8
1.3 Hibridación de orbitales atómicos de carbono-----	9
1.3.1 Hibridación sp <sup>3</sup> -----	11
1.3.2 Hibridación sp <sup>2</sup> -----	12
1.4 Las formas alotrópicas del carbono-----	13
1.5 El grafito-----	14
1.5.1 Estructura del grafito-----	14
1.5.2 El Grafeno-----	15
1.5.3 Nanocintas-----	15
1.5.4 Nanotubos de carbono-----	16
1.5.4.1 Estructura de los nanotubos de carbono-----	16
1.5.4.2 Propiedades eléctricas, mecánicas y aplicaciones de los nanotubos de carbono--	18
<b>2. SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO</b> -----	<b>21</b>
2.1 Síntesis de nanoestructuras de carbono por el método de arco eléctrico-----	21
2.1.1 Condiciones o variables en la síntesis por el método de arco eléctrico-----	21
2.2 Síntesis de nanoestructuras de carbono por el método (Ablación láser)-----	22
2.3 Síntesis de nanoestructuras de carbono por el método de combustión-----	22
2.4 síntesis de nanotubos de carbono por el método de reacciones químicas de vapores (CVD)---	23
2.5 Comparación de los métodos de síntesis de nanotubos de carbono.-----	24
2.6 Mecanismos de formación y crecimiento de nanotubos de carbono-----	25
<b>3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> -----	<b>25</b>
3.1 Microscopía electrónica-----	26
3.2 Espectroscopía Raman-----	27
<b>4 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO</b> -----	<b>31</b>
4.1 El método de arco eléctrico-----	31
4.1.1 Descripción del equipo de arco eléctrico-----	32
4.1.1.1 Cátodo.-----	32
4.1.1.2 Ánodo.-----	35
4.1.1.3 Sistema Mecánico.-----	36
4.1.1.4 Sistema Electrónico.-----	39
4.1.1.5 Cámara de vacío.-----	41
4.2 El método de reacciones químicas de vapores (DVG )-----	43
4.2.1 Descripción del equipo de reacciones químicas de vapores (DVG )-----	44
4.2.1.1 El reactor.-----	44

4.2.1.2 El contenedor de reactivos.-----	45
4.2.1.3 La resistencia eléctrica.-----	45
4.2.1.4 Equipo de depósito de evaporación de gases.-----	46
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> -----	47
5.1 Resultados por el método de arco eléctrico-----	47
5.2 Resultados de los experimentos de reacciones químicas de vapores.-----	64
<b>6. CONCLUSIONES</b> -----	84
ANEXOS-----	87
BIBLIOGRAFÍA-----	94

## **ESTUDIOS DE PRODUCCION DE NANOTUBOS DE CARBONO.**

### **OBJETIVOS:**

- Mejorar la estabilidad de la temperatura de la cámara de reacción, usada en el crecimiento de nanotubos de carbono por arco eléctrico.
- Comparar la utilidad o efectividad del uso de Zn y Fe como catalizadores para el crecimiento de nanotubos de carbono por arco eléctrico.
- Determinar la dependencia de flujo y temperatura, en la cantidad y características del depósito obtenido, en la producción de nanotubos de carbono por la técnica de deposición química en fase vapor, que por sus siglas en inglés (CVD) y (DVG) en español.
- Tratar de entender mejor el proceso de formación de nanotubos de carbono, mediante los resultados obtenidos por arco eléctrico y CVD

### **JUSTIFICACIÓN.**

México ha sufrido años de atraso científico y tecnológico por diferentes circunstancias a través de toda su historia, que lo han orillado a la pobreza y a la marginación de una gran cantidad de su gente. Japón hace años estuvo sumergido en una situación parecida, con varios años de atraso, pero en el momento en que la electrónica estaba comenzando, este país supo aprovechar esta oportunidad para entrar de lleno al estudio y la investigación de esta nueva ciencia, logrando así, dar un gran salto, del atraso y la pobreza a la vanguardia y la riqueza, logrando alcanzar a los países mas poderosos. Hoy por hoy Japón es un país que crece a pasos agigantados, incluso más rápido que Estados Unidos, siendo reconocido mundialmente por sus avances científicos y tecnológicos en esta área. Si en estos momentos México hiciera lo mismo, al tratar de alcanzar a los países industrializados en la micro-tecnología, es casi imposible ya que nos llevan años de investigación, y por más que lo intentemos y nos esforcemos no los alcanzaremos jamás. Desde hace algunos años inició una área de investigación, llamada nano tecnología, la cual, ya es una revolución tecnológica, y está remplazando a la tecnología actual teniendo un gran impacto en las áreas electrónica, computación, mecánica y en otras más. Esta área trata sobre la posibilidad de construir mecanismos complejos con el tamaño de unos pocos nanómetros. El surgimiento de esta nueva área, nos da una oportunidad de oro y tal vez la última que tiene este país para avanzar junto con los países más poderosos del mundo. Por tal motivo, despierta mi interés en esta área que inicia su desarrollo, y en donde se han sintetizado tubos hechos de carbono de tamaño nanométrico, en los cuales, se encontró que tienen una resistencia mecánica a la tensión de 100 veces más que el acero pero 7 veces más ligero. Para mí, es de gran interés el estudio de este material como ingeniero mecánico, y como tal, me doy cuenta del enorme potencial que esto representa en la mecánica, en donde se puede lograr una revolución que jamás se soñó en esta área. Esto representaría el lograr que las maquinas del futuro sean más ligeras y resistentes, naves que puedan salir al espacio sin dificultad, la combinación de varios ciclos termodinámicos para lograr que las maquinas

alcancen una alta eficiencia de trabajo y aprovechamiento de la energía, la cual, es muy importante en nuestros tiempos, ya que vivimos con la problemática del calentamiento global por la quema de combustibles fósiles, y al lograr que las maquinas sean más eficientes reduciríamos enormemente la quema de los mismos.

## INTRODUCCION

Desde hace varios años los científicos en las áreas de química y ciencia de materiales, han aprendido bastante sobre la estructura y propiedades del carbono, en sus dos formas alotrópicas conocidas: el grafito y el diamante, los cuales a pesar de estar conformados enteramente por átomos de carbono, presentan propiedades muy diferentes entre ellos, esto nos prueba que el arreglo geométrico molecular es el que determina las propiedades de los materiales en la naturaleza.

En el año de 1985, los investigadores Harold Kroto y otros, descubrieron una tercera forma alotrópica del carbono, en donde cada molécula poseía sesenta átomos de carbono, al estudiar las condiciones de las proximidades de las estrellas rojas. Pero en 1991 se encontró una forma más de carbono, este es el nanotubo de carbono, que es el principal objeto de estudio de esta tesis, y que, presenta extraordinarias propiedades eléctricas y mecánicas. Sin embargo, la problemática más fuerte para su uso, es su producción a gran escala y el control de su crecimiento. En la tesis de licenciatura titulada “Preparación de Carbono Nanoestructurado por medio de un Arco Eléctrico” se realizó un mapeo de temperaturas alrededor de los electrodos para determinar el comportamiento de las temperaturas en función de la distancia. En estos mapeos de temperatura, se encontró que a una distancia menor de 4 centímetros de los electrodos, los sensores de temperatura se fundían impidiendo hacer mediciones. A esta distancia mínima, se logro medir temperaturas alrededor de los 740 °C y al alejarse a una distancia de 8 centímetros ésta caía hasta los 120 °C, y además, estas temperaturas oscilaban constantemente teniendo diferencias incluso hasta de 200 °C. Considerando esto y el hecho de que el grafito se sublima a una temperatura de 4830 °C, se llega a la conclusión de que el carbono pasa de una temperatura de alrededor de 5000 °C a una temperatura de unos 120 °C en una distancia muy corta, lo cual indica que la temperatura y la presión dentro del reactor son muy inestables, dando lugar a que no existan condiciones estables para la formación de nanotubos de carbono por esta técnica. En este trabajo se plantea el modificar el cátodo de tal forma que nos permita tener una mayor estabilidad en las temperaturas dentro del reactor, se pretende intentar aislar el arco de plasma, del lugar donde se lleven acabo los depósitos. También, se utilizará en algunos de estos experimentos cinc (Zn) para ver si es posible utilizarlo como catalizador. Para esto se comparara con experimentos realizados sin catalizador y con hierro (Fe) que es considerado como catalizador.

Por otro lado, también se realizarán estudios de producción de nanotubos de carbono por el método de CVD, debido a que por esta técnica, se tiene un control de las temperaturas y flujos y se desea ver el comportamiento de la producción de nanotubos al modificar los flujos y las temperaturas.

## 1.- EL CARBONO

Con respecto al elemento carbono, que es la sustancia fundamental de ésta tesis, podemos decir que, en la forma de carbón de leña, es un elemento de descubrimiento prehistórico y era utilizado por civilizaciones antiguas. Como diamante, también ha sido conocido desde la historia temprana de la humanidad. En el anexo No. (1), se presenta un cuadro que muestra las fechas importantes del carbono a través de la historia.

### 1.1 EL ELEMENTO CARBONO.

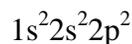
La palabra carbono se deriva del latín "Carbo", que quiere decir carbón de leña (o brasa). En el mundo moderno, el carbono es, por supuesto, mucho más que el carbón de leña. A partir del carbono proceden: las fibras de alta resistencia, el mejor lubricante (grafito) el cristal más duro (diamante), etc., se conocen una gran cantidad de formas, sin embargo, todavía están descubriéndose nuevas formas de carbono como las moléculas de fullerenos, nanotubos y los polítipos hexagonales de diamante.

Para que el carbono presente formas alotrópicas tan diversas y con diferencias muy grandes en sus propiedades, tanto físicas como químicas, tiene que ver con su tipo de enlace, y las diferentes formas en que se ordenan espacialmente, tomando formas moleculares y estructuras cristalinas distintas.

Para entender al carbono y sus diferentes formas alotrópicas, así como sus propiedades, es esencial tener una clara imagen de la configuración atómica del átomo de carbono y las diferentes maneras en las que se une a otros átomos del carbono.

### 1.2 ESTRUCTURA DEL ÁTOMO DEL CARBONO.

El carbono tiene 6 protones y 6 electrones, además de 6 neutrones, por consiguiente le corresponde el número atómico 6 y su configuración electrónica es la siguiente:



En cualquier orbital, no pueden estar más de dos electrones presentes y éstos deben tener espines opuestos como lo dice el principio de exclusión de Pauli. En la configuración  $1s^2 2s^2 2p^2$ : el número (1 y 2) denota el número cuántico principal  $n$ , la (s y p) denota el número cuántico de momento angular  $\ell$ , y el exponente 2 denota el número de electrones en el orbital o subnivel.

Siguiendo el **principio de máxima multiplicidad de Hund**<sup>1</sup>, podemos representar la configuración como se muestra en la figura (1.2-1):

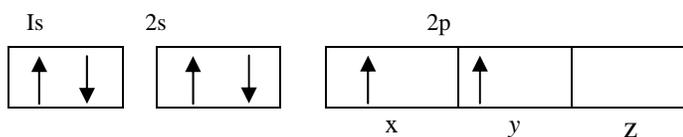


Figura (1.2-1). Configuración del carbono.

Esta configuración corresponde a un átomo en estado normal (neutro), y justifica una valencia 2 para el carbono. A pesar de esto, el carbono sólo presenta la covalencia 2 en el monóxido de carbono y en un grupo de compuestos conocidos como isonitrilos. El carbono, ordinario, presenta covalencia 4, y ello no es explicable por la configuración que presenta en estado normal. De hecho, lo que sucede es que al formarse los enlaces, uno de los dos electrones 2s capta energía y es promovido al orbital  $2p_z$  en el subnivel de 2p, esto se muestra en la figura (1.2-2).

**‘Principio de máxima multiplicidad de Hund:** este establece que la distribución más estable de electrones en los subniveles es aquella que tenga el mayor número de espines paralelos.

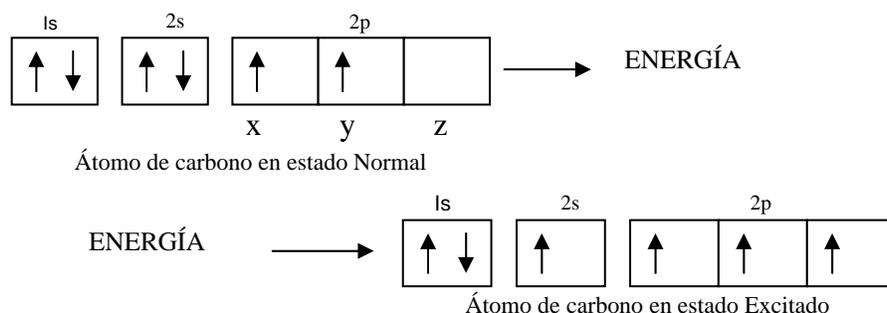


Figura (1.2-2). Proceso de excitación de un electrón en el carbono.

Esta última configuración (átomo excitado) nos ayudará para comprender un proceso llamado hibridación.

### 1.3 HIBRIDACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS DE CARBONO

El átomo de carbono, debido a su configuración electrónica, presenta una importante capacidad de combinación. Los átomos de carbono pueden unirse entre si formando estructuras complejas (hibridación) y enlazarse a átomos o grupo de átomos que confieren a las moléculas resultantes propiedades específicas.

La hibridación, es la mezcla de orbitales atómicos de un átomo (comúnmente un átomo central) para generar un conjunto de nuevos orbitales atómicos, llamados **orbitales híbridos**, es decir, los orbitales híbridos, se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo se combinan.

Las condiciones para que haya hibridación son:

- a) Los orbitales que se hibridan han de tener energías muy próximas.

- b) La energía liberada en la formación de enlaces con los orbitales hibridados ha de ser superior a la energía que se liberaría en la formación de los mismos enlaces con los orbitales sin hibridar, y la diferencia ha de ser mayor que la energía consumida en la hibridación.

Cumpléndose estas condiciones, la formación de orbitales híbridos está favorecida, pues las estructuras resultantes son más estables. El concepto de hibridación no se aplica a átomos aislados, sólo se usa para explicar un esquema de enlace en una molécula, o conjunto de átomos

El proceso de hibridación se explica en los siguientes puntos:

La hibridación es la mezcla de al menos dos orbitales atómicos no equivalentes, por ejemplo, orbitales s y p. En consecuencia, un orbital híbrido no es un orbital atómico puro (esto es, nativo). Los orbitales híbridos tienen formas muy diferentes de las de los orbitales atómicos.

El número de orbitales híbridos generados es igual al número de orbitales atómicos puros que participan en el proceso de hibridación

La hibridación requiere de energía; sin embargo, el sistema recobra de sobra esta energía al formarse el enlace con otro átomo.

Los enlaces covalentes en moléculas poliatómicas se forman mediante el traslape de orbitales híbridos, o de orbitales híbridos con orbitales no hibridizados. En consecuencia, el esquema de hibridación en el enlace está aún en el contexto de la teoría enlace valencia; se supone que los electrones en una molécula ocupan orbitales híbridos de los átomos individuales.

### 1.3.1 Hibridación $sp^3$

Esquemáticamente el átomo de carbono puro (en estado excitado) lo podemos representar por (figura No. 1.3.1-1):

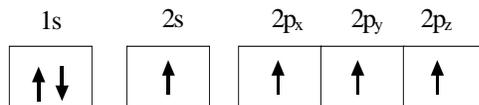


Figura No. 1.3.1-1. Átomo puro de carbono excitado.

Para ver mejor como ocurre (gráficamente) la hibridación, los orbitales s y p los podemos representar como (figura No. 1.3.1-2):

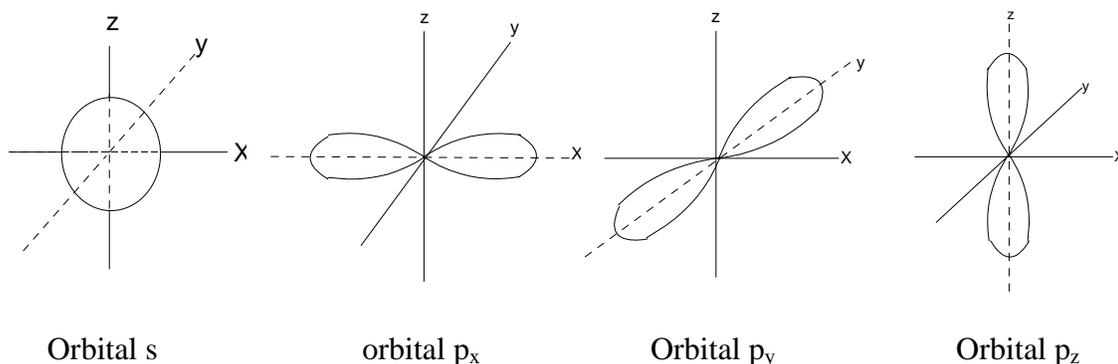


Figura No. 1.3.1-2. Orbitales S y P.

Mediante el proceso de hibridación estos orbitales de valencias con diferentes energías dan lugar a otro número igual de orbitales, de características híbridas, y de la misma energía, es decir, a partir de los orbitales puros (s y p) se obtienen orbitales híbridos homogéneos ( $sp^3$ ) [53]. En éste caso hemos obtenido 4 orbitales (1 orbital s + 3 orbitales p)  $sp^3$  debido a la proporción existente entre los orbitales puros (un 25% de características s y un 75% de p). Como se ilustra en la figura No. 1.3.1-3.

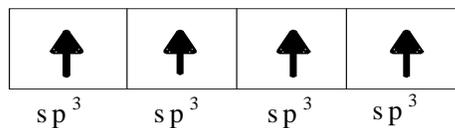


Figura No. 1.3.1-3. Hibridación del átomo de C.

También lo podemos representar como (figura No. 1.3.1-4): que es la configuración de los átomos de carbono en el diamante.

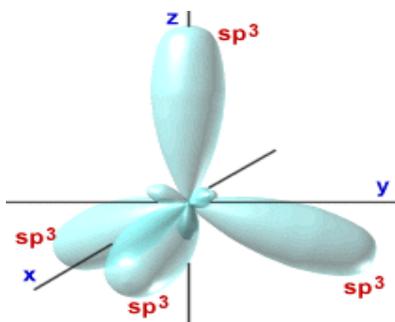


Figura No. 1.3.1-4. Hibridación  $sp^3$  del átomo de C.

### 1.3.2 Hibridación $sp^2$

La hibridación  $sp^2$  (o trigonal) es la estructura del grafito, el mecanismo de la hibridación es un poco diferente de la del  $sp^3$ . Basándonos en la figura No. 1.3.2-1 (átomo de carbono excitado), al enlazarse con otros átomos de carbono hay hibridación, pero ahora, el orbital s solo se híbrida con dos orbitales p, quedando un orbital (electrón) libre, pero éste cuarto electrón en la capa externa forma un enlace débil del tipo de Van der Waals entre los planos (esto se mencionara en el punto 1.5 referente al grafito), esto se ilustra en la figura No. 1.3.2-1.

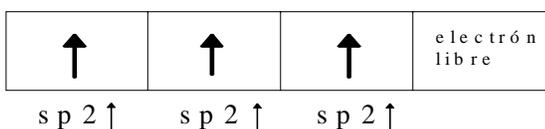


Figura No. 1.3.2-1. Hibridación  $sp^2$  del átomo de C

También podemos representar la hibridación  $sp^2$  como en la figura No. 1.3.2-2:

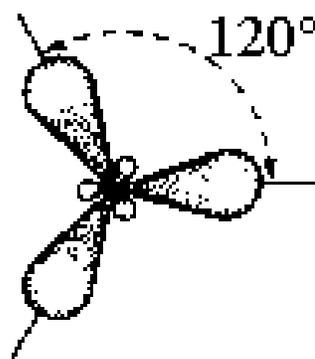


Figura No. 1.3.2-2. Hibridación  $sp^2$  del átomo de C.

En la tabla 1.3-1 se resumen las formas de  $sp^2$ ,  $sp^3$ , además de la hibridación  $sp$ , así como sus principales características:

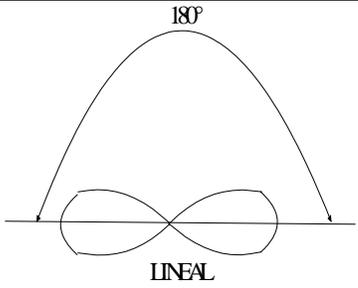
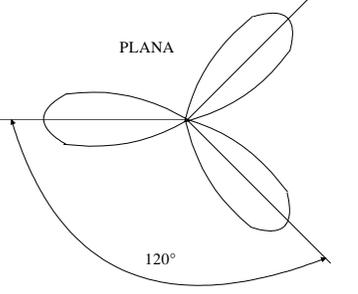
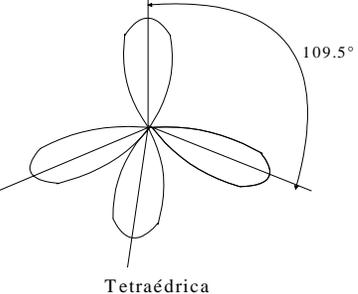
FORMA HÍBRIDA	ORBITALES PUROS	HIBRIDACIÓN	NÚMERO DE ORBITALES
 <p>180° LINEAL</p>	s, p	sp	2
 <p>PLANA 120°</p>	s, p, p	sp <sup>2</sup>	3
 <p>109.5° Tetraédrica</p>	s, p, p, p	sp <sup>3</sup>	4

Tabla No. 1.3-1. Orbitales híbridos importantes y sus formas.

#### 1.4 LAS FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO.

El carbono presenta cinco formas alotrópicas que son: grafito, diamante, fullerenos, nanotubos de carbono y nano espuma de carbono. El grafito esta formado por laminas con enlaces covalentes entre orbitales híbridos sp<sup>2</sup> y enlaces Van der Waals entre laminas o grafenos. El diamante presenta una hibridación sp<sup>3</sup>, donde cada átomo se une a otros 4 en forma tetraédrica. Los fullerenos tiene una estructura de pentágonos y hexágonos con una hibridación sp<sup>2</sup> que presenta un arreglo esférico. Los nanotubos de carbono presentan enlaces covalentes, con una hibridación sp<sup>2</sup>, que forman una geometría hexagonal, la cual es llamada grafín, que a su vez forman una lámina de grafeno, que al unirse en dos de sus extremos forman al nanotubo. Y finalmente tenemos a la nanoespuma de carbono, en donde los átomos se recombinan en una forma alotrópica intermedia entre el grafito con hibridación sp<sup>2</sup> y el diamante con hibridación sp<sup>3</sup>. En estas cinco formas alotrópicas, las propiedades físico-químicas varían ampliamente. En la figura (1.4-1) que se muestra a continuación, contiene las diferentes formas alotrópicas del carbono.

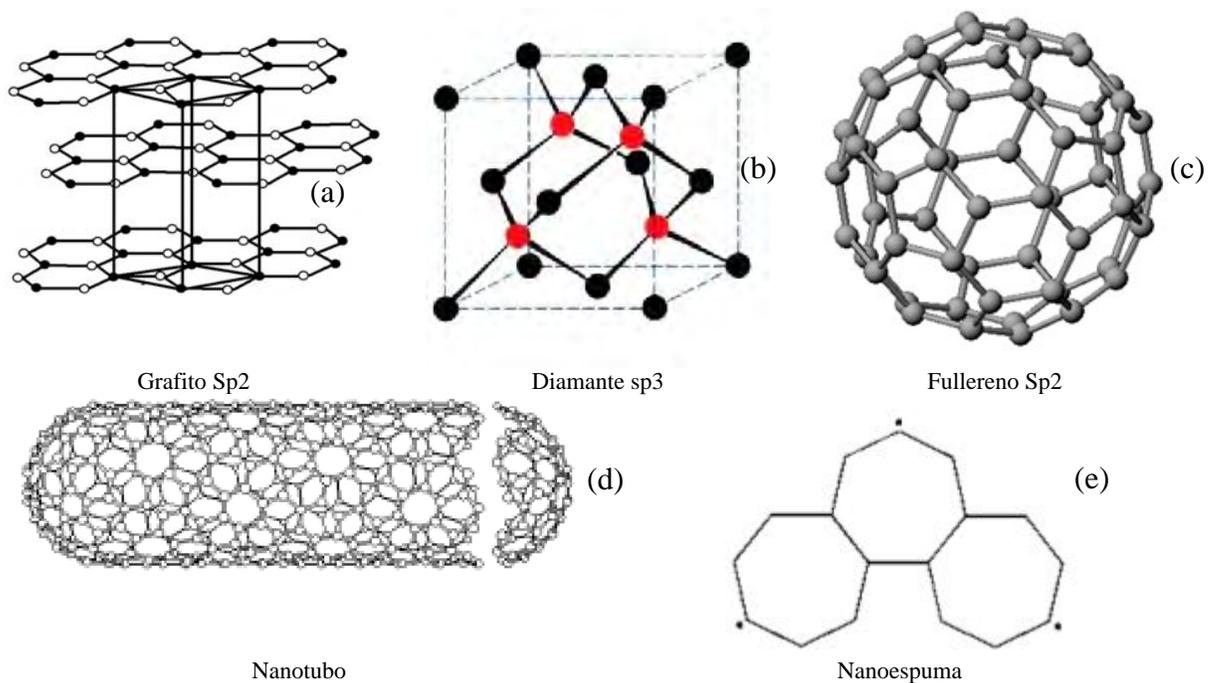


Figura (1.5-1) que ilustra las cinco formas alotrópicas del carbono: (a) grafito, (b) Diamante, (c) fullereno, (d) Nanotubo y (e) Nanoespuma de carbono. Imágenes obtenidas de [46]

## 1.5 EL GRAFITO.

El origen de la palabra grafito viene del griego "graphein" que significa "para escribir". De hecho, el grafito se ha usado para escribir (y dibujar) desde el alba de la historia y los primeros lápices se fabricaron en Inglaterra en el siglo XV. En el siglo XVIII, se demostró que el grafito realmente es una forma alotrópica del carbono.

El grafito es extraordinario por la gran variedad de materiales que pueden producirse de su forma básica como: fibras sumamente fuertes, lubricantes, barreras de gas firmes, y absorbedores de gas. Todos estos diversos materiales tienen una característica en común: todos ellos están contruidos de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y cuya distribución es trigonal.

### 1.5.1 Estructura del grafito.

Como se mencionó, el grafito se compone de capas de átomos de carbono con enlaces trigonales fuertes (enlaces  $sp^2$ ) con una distancia interatómica de 0.1415 nm en el plano básico. El cuarto electrón en la capa externa forma un enlace débil del tipo de Van der Waals entre los planos de grafeno A y B, con una separación de 0.3354 nm, y de 0.6708 nm entre dos planos A. De acuerdo a la figura (1.5.1-1) que se muestra a continuación. Tales características dan al grafito: una buena conductividad eléctrica, excelentes características como lubricante, una baja densidad, un aspecto grisáceo-negro, y es un material suave.

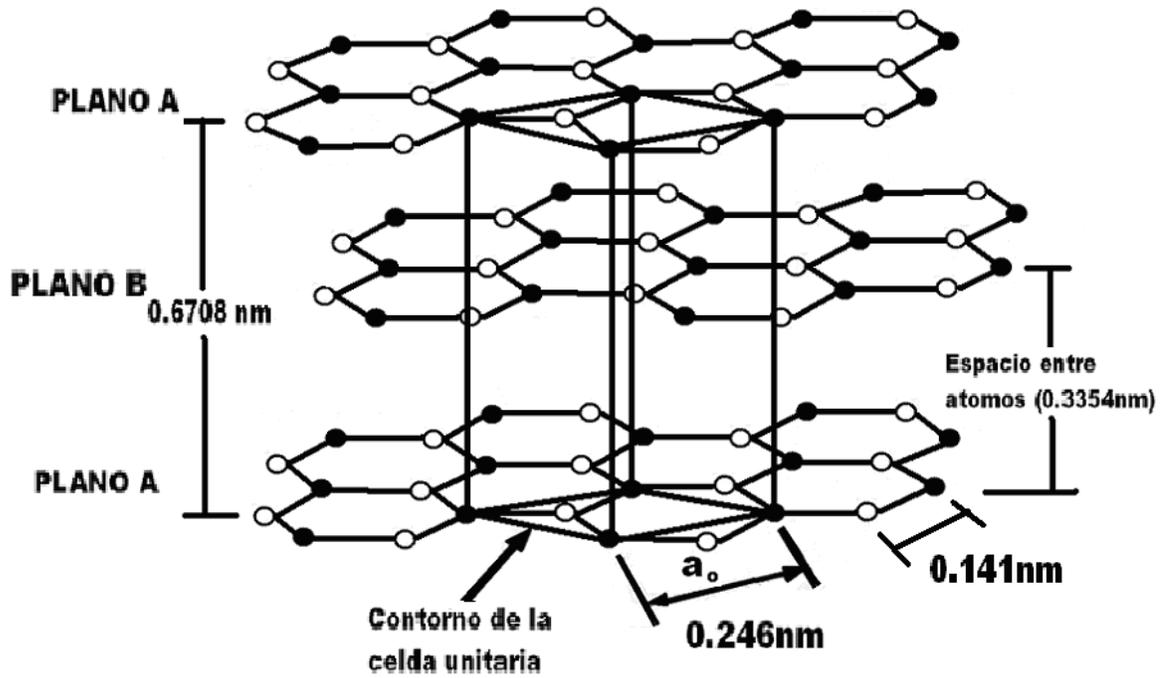


Figura (1.5.1-1). Estructura del grafito.

### 1.5.2 El Grafeno.

El Grafeno es una lámina plana, compuesta de átomos de carbono con enlaces  $sp^2$ , los cuales forman celdas hexagonales, en donde la longitud de los enlaces carbono – carbono es de aproximadamente 0.141 nm. En la figura No. 1.5.2-1, se muestra una imagen del grafeno.

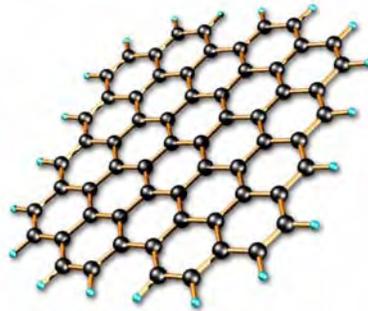


Figura (1.5.2-1). Estructura del grafeno. Imagen obtenida de [47]

### 1.5.3 Nanocintas.

Las nanocintas también son llamadas nanografeno, estas son tiras delgadas de grafeno, que en un principio se usaron como un modelo teórico para estudiar los efectos del grafeno en escala nanométrica.

### **1.5.4 Nanotubos de carbono.**

Existen una gran variedad de nanoestructuras de carbono como lo son: los fullerenos, nanocuernos, nanocebollas, nanotubos etc., los cuales presentan una gran estabilidad térmica, oxidante y química [1, 2, 3, 4, 5 y 6], este trabajo se enfoca más en los nanotubos de carbono, que fueron redescubiertos en 1991, por Sumio Iijima en los laboratorios NEC, cuando observaba la punta de un electrodo de grafito que había sido sometido a una descarga eléctrica, encontrando un tubito que estaba formado con átomos de carbono. Las investigaciones subsecuentes revelaron que los nanotubos de carbono, están formados en las paredes del cilindro con hexágonos, y en los extremos están, en ocasiones, formados de hexágonos y pentágonos, como si tuvieran la mitad de un fullereno como por ejemplo el del  $C_{60}$ . La longitud de los nanotubos es variable, se han encontrado de 10 nm, hasta de varias micras y su semejanza a un cilindro, los hace estructuras fascinantes, aptas para muchas tareas en el ámbito de la nanotecnología. Por otro lado, como parte de materiales compuestos, aportan excelentes propiedades mecánicas, ya que son ligeros y a demás 100 veces más resistente que el mismo acero.

En el caso de la electrónica, los nanotubos de carbono se pueden utilizar para crear circuitos lógicos [17, 18, 19, 20 y 35] y el almacenamiento magnético de información. Otras aplicaciones importantes son almacenamiento de gas, catálisis, separación química, etc. Así los nanotubos de carbono, tienen una enorme cantidad de aplicaciones más, que no se han podido explotar, ya que su problema radica en la dificultad que se tiene en su manipulación, y control de crecimiento, así como la obtención de cantidades suficientes para ser rentable, para las aplicaciones mecánicas.

#### **1.5.4.1 Estructura de los nanotubos de carbono.**

Los nanotubos de carbono son unos cilindros formados de láminas de grafeno, en donde sus paredes, están esencialmente formadas por anillos en forma de hexágonos, formando una trampa cilíndrica, con una geometría que tiene forma de celosía. Las distancias que existen entre átomos son de 0.315 nm. Dentro de los nanotubos existen 2 clases, los de pared simple y los de pared múltiple. Los nanotubos de pared simple, están formados por únicamente una lamina de grafeno, y llegan a tener un diámetro mínimo de hasta de 1 o 2 nanómetros (Figura 1.5.4.1-1), y los de pared múltiple, están formados de varias laminas de grafeno enrolladas unas dentro de otras. El espacio existente entre las paredes o un nanotubo dentro de otro es de 0.34 nm (Figura 1.5.4.1-2)

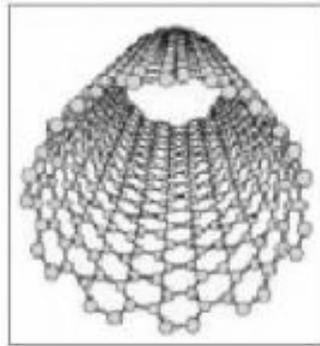


Figura (1.5.4.1-1). “Nanotubo de pared única.” Imagen obtenida [52]

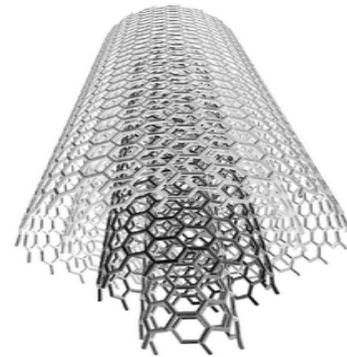


Figura (1.5.4.1-2). “Nanotubo de pared múltiple.” Imagen obtenida de [51]

Una característica importante de los nanotubos de carbono es el modo de enrollamiento, que puede producirse de varias formas, y está en función de la orientación del llamado vector quiral  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , donde  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  son los vectores unitarios de la red hexagonal del grafito y el par  $(n,m)$ . En la parte izquierda de la figura No. 1.5.4.1-3, se muestra un esquema de la lamina de grafito y cómo se presentan las distintas formas de enrollamiento de la misma, en donde el vector quiral conecta los sitios equivalentes de la red O y A y junto con el llamado vector traslacional  $\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$  que es perpendicular al vector quiral  $\mathbf{C}_h$  y conecta los sitios O y B, define la celda unidad del nanotubo que se forma al unir los segmentos OB y AB'. El diámetro  $d_t$  y el ángulo quiral  $\theta$  del nanotubo  $(n,m)$  vienen dados por  $d_t = C_h/\pi = ((\sqrt{3})/\pi)a_{c-c} (n^2 + nm + m^2)^{1/2}$ , siendo  $a_{c-c}$  la distancia carbono – carbono y en donde  $\theta = \arcsen(((\sqrt{3}m))/(2n+m))$ . Al final, tenemos 3 tipos básicos de estructuras de los nanotubos de carbono (Figura 1.5.4.1-4) que son:

- 1.- Zig-Zag  $(n,0) \equiv \theta = 0^\circ$ .
- 2.- Armchair  $(n,n) \equiv \theta = 30^\circ$ .
- 3.- Quirales  $(n,m) \equiv 0^\circ < \theta < 30^\circ$ . [6, 7, 17 y 19].

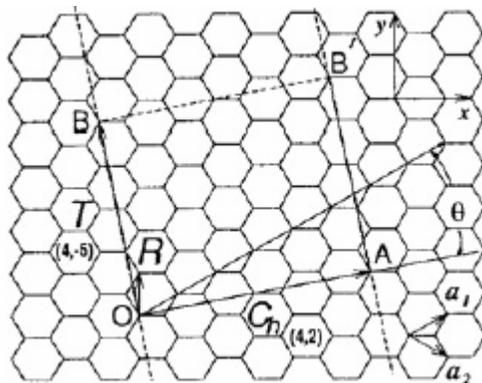


Figura (1.5.4.1-3). “Lamina de grafito donde se puede observar como se enrolla en vector quiral.” Imagen obtenida de [18]

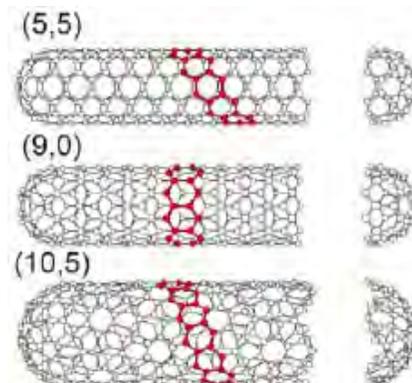


Figura (1.5.4.1-4). “Tres nanotubos que contienen las 3 estructuras, zig-zag, armchair y Quirales.” Imagen obtenida de [18]

### **1.5.4.2 Propiedades eléctricas, mecánicas y aplicaciones de los nanotubos de carbono.**

#### **a) Propiedades eléctricas.**

Desde un principio se predijo que los nanotubos podían comportarse como semiconductor o metales dependiendo de la quiralidad, y por otro lado, también por los defectos que llegan a presentar en los nodos. También se ha encontrado que los nanotubos tienen la propiedad de ser superconductores [6, 7, 17, 19, 34 y 55].

#### **b) Propiedades mecánicas.**

Los nanotubos de carbono, también tienen propiedades mecánicas únicas, y se ha considerado como la última fibra de carbono que se puede utilizar como refuerzo en un material compuesto. Las pruebas que se han hecho a los nanotubos de carbono individualmente, han probado que es el material más resistente que hasta hoy se conoce, y está compuesto por enlaces covalentes, que es el enlace más fuerte conocido en la naturaleza. Además los nanotubos de carbono se basan en una estructura con un arreglo geométrico perfecto, haciendo el material más fuerte conocido hasta hoy.

Hasta el momento, para determinar la resistencia a la tensión de los nanotubos de carbono se han utilizado diferentes técnicas como lo son: microscopía electrónica tanto en transmisión y barrido, así como microscopía de fuerza atómica, en donde los nanotubos son atados en sustratos y se someten a vibraciones muy intensas, en estas pruebas se han encontrado variaciones, que están en el rango de 0.8 hasta 5 TPa.

De acuerdo a todas las simulaciones que se han hecho, se ha encontrado, que los nanotubos de carbono, después de ser deformados regresan a su geometría original, de tal forma que está sería la razón del por qué, prácticamente siempre aparecen en forma recta.

Los nanotubos de carbono presentan una gran flexibilidad al ser doblados, se ha sugerido que esta flexibilidad, depende de varios parámetros, como del espacio interior, espesor y la longitud del tubo. Las simulaciones validan que esta conducta de deformación es una de las propiedades más interesantes, ya que recuperan su posición original y pueden mantener tensiones extremas de 40% antes de llegar a la fractura. En el caso de llegar a la fractura de sus ataduras, los nanotubos vuelven a recuperarse de severos daños y esto se debe, a que los átomos de carbono quedan inestables y vuelven nuevamente a rehibridarse y enlazarse para quedar nuevamente estables. Estas propiedades, son sumamente importantes para aplicaciones mecánicas. A continuación se presentan dos imágenes, una en donde se muestra la simulación por computadora, de la flexibilidad que tienen los nanotubos de carbono al ser doblados (Figura 1.5.4.2-1). La otra imagen que se presenta (Figura 1.5.4.1-2) es la imagen real de un nanotubo, en donde se demuestra la flexibilidad que tienen [6,7, 17, 19, 20 y 48].

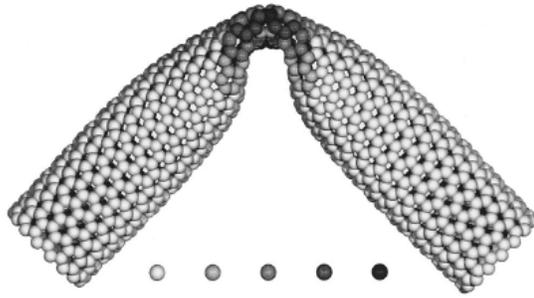


Figura (1.5.4.2-1). Simulación por computadora, en donde se muestra la flexibilidad de los nanotubos de carbono. Imagen obtenida de [48].

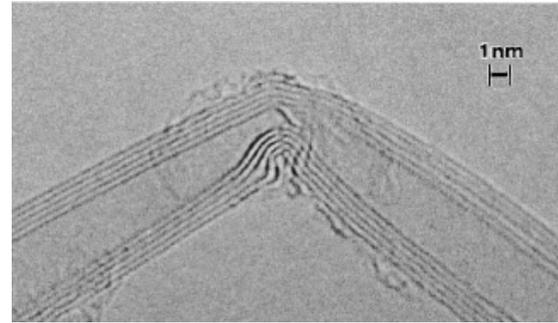


Figura (1.5.4.2-2). Imagen real de un nanotubo de carbono en donde se muestra la propiedad fascinante de su flexibilidad. Imagen obtenida de [48]

### c) Otras Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono.

Otras propiedades que son de gran importancia dentro de los nanotubos de carbono, son su baja densidad de  $0.8 \text{ g/cm}^3$  hasta  $1.40 \text{ g/cm}^3$ , que comparado con el grafito que es de  $2.26 \text{ g/cm}^3$ , lo que da una gran cantidad de aplicaciones en donde se necesita una baja densidad. También, tienen una buena resistencia al ataque químico y una alta estabilidad térmica. También se ha encontrado que los nanotubos semiconductores cambian de resistencia de un modo drástico cuando se exponen a halógenos y otros gases a temperatura ambiente. De ahí la esperanza en lograr mejores sensores químicos.

Otra propiedad de los nanotubos de carbono, llamada emisión de campo, esta propiedad consiste que el nanotubo de carbono es capaz de emitir electrones en uno de sus extremos. Esta propiedad permitirá sustituir a los televisores y los monitores de ordenador, voluminosos y poco eficientes, por paneles planos de menor volumen y mayor rendimiento, sin disminuir el brillo. Varias compañías están utilizando esta propiedad por ejemplo Samsung, que esta apunto de sacar al mercado monitores con nanotubos de carbono. Otra compañía que está utilizando esta propiedad es Ise Electronics, que ha fabricado prototipos de bombillas de tubos de vacío en seis colores, los cuales, tienen un consumo energético de  $1/10$ , el doble de brillo de las bombillas tradicionales, y tienen una mayor duración, ya que el primer prototipo ha funcionado bien durante más de 10.000 horas y aún no ha fallado.

Respecto a otras aplicaciones, se ha especulado que los nanotubos podrían almacenar hidrógeno en su interior hueco y liberarlo gradualmente, lo que representa la creación de pilas de combustible baratas y eficientes. También pueden albergar iones de litio, que podrían llevarnos a pilas de mayor duración. Otra de las aplicaciones con gran potencial es que dentro de los nanotubos de carbono puedan quedar atrapados óxidos metálicos, dándoles otras propiedades muy distintas. Con base a esto, se ha especulado que si se agrega un óxido metálico, magnético dentro de su estructura, se pueden utilizar para la creación de unidades de almacenamiento de datos. Los nanotubos de carbono también se utilizan como puntas de microscopios de fuerza atómica, los cuales amplifican la resolución lateral del instrumento en factor de diez o más, permitiendo representaciones claras de las proteínas y otras moléculas. Finalmente, los nanotubos de carbono, se combinan con un

polímeros dándoles fuerza y dureza, por lo que se ha considerando que pueden ser usados como un material estructural compuesto de gran ligereza.

A continuación se muestra un cuadro en donde se muestran algunas de las propiedades de los nanotubos, comparándolo con otros materiales [6,7, 16, 17, 19 y 20]. Tabla obtenida de [49].

<b>Propiedad</b>	<b>Nanotubos de pared única</b>	<b>Comparación</b>
Tamaño	0.6 a 1.8 nanómetros de diámetro	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho.
Densidad	0.8 a 1.40 g/cm <sup>3</sup>	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia a la tracción	45 MPa	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2MPa.
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño.	Los metales y las fibras de carbono se fracturan ante similares esfuerzos.
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en mil millones de amperes por centímetro cuadrado	Los alambres de cobre se funden a un millón de amperes por centímetro cuadrado aproximadamente.
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 voltios si los electrodos están espaciados una micra	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50 a 100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy limitados.
Transmisión de Calor	Se predice que es tan alta como 6,000 vatios por metro Kelvin, a temperatura ambiente.	El diamante casi puro transmite 3,320 V/mK
Estabilidad térmica	Estable aún a 2,800 grados Celsius en el vacío, y 750 °C en aire.	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y 1000°C.

## 2 SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Hoy en día existen varios métodos para la síntesis de fullerenos y nanotubos de carbono, pero en su gran mayoría básicamente se basan en la evaporación del grafito con diferentes técnicas. Enseguida se muestran algunas de ellas.

### 2.1 SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO POR EL MÉTODO DE ARCO ELÉCTRICO.

Para producir nanoestructuras de carbono mediante esta técnica, se hace pasar una corriente eléctrica a través de las barra de grafito que se encuentra dentro de una cámara de vacío en una atmosfera de gas inerte. Mientras se evaporan las barras, se genera una pelusa llamada hollín de fullerenos. A pesar del uso del término "hollín" éste, no es un producto de la combustión; si no de la evaporación del carbono en esa atmósfera inerte, para después condensarse y formar nanopartículas y nanotubos. En la figura (2.1-1) se muestra la imagen de una cámara utilizada en el sistema de arco eléctrico [2, 3, 6, y 14].

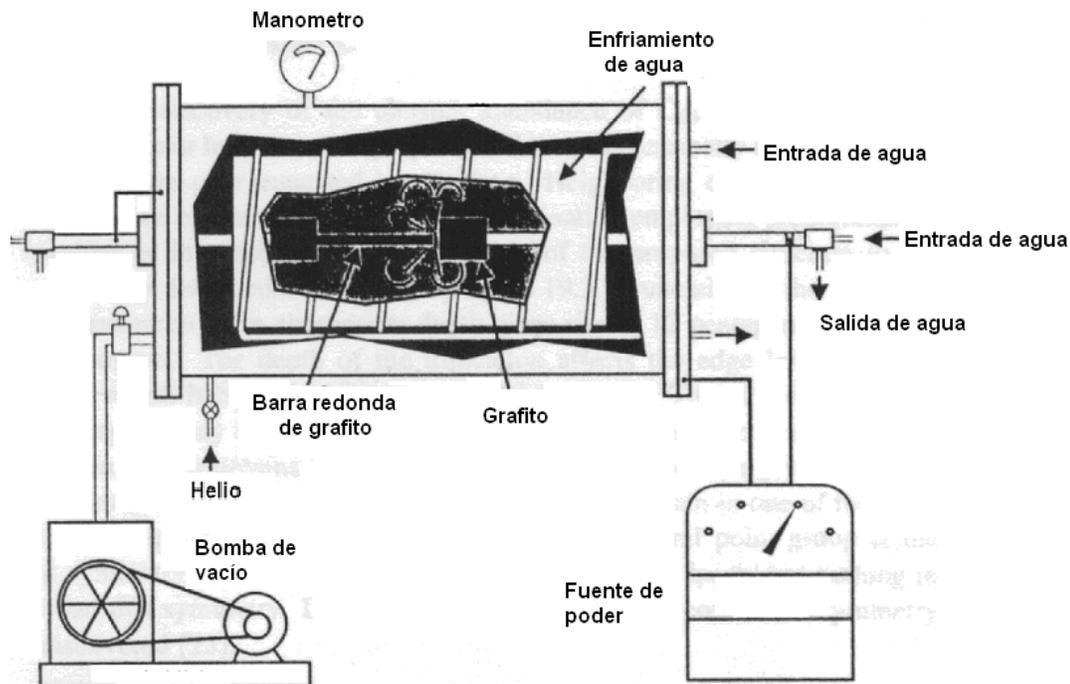


Figura (2.1-1). Cámara de Producción de hollín, para la formación de nanopartículas y nanotubos de carbono. Imagen obtenida de [4]

#### 2.1.1 Condiciones o variables en la síntesis por el método de arco eléctrico.

Hasta el día de hoy, no se han identificado todas las variables que influyen en el proceso de producción de nanoestructuras de carbono (fullerenos y nanotubos), pero las más importantes que se han identificado hasta el momento son, la especie de gas y su pureza, la presión de la cámara y pureza de la barra de grafito. Entre otras menos importantes tenemos

el voltaje, la distancia de los electrodos, el uso de corriente alterna. contra un corriente directa, la fuente de alimentación, las dimensiones de la cámara y la geometría de la misma.

El gas utilizado debe ser de una especie inerte, y de alta pureza, para esto, se han utilizado argón y nitrógeno, pero en la actualidad, el helio es la opción universal, porque los rendimientos son substancialmente superiores. Respecto a la presión, se han hecho varias pruebas que van de 0.02 a 3 atmósferas, y hay variaciones para obtener al máximo rendimiento de una cámara a otra.

## 2.2 SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO POR EL MÉTODO DE ABLACIÓN LÁSER.

La síntesis de nanoestructuras de carbono, por este método consiste en la evaporación de grafito por medio de un láser pulsado, en donde se enfoca intensamente un haz con una energía de 10-100 mJ, en un plato de grafito con una duración de 5 ns, el material vaporizado por este rayo es expulsado por una ráfaga de gas inerte (helio), que fluye por toda la superficie, originándose una mezcla con el hollín. Este a su vez apaga y enfría la superficie del plato. Al salir esta mezcla de la cámara como un arroyo de gas, sufre una expansión supersónica enfriándose, lo cual origina que se condensen racimos que contienen varios cientos de átomos, tal y como lo muestra la figura (2.2-1) [3].

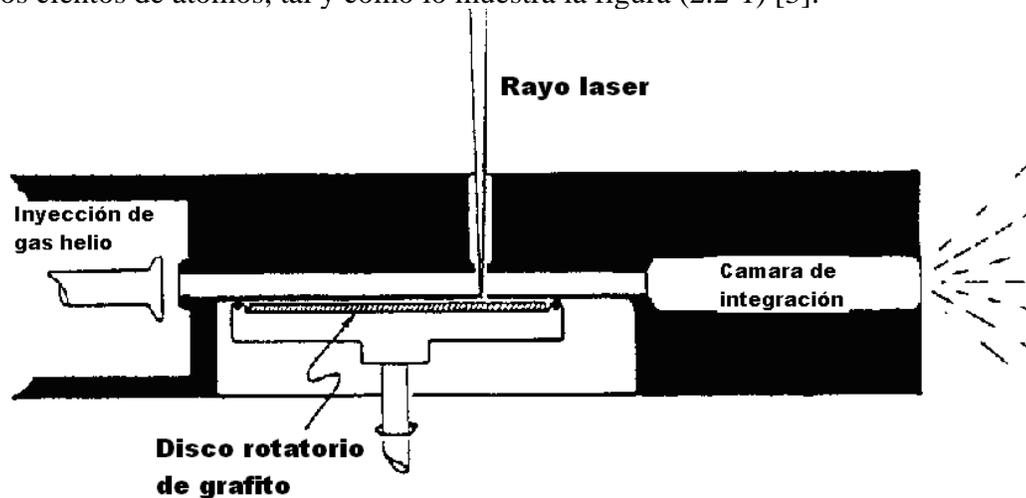


Figura (2.2-1). Figura que muestra el proceso mediante el cual, se evapora un disco de grafito por medio de un rayo láser. Imagen obtenida de [50]

## 2.3 SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN.

Este método para la producción de nanoestructuras de carbono es muy simple, consiste en generar una flama de benceno ( $C_6H_6$ )/oxígeno, en un quemador enfriado con agua dentro de una cámara, a baja presión, con gas inerte (Helio). La cámara consta de ventanas para la supervisión visual de la ignición eléctrica y la observación de la flama. En la figura (2.3-1), se muestra la cámara de combustión usada para tal fin.

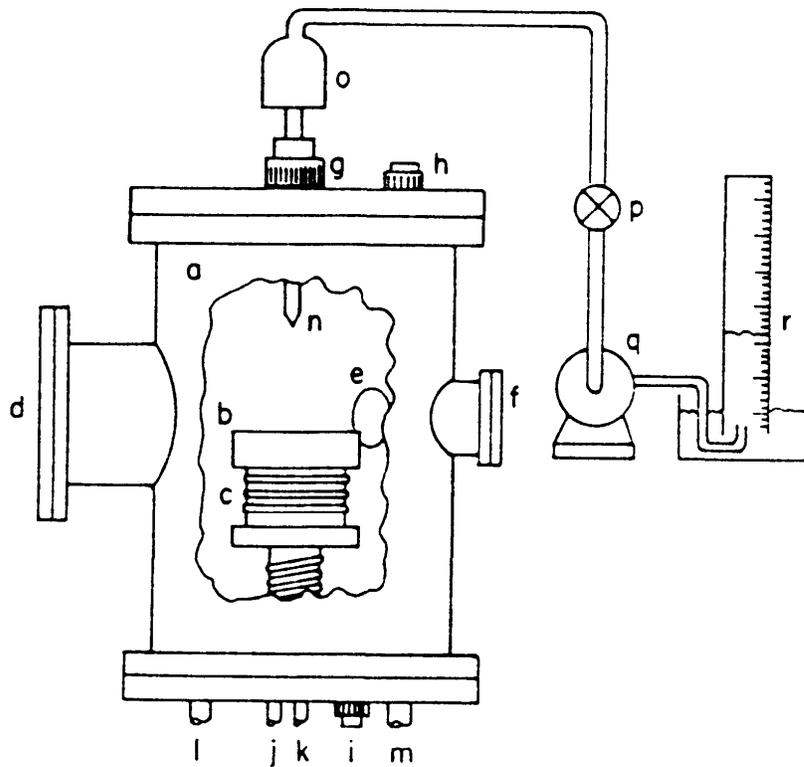


Fig. (2.3-1). Cámara utilizada para la síntesis de fullerenos por combustión: b. quemador para la combustión, c. serpentín con flujo de agua para enfriamiento d, e, y f. ventanas q, p, o, y g. equipo de bombeo l, j, k, i, y m. entradas y salidas de agua y combustible. Imagen obtenida de [3].

En este método la presión a la que se logran los mejores rendimientos se encuentra en el intervalo de 37-70 Torr en una atmósfera de Helio, y la velocidad del flujo del combustible de 50ml/s, durante 1 a 2 horas. Como resultado, el 5% del hollín generado dentro de la cámara son fullerenos [3].

#### 2.4 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO POR EL MÉTODO DE REACCIONES QUÍMICAS DE VAPORES (CVD).

En la síntesis de nanotubos de carbono, además de las técnicas anteriores, hay otra llamada deposición química en fase vapor, que por sus siglas en inglés (CVD) y (DVG) en español. Esta fue desarrollada e introducida por Morinubo Endo, de la Universidad de Shinshu en Nagano, con la única finalidad de fabricar nanotubos. Esta técnica consiste en colocar un sustrato con una capa de catalizador metálico (como lo son cobalto, níquel y hierro), en su superficie, para después ser colocado dentro de un horno, el cual se calienta a 720 °C y lentamente se le añade un hidrocarburo, en donde el más usado es el metano, el cual libera átomos de carbono, que se pueden recombinar en forma de nanotubos. En la figura (2.4-1), se muestra el diagrama de una cámara utilizada por esta técnica.

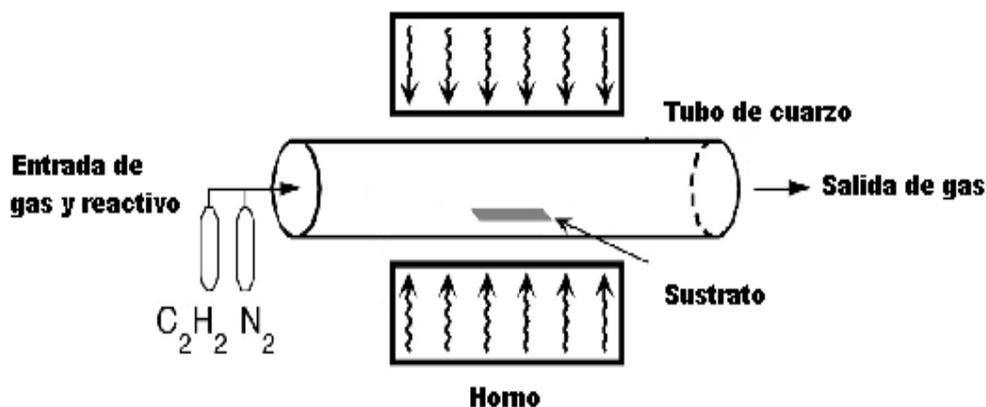


Figura (2.4-1). Cámara utilizada para la síntesis deposición química en fase vapor (DVG).

Este método tiene un rendimiento normal que va de 20 a casi 100 %.

La técnica de CVD, es la más sencilla de los tres métodos para su aplicación a escala industrial. Podría emplearse para fabricar nanotubos largos, necesarios y empleados como fibras en materiales compuestos. Los nanotubos fabricados suelen ser de pared múltiple y a veces están plagados de defectos, como consecuencia, estos tubos presentan la décima parte de la resistencia a la tracción respecto a los fabricados por la descarga de arco [3, 4 y 7].

## 2.5 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.

En todas las técnicas de síntesis de nanopartículas de carbono, existen ventajas y desventajas, en la tabla No. 2.5-1, se muestra una comparación de las tres principales técnicas, arco eléctrico, ablación láser y depósito químico de vapor de gases.

Método	Descarga de Arco	CVD	Ablación Láser
Eficiencia de Producción	Mediana	Alta	Baja a Mediana
Características Longitud Diámetro	Cortos 0.6-1.4 nm	Largos 0.6-4nm	Largos (5-20 micrones). 1 a 2 nm
Ventajas	Pocos defectos estructurales. Producción a bajo costo.	Tubos largos. Proceso simple. Diámetro controlable. Alta pureza	Diámetro controlable. Pocos defectos. Alta pureza.
Desventajas	Tubos cortos. Tamaños y direcciones aleatorias. Necesitan purificación.	Nanotubos llenos de defectos.	Técnica costosa por los láseres.

Tabla No. 2.5-1. Ventajas y desventajas de los principales métodos de síntesis de las nanopartículas de carbono.

## 2.6- MECANISMOS DE FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Hasta el momento, no se ha aclarado con exactitud, cómo influye el metal en el crecimiento de los nanotubos de carbono pero la teoría mas aceptada está sustentada en la propuesta por Baker, donde los hidrocarburos se descomponen en la superficie del catalizador y los átomos de carbono se disuelven en el metal formando una disolución sólida, hasta que ésta, se satura provocando que los átomos de carbono se precipiten en la superficie en capas de grafito cristalino, iniciándose una estructura tubular y éste proceso continua al irse agregando átomos de carbono en todo el perímetro hasta formarse las capas del nanotubo, en la figura No. 2.6-1, se ilustra gráficamente este proceso.

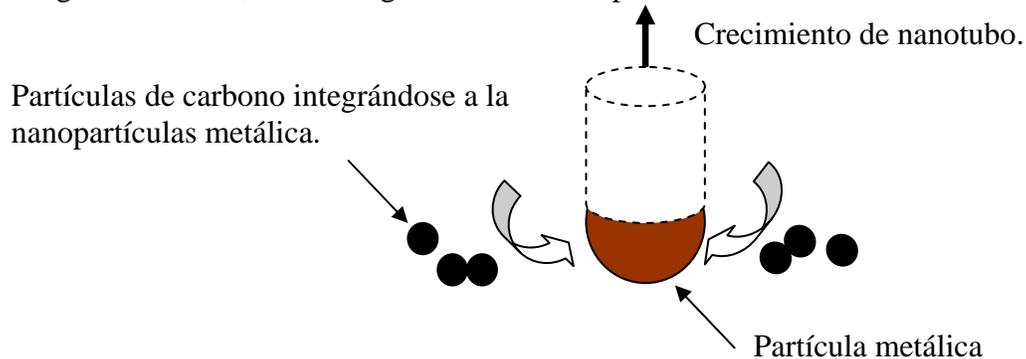


Figura 2.6-1. Imagen en donde se ilustra de forma simple el crecimiento de nanotubos de carbono.

Se ha observado que compuestos meta-estables de carburos metálicos dependen de su adherencia al sustrato de silicio, lo que origina que la restructuración del crecimiento del grafito en la superficie de la partícula, permitiendo que la partícula catalizadora de metal quede por encima de la superficie del sustrato [34 y 36].

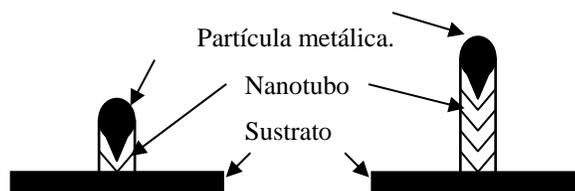


Figura 2.6-2. Imagen ilustra el crecimiento del nanotubo de carbono al cambiar la adherencia del catalizador al sustrato.

## 3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Existen varias técnicas de caracterización de los materiales obtenidos, que se utilizaron en este trabajo de investigación.

### 3.1 Microscopia electrónica.

La microscopia electrónica de transmisión y de barrido, es una herramienta muy poderosa, ya que con ésta técnica, se pueden conseguir alrededor de 2,000,000 aumentos, permitiendo la posibilidad de observar estructuras del orden de unos cuantos nanómetros, lo cual, para ésta tesis es sumamente esencial.

El microscopio electrónico se desarrolló en el año de 1932, y consiste en utilizar un flujo de electrones generados en un tubo de rayos catódicos, el cual se mantiene en vacío, para que las partículas del aire no desvíen la dirección de los electrones [41].

En la microscopia electrónica existen 2 tipos de microscopias que son: Microscopia electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia electrónica de Transmisión (MET), cuyas siglas en inglés son SEM Y TEM. Estas consisten en lo siguiente:

#### a) Microscopia de transmisión.

Este sistema consiste en dirigir el haz de electrones acelerados para que iluminen una sección muy fina de la muestra, así una parte de los electrones rebotan, o son absorbidos por el objeto mientras que otros atraviesan la muestra, siendo estos últimos los que crean una imagen aumentada de la misma. Se muestra una imagen de un microscopio de transmisión en la figura (3.1-a) [41].

#### b) Microscopia de Barrido.

Comparado con el sistema de transmisión, este sistema tiene una menor resolución de los objetos, pero tiene la capacidad de general imágenes más útiles para conocer la estructura tridimensional de los objetos. Este sistema consiste en dirigir el haz de electrones para que choque contra la muestra produciéndose una imagen ampliada de la superficie observada a través de la pantalla de un monitor. Se muestra una imagen de un microscopio de Barrido en la figura (3.1-b) [41].



Figura (3.1-a). Microscopio de Transmisión (TEM)



Figura (3.1-b). Microscopio de barrido (SEM)

En el Anexo 2 se presenta una pequeña descripción del funcionamiento de los microscopios de transmisión y barrido, con su respectivo esquema.

### 3.2 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman proporciona información sobre las vibraciones de las moléculas, ya que éstas vibran a frecuencias determinadas con un máximo de  $3N$  grados de libertad, lo que permite que se puedan identificar varias sustancias desconocidas. Esto se logra midiendo las vibraciones en los enlaces moleculares de una manera indirecta al irradiar al material con fotones con la energía apropiada, tal que al atravesar la muestra los fotones se dispersan, y una fracción muy pequeña de estos fotones dispersados logran salir con una longitud de onda ligeramente diferente, esta diferencia es la que se utiliza para generar el espectro, e identificar sustancias, en el anexo No. 3, se muestra un diagrama del arreglo experimental del espectroscopio Raman y las características del equipo utilizado en este trabajo.

En el caso de los nanotubos de carbono, éstos presentan varias bandas asociadas a modos de vibración, las cuales se muestran a continuación:

#### 3.2.1.- Banda G y su aplicación en la caracterización de nanotubos de carbono.

La banda G, se presenta alrededor de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la vibración fundamental de primer orden de elongación tangencial. Si ésta banda se presenta a una longitud menor de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  indica que existe una presencia de enlaces  $\text{sp}^2$  de alrededor del 100 %, en caso contrario si ésta es mayor a los  $1600\text{ cm}^{-1}$ , indica la presencia de carbono amorfo [37, 39, 42, 43 y 44]. Por otro lado, en el caso específico de nanotubos de pared única, la banda G está compuesta de dos componentes principales, una a  $1590\text{ cm}^{-1}$  ( $G^+$ ) y otra a  $1570\text{ cm}^{-1}$  ( $G^-$ ). La componente  $G^+$ , está asociada a las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje del nanotubo y su posición, es sensible a fenómenos de transferencia de carga de posibles dopantes. En el caso de la banda  $G^-$ , se asocia a las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia de los nanotubos, indicando características metálico o semiconductor del nanotubos de carbono. En la figura No. 3.2.1-1, se muestra gráficamente las vibraciones atómicas de la banda G [28, 29, 30, 34 y 44].

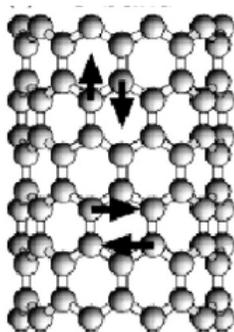


Figura No. 3.2.1-1. Vibraciones atómicas de los nanotubos en la banda G, en donde su longitud de onda se encuentra alrededor de los  $1600\text{cm}^{-1}$ , obtenida de [43].

### 3.2.2.- Banda D y D’.

La banda D y D’ corresponden a vibraciones de segundo orden, la banda D es una banda intensa que se presenta alrededor de los  $1300\text{ cm}^{-1}$ , en algunos casos es denominada desorden inducido, debido a que se aparece por la presencia de defectos, vacancias y tamaño finito de la red. Es decir, se presenta por las pérdidas de la simetría, en los anillos hexagonales. Existen algunos puntos a tomar a consideración acerca de esta banda para el análisis de nanotubos. (1) Cuando se tienen nanotubos de pared única, y la banda D es de una intensidad similar a la Banda G, indica que estamos ante la presencia de una mezcla de nanotubos con carbono amorfo, por un lado, la banda D puede presentar una banda ancha debido al carbono amorfo, que se sobrepone con una cresta mas fina, debida a los nanotubos. (2) Sin embargo, los nanotubos de pared múltiple, presentan una intensidad en la señal de la banda D similar a la banda G, impidiendo determinar si se trata de carbono amorfo o de nanotubos. (3) Finalmente, cuando se tienen señales de hasta  $1316\text{ cm}^{-1}$ , indica cristalinidad y/o presencia de nanotubos, pero, si la señal aumenta hasta los  $1324\text{ cm}^{-1}$ , nos indica que hay presencia de carbono amorfo. En la figura No. 3.2.2-1, se muestra gráficamente las vibraciones atómicas de dicha banda. Por otro lado, el sobretono D’, es una banda mas débil que se presenta en la longitud de onda de  $2650\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda es prácticamente imperceptible en presencia de carbono amorfo [28, 29, 30, 34, 38, 42 y 44].

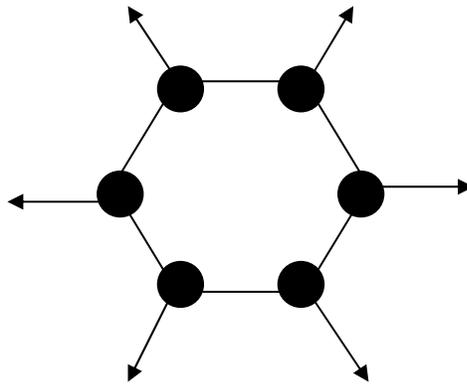


Figura No. 3.2.2-1. Vibraciones atómicas de los nanotubos en la banda D, la longitud de onda se encuentra alrededor de los  $1300\text{ cm}^{-1}$ , obtenida de [38].

### 3.2.3.- Bandas centradas ó RBM.

En el caso de los nanotubos de pared sencilla, aparece un grupo de bandas que les son exclusivas, y estas aparecen alrededor de los  $200\text{ cm}^{-1}$  [28, 29, 30 y 34]. Con esta banda, es posible determinar el diámetro de los nanotubos de pared sencilla con la siguiente formula:

$$\omega_{\text{RBM}}=A/d_t$$

Donde:

$\omega_{\text{RBM}}$  = Posición de la banda RBM.

A = Es una constante con el valor de  $248 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ .

dt = Diámetro de los nanotubos.

Por otro lado, esta señal, se puede presentar de forma muy débil o incluso suele ser imperceptible, en nanotubos de pared múltiple, debido a que estos están compuestos de muchos nanotubos con diferentes diámetros, desde muy pequeños hasta muy grandes, sin embargo cuando se tienen nanotubos de pared múltiple con diámetros muy grandes se puede presentar un sobretono, en forma de un pequeño brazo, apenas perceptible a los  $1618 \text{ cm}^{-1}$  y que también en ocasiones no se aprecia por que se traslapa con la banda G.

Uno de los puntos importantes para el análisis por espectroscopia Raman, es el hecho de que resulta difícil diferenciar las señales de nanotubos de pared múltiple, con otras señales del carbono [34].

### 3.2.4 Análisis por la Técnica de Espectroscopia Raman.

Para realizar el análisis por espectroscopia Raman, se realiza un ajuste Gaussiano tipo Breit- Wigner-Fano (BWF) para el pico G y un ajuste con una Lorentziana para el pico D. La función BWF es el siguiente:

$$I(\omega) = \frac{I_0 [I + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{I + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2}$$

Donde:

$I(\omega)$  es la intensidad en función de la frecuencia.

$I_0$  es la intensidad máxima del pico.

$\omega_0$  es la posición del pico.

$\Gamma$  es el ancho del pico.

$Q^{-1}$  es el coeficiente de acoplamiento de la función BWF, cuando el límite  $Q^{-1} \rightarrow 0$ .

En la figura No. 4.2.4-1 se muestran los datos obtenidos por espectroscopia Raman y la simulación utilizando la función BWF[38], se observa que la simulación, es lo bastante aceptable para reproducir los datos de la posición y las intensidades de los picos de los espectros.

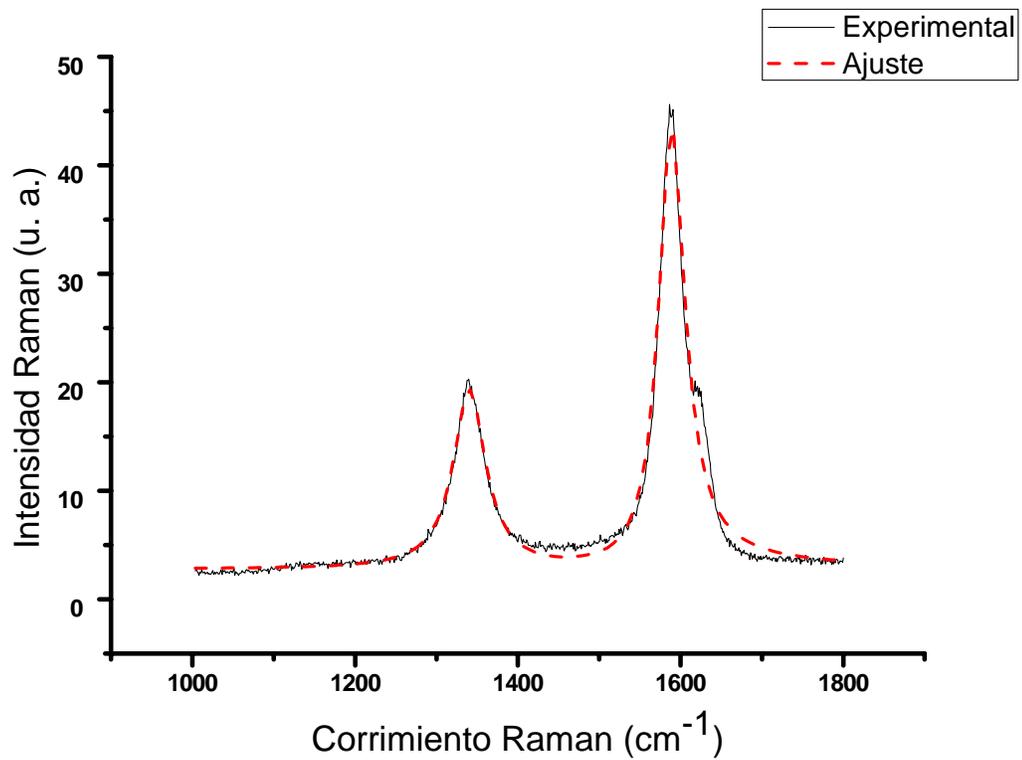


Figura No. 3.2.4-1. Ajuste de las bandas del espectro Raman de los nanotubos de carbono BWF.

## 4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL Y DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

La técnica de arco eléctrico, es relativamente económica, y con ella se pueden crecer nanotubos de carbono con bajos defectos estructurales y por consiguiente, presentan una alta resistencia mecánica. Por otro lado, la técnica de depósito de reacciones químicas de vapores, por sus siglas en inglés (CVD), que también es económica y cuya su eficiencia es muy alta (alrededor del 90%) comparada con la de arco eléctrico, que es de 30% y que se utilizó también en este trabajo. Así que se pretende realizar estudios con ambas técnicas, para determinar la posibilidad de utilizar los principios de producción de ambas, e implementar una propuesta que ayude a mejorar la técnica de arco eléctrico.

### 4.1 EL MÉTODO DE ARCO ELÉCTRICO

Uno de los primeros objetivos que se plantean en este trabajo de investigación para el mejoramiento de la técnica arco eléctrico, es utilizar los resultados de los mapeos de temperaturas que se hicieron en un trabajo previo para modificar el equipo, con el fin de tener una mejor estabilidad de las temperaturas dentro del sistema.

El método de arco eléctrico en este trabajo, consiste en una cámara, en la cual, se genera un vacío de alrededor de  $50 \times 10^{-3}$  Torr y posteriormente se ingresa un gas inerte (helio) hasta alcanzar la presión deseada. Antes de encender la fuente de poder, se hace pasar agua corriente en el sistema para enfriarlo y evitar algún accidente por las altas temperaturas, se mantiene la circulación de agua hasta terminar con la prueba. Después se enciende la fuente de poder, inicia el plasma de arco eléctrico entre un recipiente hecho de grafito (cátodo) y una varilla del mismo material (ánodo) la corriente eléctrica utilizada para generar el plasma de arco eléctrico es de alrededor de 80 amp. Para mantener lo más estable posible esta corriente se comienza a controlar el descenso del ánodo con un dispositivo electromecánico, el cual, consiste de un motor de pasos que es controlado a través de una interfaz del puerto paralelo de una computadora personal.

Durante el proceso se erosiona por el plasma de arco, el electrodo de grafito (ánodo), eléctrico, parte del vapor producido se transporta a la segunda cámara del cátodo, el cual, esta protegida por una placa de grafito para evitar cambios bruscos de temperatura y tener depósitos en condiciones más estables.

Una vez concluido el experimento se abrió la cámara y se recolecta el material depositado para su posterior análisis. En seguida se describe con más detalle el equipo utilizado.

#### 4.1.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE ARCO ELÉCTRICO.

El sistema de arco eléctrico consta de cuatro piezas (recipiente, tapa, placa y ánodo de grafito) el recipiente, la tapa y la placa de grafito conforman el cátodo, mientras que un electrodo de grafito conforma el ánodo, esté esta montado sobre un tubo de cobre. A continuación se describe el sistema por secciones, cátodo y ánodo

##### 4.1.1.1 Cátodo.

Se diseñó y construyó un cátodo, que nos permitió tener un mejor control en la estabilidad la temperatura, para lograr esto, se concibió hacer un recipiente de grafito, el cual, está compuesto de dos secciones, este mismo recipiente en su totalidad fungió como cátodo. La primera sección (S1) que está en el fondo del recipiente, y que funciona como cátodo, en donde se colocó el catalizador y se inició el plasma de arco eléctrico para erosionar el ánodo, que está compuesto de un electrodo de grafito. La segunda sección (S2) es la parte superior del recipiente de grafito, donde se espera que se obtengan los depósitos de carbono, en condiciones más estables. Esta sección está protegida de las fluctuaciones del plasma, con una placa de grafito (S4), que separa las dos secciones (S1 y S2). A continuación se presenta en la figura No. 4.1.1.1-1, el esquema del sistema que se tiene para este fin.

El sistema tiene dos tornillos (To1 y To2), que están sujetos a una tapa de grafito (S5) y aislados por dos cerámicos (S6) de  $Al_2O_3$ , con el fin de sostener la placa de grafito (S4) que separa las dos secciones (S1 y S2). Esta placa debe estar suspendida, para evitar el contacto eléctrico con al recipiente y lograr que el plasma se inicie y se mantenga el la parte inferior del cátodo. Se agregaron unos barrenos a la placa en un ángulo de  $45^\circ$  (S3) para el transporte del material evaporado a la sección (S2), se usaron dos sustratos de silicio con orientación  $\langle 100 \rangle$ , que se colocaron antes de cada experimento y que al termino de éste, se sustrajeron para analizar el deposito obtenido en cada uno de ellos y finalmente en el esquema se muestra la colocación de termopares Chromel- Alumel (T1 y T2), con los cuales se midió la temperatura alcanzada dentro de la cámara (S2) al final de cada experimento.

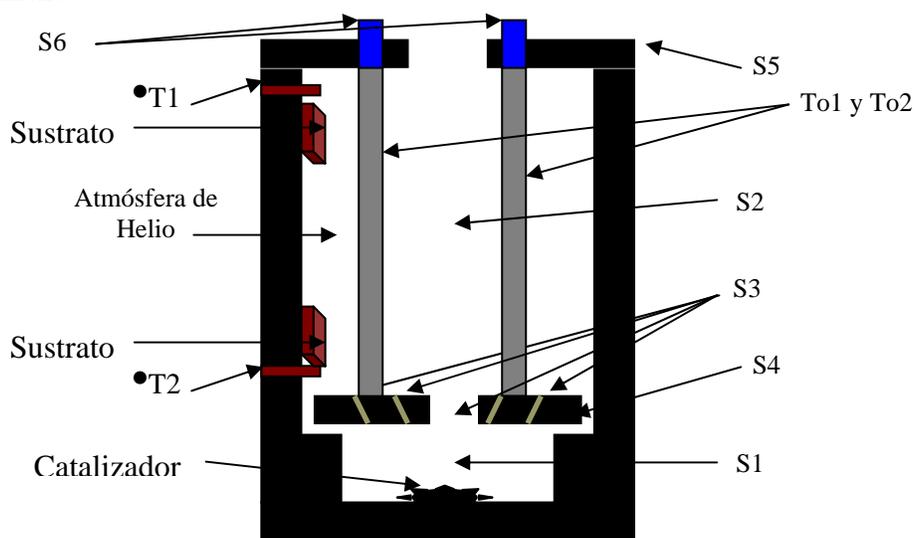


Figura No. 4.1.1.1-1. Esquema del sistema de arco eléctrico.

Par tener el cátodo deseado se construyeron 3 piezas de grafito las cuales se muestran a continuación, junto con sus medidas figura No.4.1.1.1-2, la pieza tiene dos orificios donde se colocan unos cerámicos de alumina, que aíslan de la corriente eléctrica a la placa que se muestra en la figura No. 4.1.1.1-3, la cual es sostenida por dos varillas.

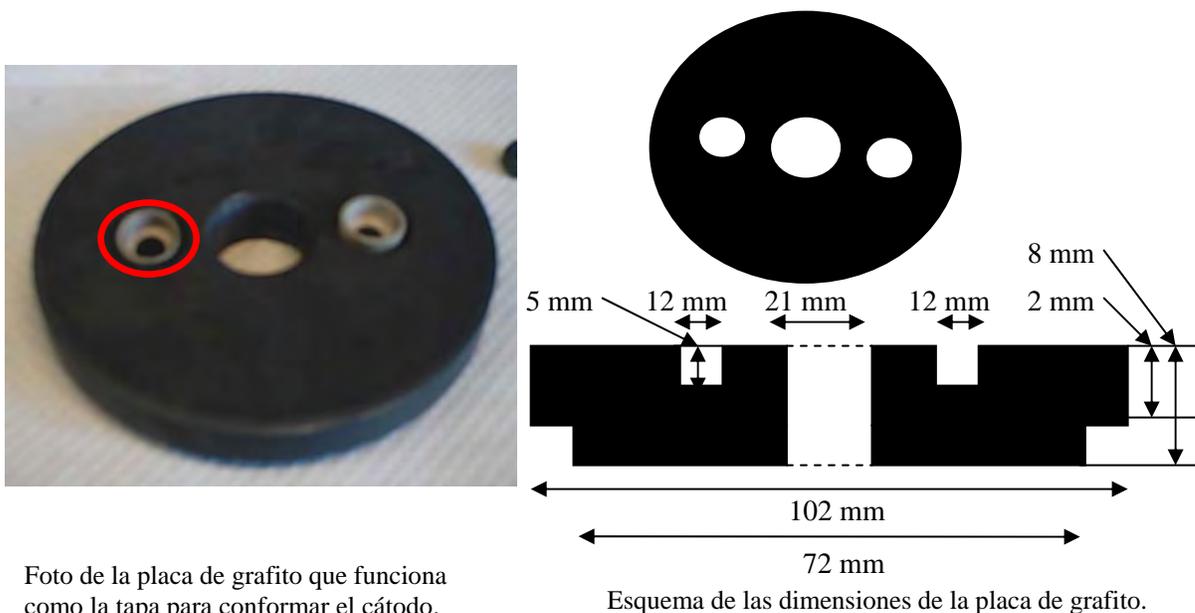


Figura No.4.1.1.1-2, En esta figura se muestra una de las piezas que conforman al cátodo.

La foto y el esquema de la segunda pieza que conforma el cátodo se muestran a continuación, en la figura No.4.1.1.1-3, y se utiliza para separar las dos secciones del cátodo (S1 y S2). La placa lleva 6 barrenos de 6.35mm de diámetro con un ángulo de 45° para permitir el paso del vapor de carbono a la sección (S2). Otra característica que tiene esta placa, es que lleva dos barrenos con cuerda de 6.35mm donde se colocaron tornillos sin fin, los cuales sujetan esta placa desde la tapa de grafito, figura No. 4.1.1.1-2.

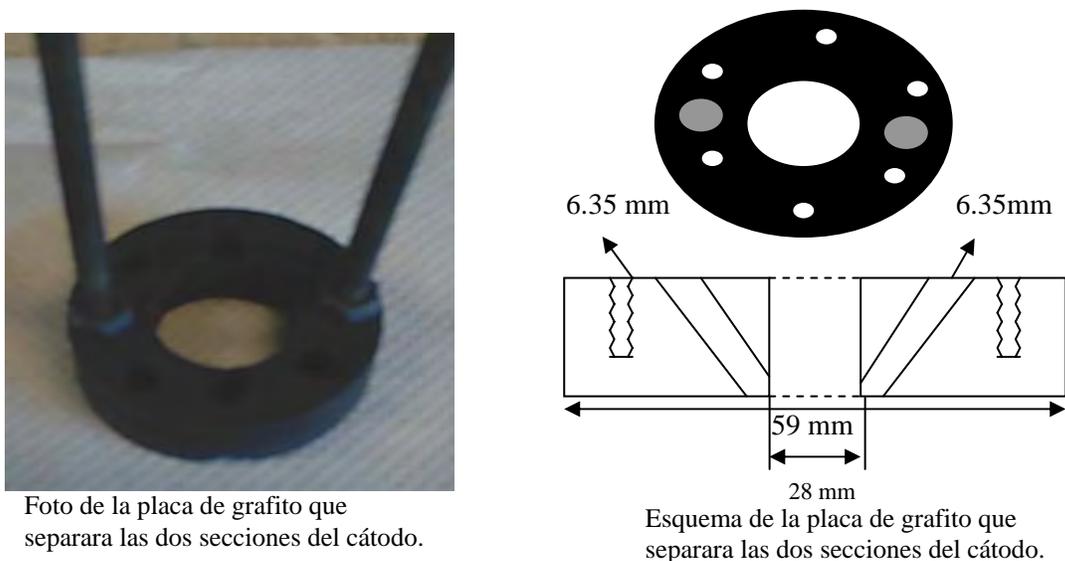
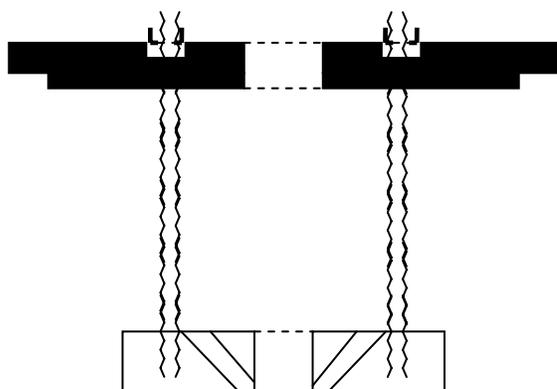


Figura No. 4.1.1.1-3. Foto y esquema de la segunda pieza que conforma el cátodo.

En la figura No.4.1.1.1-4, se muestra el esquema y la foto de las dos piezas ensambladas descritas anteriormente, las cuales, forman parte del cátodo que se utilizó y desarrollo en este trabajo.



Esquema de las dos piezas ensambladas de las placas de grafito que conforman el cátodo



Foto de las dos piezas ensambladas de las placas de grafito que conforman el cátodo.

Figura No. 4.1.1.1-4. En esta figura se muestra el esquema y la foto de una de las piezas que conformaron el cátodo.

Finalmente, en la Figura No. 4.1.1.1-5, se muestra la última pieza, que conforma el cátodo construido de grafito, mostrándose una foto del lado izquierdo y un esquema con sus medidas del lado derecho.

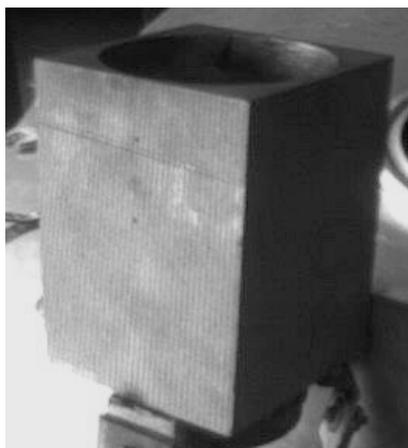
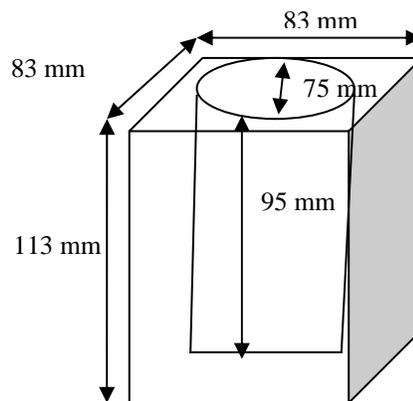


Foto del Recipiente de grafito.



Esquema en donde se muestran las dimensiones del recipiente de grafito.

Figura No. 4.1.1.1-5. Foto y esquema del recipiente de grafito, que conforma el cátodo.

#### 4.1.1.2 Ánodo.

Como ánodo se utilizó un electrodo de grafito de 9mm de diámetro, montado en un tubo de cobre de 19mm de diámetro, con una longitud de 500mm de largo. En el centro del tubo de cobre se colocó un tubo de cuarzo como aislante, el cual, fue pegado con pegamento epoxido de la marca LOCTITE para vacío, debido a que es muy estable a altas temperaturas, en la figura (4.1.1.2-1) se muestra el ánodo montado en el tubo de cobre.



Figura No. (4.1.1.2-1). Ánodo de grafito de 19mm de diámetro, montado al tubo de cobre

Entre la tapa superior de la cámara y el aislante de vidrio se colocó un o-ring, que permite ajustar el acercamiento y alejamiento del ánodo a el cátodo.

En el interior del tubo de cobre se hizo pasar agua como sistema de enfriamiento, en la figura (4.1.1.2-2) se muestra un diagrama del ánodo.

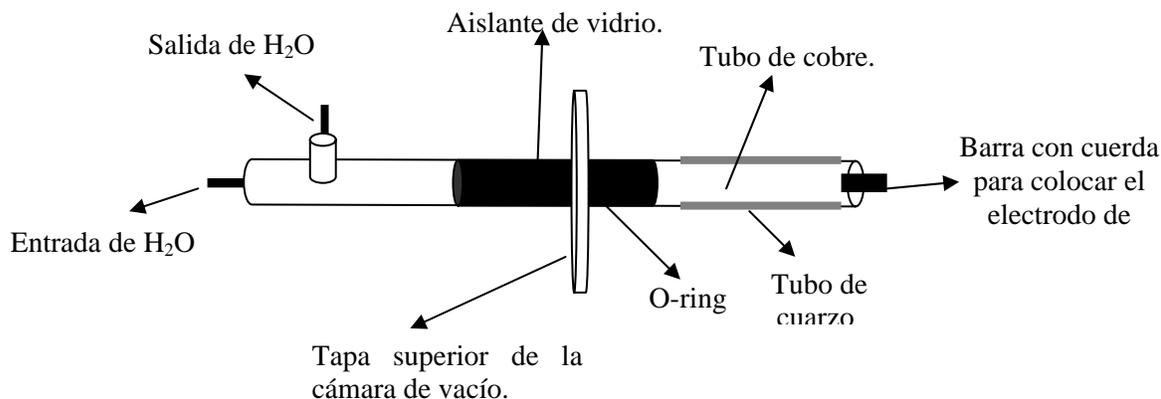


Figura No. (4.1.1.2-2). Diagrama del montaje del ánodo.

En la figura No. 4.1.1.2-3 se muestra la foto y el diagrama con las medidas de la barra de grafito que se utilizó como ánodo. En el extremo izquierdo se barrenó y se hizo cuerda de 635mm para ensamblarlo al tubo de cobre antes mencionado.

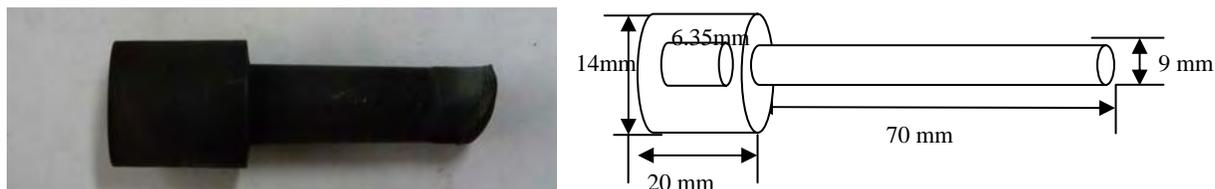


Figura No. (4.1.1.2-3). Foto y diagrama de la barra de grafito utilizada en este trabajo como ánodo.

#### 4.1.1.3 Sistema Mecánico.

Se construyó y se utilizó un sistema mecánico, que es controlado por un motor de pasos, para tener un mayor control en el descenso y ascenso del ánodo. Este modo de operar permite un mejor control de la evaporación del electrodo de grafito. Para construir este sistema mecánico, primero se fabricaron dos placas de acero, se barrenaron en sus esquinas con orificios de 6.35mm con cuerda, para ensamblarlas con otras piezas que se describen posteriormente. A continuación en la figura No. 4.1.1.3-1 se muestran los esquemas de dichas placas.

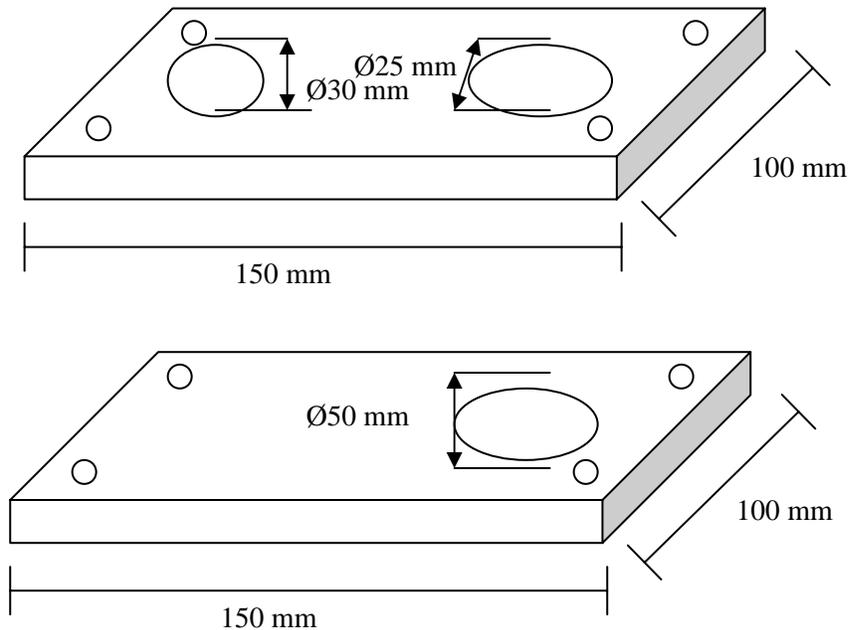


Figura No. (4.1.1.3-1). Esquema de placas de acero.

Por otro lado se diseñaron y elaboraron 4 flechas de acero, maquinados con cuerda de 6.35mm con una longitud de 20 mm, tal y como se muestran en figura No. 4.1.1.3-2.

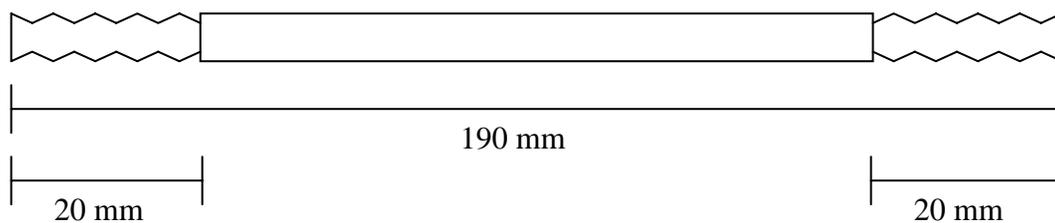


Figura No. (4.1.1.3-2). Esquema de las 4 flechas de acero.

Adicionalmente, se diseñaron y se construyeron 8 dados de acero, que se utilizaron para unir las placas de acero con las cuatro flechas, tal y como se muestran en la figura No. 4.1.1.3-3, los ocho dados se barrenaron y se les hizo cuerda interna de 6.35mm.

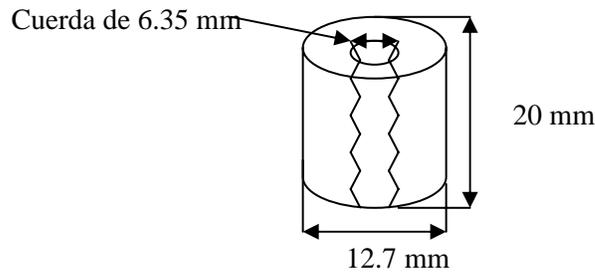


Figura No. (4.1.1.3-3). Esquema de los ocho dados.

También se diseñó y se maquinó una flecha con cuerda de 7.9mm, en casi toda su longitud y se le monto un engrane, en la figura No. 4.1.1.3-4, se muestra un esquema.

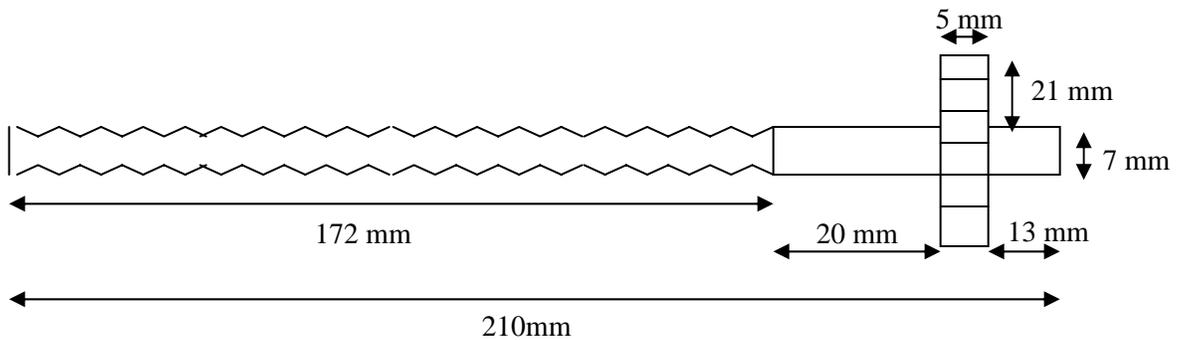


Figura No. (4.1.1.3-4). Esquema de flecha utilizada en dispositivo mecánico.

Se diseñó una placa de acero de forma triangular, que se desplaza junto con la flecha un buje de bronce prelubricado y dos bujes de cobre, los cuales se ajustan a dos flechas como barras guías. La placa y los bujes se muestran en la figura No. 4.1.1.3-5.

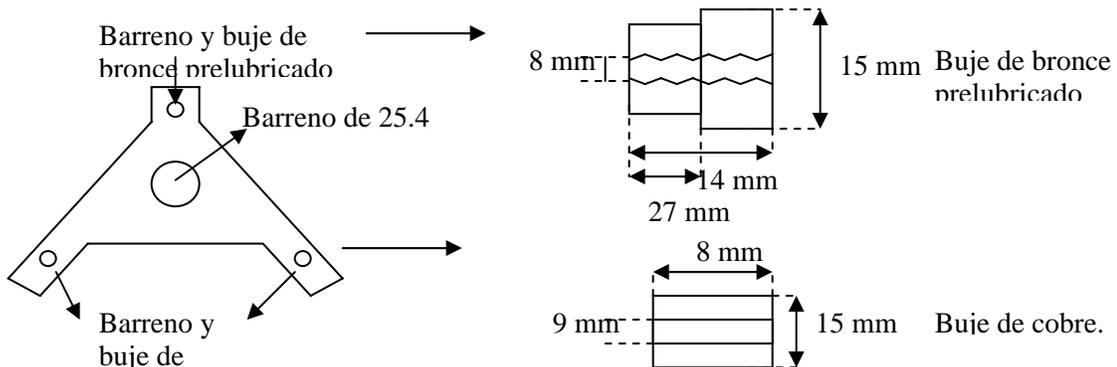


Figura No. (4.1.1.3-5). Esquema de la placa de acero triangular, buje de bronce prelubricado y buje de cobre.

Para concluir el sistema mecánico, se elaboraron 2 bujes de bronce prelubricado, que se acoplaran a la flecha que contiene el engrane, para permitir su rodamiento, a continuación en la figura No. 4.1.1.3-6 se muestra el esquema de los mismos.

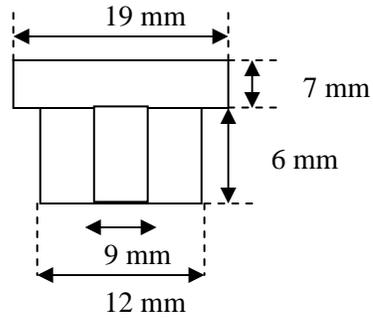


Figura No. (4.1.1.3-6). Esquema de los bujes de rodamiento, de bronce prelubricado.

El sistema mecánico descrito con anteriormente ya armado queda como se muestra en la figura No. 4.1.1.3-7.



Figura No. (4.1.1.3-7). Foto del sistema mecánico ya armado.

#### **4.1.1.4 Sistema Electrónico.**

El sistema eléctrico tiene como fin, el controlar el sistema mecánico, para esto se requirió de un motor a pasos. Para controlar este motor, se diseño y se construyo un circuito digital que trabaja con un puerto paralelo de una computadora personal. En el anexo No. 4 se muestra el diagrama de dicho circuito.

Se utilizaron opto acopladores, que son circuitos, que se utilizan para la protección del puerto paralelo, por si llegara a existir una descarga, ya que esto dañaría la tarjeta madre dejando inservible la computadora, en la figura No. 4.1.1.4-1, se muestra la foto del circuito ya terminado.

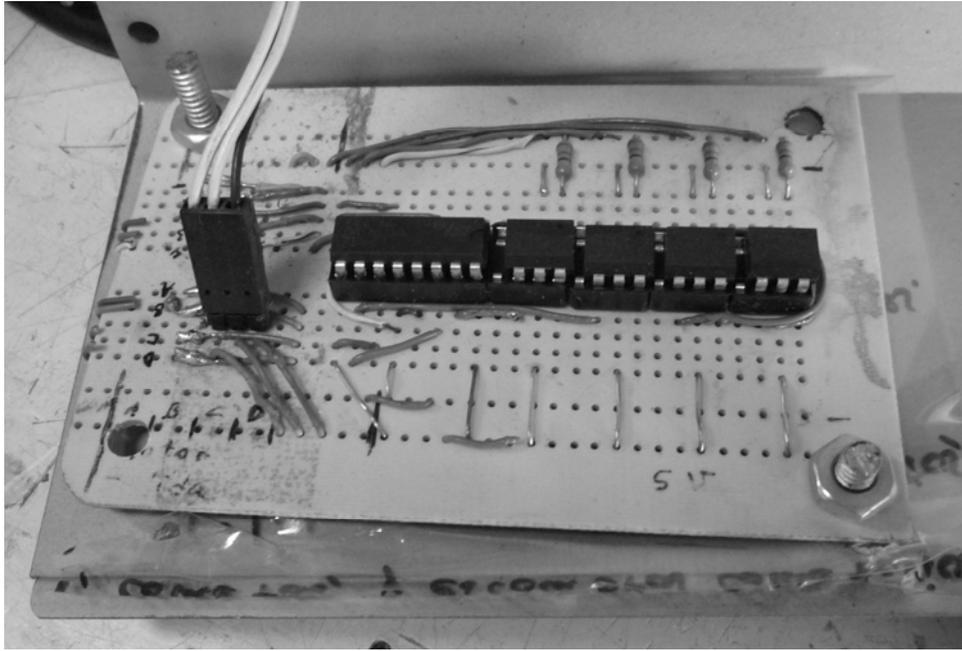


Figura No. (4.1.1.4-1). Foto del sistema electrónico ya armado.

Por último se desarrolló en la computadora un programa con lenguaje “C”, para enviar las señales al puerto paralelo y poder controlar el motor a pasos y de este modo se pueda tener la secuencia deseada para los experimentos a realizar. Fragmentos del programa se muestran en el anexo No. 5.

En la figura No. 4.1.1.4-2, se muestra un diagrama de flujo de la secuencia de pulsos eléctricos para el control del motor a pasos.

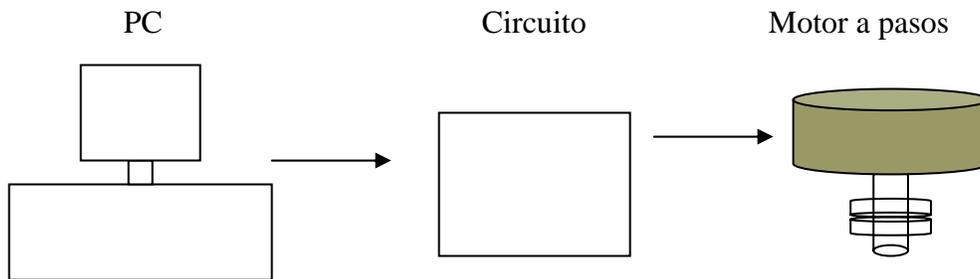


Figura No. (4.1.1.4-2). Foto del sistema de control del motor a pasos.

#### 4.1.1.5 Cámara de vacío.

La cámara de vacío utilizada, es del tipo campana, en la figura (5.1.1.5-1) se muestra la cámara que se utilizó para esta tesis.



Figura (4.1.1.5-1). Cámara de vacío tipo campana, utilizada en esta tesis

Las dimensiones interiores de esta cámara se muestran en la figura (4.1.1.5-2).

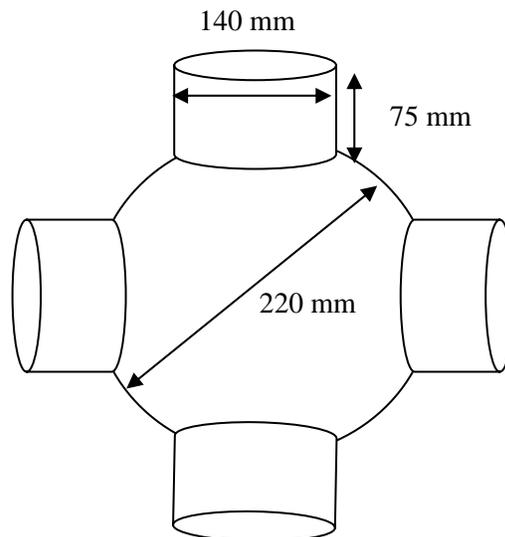
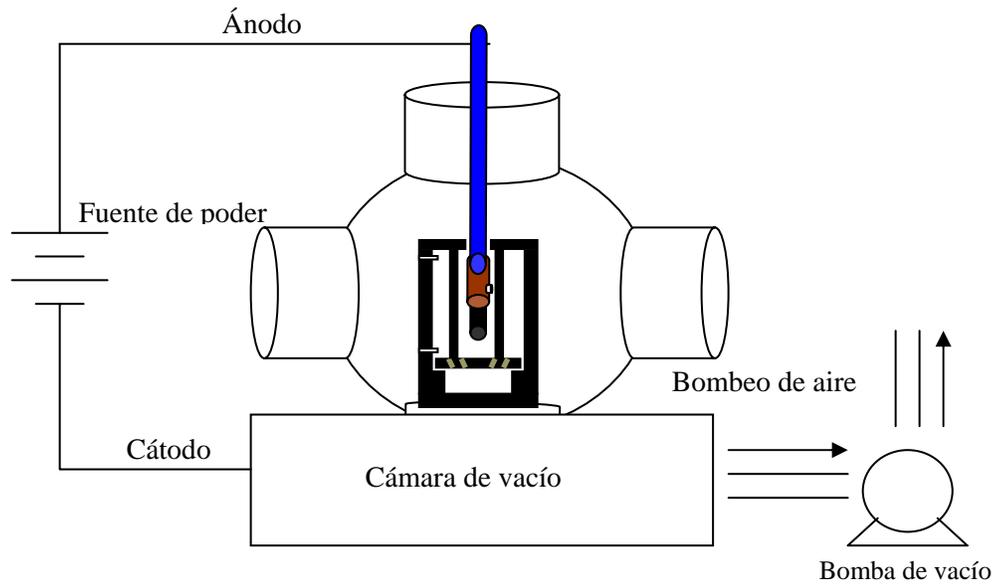


Figura (4.1.1.5-2). Medidas del interior de la cámara.

Enseguida se muestra un esquema, en donde se puede observar como quedó montado el sistema experimental utilizado para este trabajo.



## 4.2 EL MÉTODO DE DEPÓSITO DE REACCIONES QUÍMICAS DE VAPORES (CVD).

Como se mencionó anteriormente también se desean realizar estudios de la síntesis de nanotubos de carbono con la técnica de depósito de reacciones químicas de vapores. Para realizar estos estudios nos basamos en un artículo publicado por S. Musso, G. Fanchini, A. Tagliaferro, en la revista científica *Diamond and Related Materials* 14(2005) 784-789, titulado Growth of vertically aligned carbon nanotubes by CVD by evaporation of carbon precursors.

En este sistema se utilizó como precursor alcanfor ( $C_{10}H_{16}O$ ), y ferroceno  $Fe(C_5H_5)_2$  como catalizador, ya que en su composición tiene hierro, en la figura No. 4.2-1, se muestra el modelo molecular de cada uno de ellos.

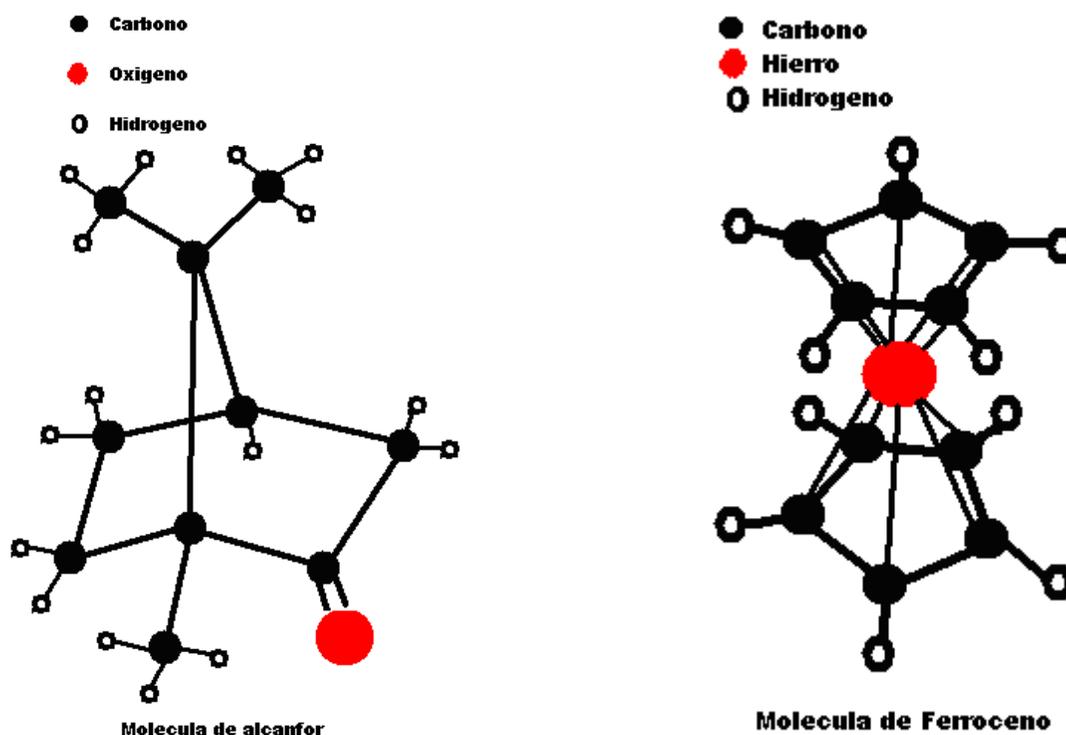


Figura No. 4.2-1 Modelo Moléculas del alcanfor y ferroceno.

Posteriormente el reactivo (alcanfor/ferroceno) se utilizó en una relación de (20/1) la cantidad de reactivo utilizado en todos los experimentos fue de 1gr. El reactivo y el catalizador se mezclaron y se evaporaron a una temperatura de 220 °C para ser arrastrados a la cámara del reactor donde se llevan a cabo las reacciones y se obtienen los depósitos de nanotubos de carbono.

Como sustrato se utilizó silicio con orientación <100> y antes de colocarlos en el reactor de CVD éstos se limpiaron con acetona y se pesó cada uno de ellos.

Después de preparar los sustratos y la materia fuente (alcanfor) junto con el catalizador (Ferroceno) se iniciaron los experimentos, donde, lo primero que se realiza es programar el equipo, el cual controla la temperatura durante todo el proceso.

Al concluir cada experimento, se vuelven a pesar cada uno de los sustratos, para determinar en que experimento hubo mayor depósito. En la mayoría de los experimentos realizados en este trabajo de investigación, se colocaron 3 sustratos dentro del reactor, la colocación de los sustratos se muestra en la figura No. 4.2-2.

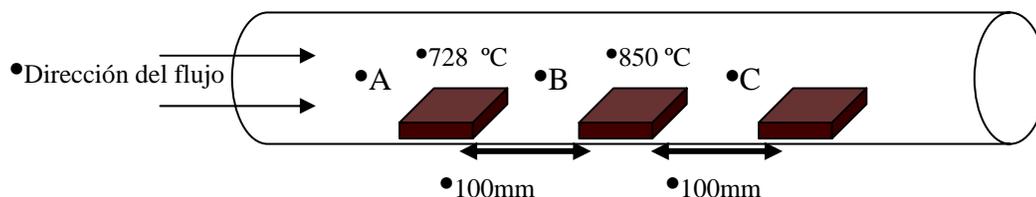


Figura No. 4.2-2 Colocación de los sustratos de silicio dentro del reactor de CVD.

#### 4.2.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE REACCIONES QUÍMICAS DE VAPORES (CVD)

##### 4.2.1.1 El reactor.

El segundo equipo utilizado para este trabajo, fue un reactor comercial de la marca MTI CORPORATION, modelo GSL1300X, el cual, alcanza una temperatura máxima de 1300 °C y utiliza un tubo de alúmina 41 ODx 35 IDx 762 (mm), modelo: M40D-700, en la figura No.4.2.1.1-1, se muestran la foto del reactor junto con su diagrama.

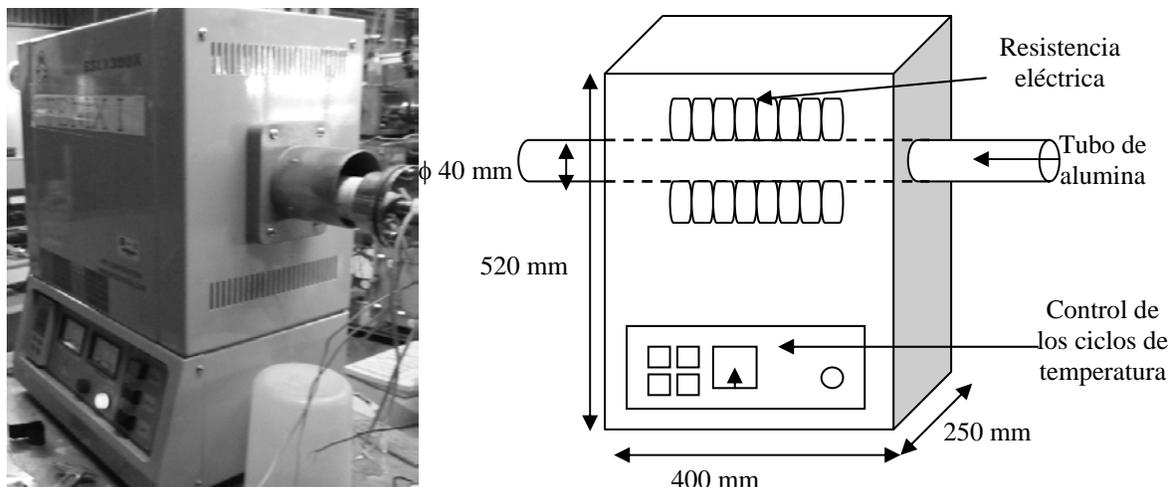


Figura No. 4.2.1.1-1. Foto y esquema del reactor de CVD utilizado en este trabajo de investigación.



#### 4.2.1.4 Equipo de depósito de evaporación de gases.

Finalmente, se unieron todos los componentes antes mencionados para dar lugar al sistema de DEG para la síntesis de nanotubos de carbono. En la figura No.4.2.1.4-1, se muestra el diagrama de todo el sistema armado con todos sus componentes.

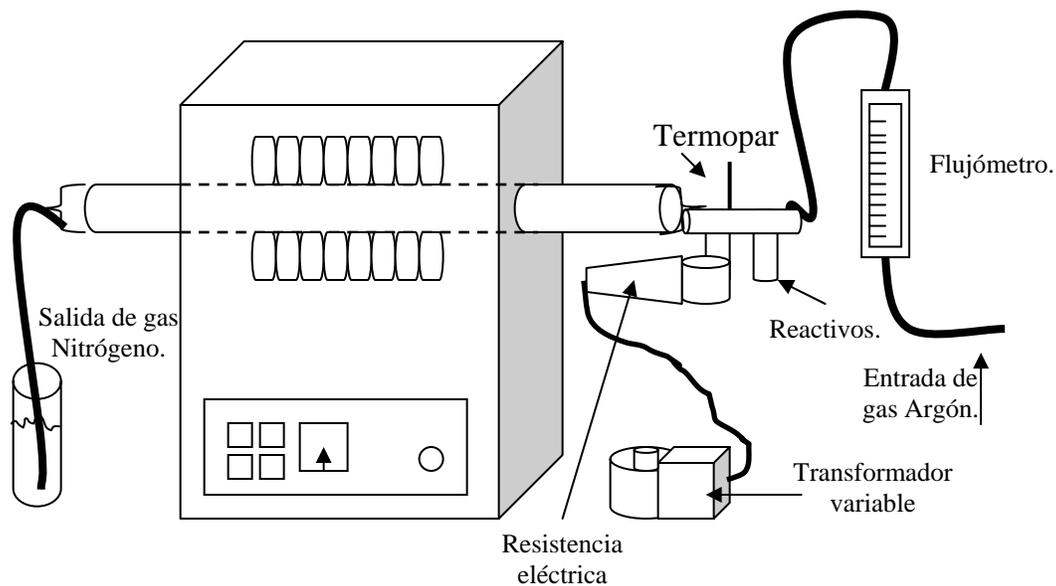


Figura No. 4.2.1.4-1. Diagrama del sistema de depósito de evaporación de gases utilizado en este trabajo de investigación.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 5.1 RESULTADOS POR EL MÉTODO DE ARCO ELÉCTRICO

La parte experimental de este trabajo de investigación se inició con la técnica de plasma por arco eléctrico, en donde se varió la presión a 400, 550 y 700 Torr respectivamente. Para cada presión, se variaron tres cosas, en la primera no se agregó ningún tipo de catalizador durante el proceso de síntesis, en la segunda se utilizó 5% de Fe como catalizador y por último, se realizaron pruebas con cinc, para determinar si este podría utilizarse como catalizador, en la síntesis de nanoestructuras de carbono. También, se experimentó, eliminando la placa de grafito que protege la cámara donde se realizaron los depósitos de las interferencias del plasma de arco eléctrico, esto con la intención de realizar una comparación. Durante toda la parte experimental con la técnica de plasma de arco eléctrico, se utilizaron electrodos de 8 mm como ánodos, y una corriente eléctrica promedio de 120 A, bajo una atmósfera de gas inerte (helio), y se midió la temperatura que se alcanzó dentro de la cámara en donde se llevó los depósitos (Cátodo).

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo se presentan en el siguiente orden: primero, una micrografía típica de lo que se encontró en las diferentes condiciones de experimentación con MEB y posteriormente micrografías de MET y finalmente se presentan los espectros Raman.

#### 5.1.1 Experimentos realizados, sin utilizar catalizador.

A continuación, se presentan los resultados de la parte experimental en la que no se agregó ningún tipo de catalizador en donde se usaron 400, 550 y 700 Torr respectivamente, y en donde para cada presión diferente, se repitió en tres ocasiones, dando un total de 9 muestras de este primer grupo experimental. La temperatura alcanzada en el interior de la cámara en éste grupo experimental, donde se llevo a cabo el depósito, es de alrededor de los 500 °C, y fue medida mediante termopares (Chromel- Alumel) (Ver sección 4.1.1.1, figura 4.1.1.1-1).

En la figura No. 5.1.1-1, se muestran 3 micrografías, obtenidas por MEB a una magnificación de 100 kX. De lo que se observó a las tres diferentes presiones. En la micrografía mostrada en la parte superior, a 400 Torr de presión, se observa que en los depósitos obtenidos bajo estas condiciones se forman aglomerados con geometría semiesférica en gran parte de la muestra, con diámetros de los 50 y 100 nanómetros. Por otro lado la micrografía central, se muestra el depósito a 550 Torr de presión, en donde el crecimiento de los depósitos cambia significativamente respecto a las muestras obtenidas a 400 Torr. En ésta, se observa que los depósitos tienen un crecimiento de aglomerados en forma de ramificaciones con diámetros entre 30 a 50 nanómetros, y longitudes de 100 a 600 nanómetros. Finalmente, en la micrografía inferior, se muestran los depósitos del material obtenido a 700 Torr de presión, en ésta se observa que los depósitos también forman aglomerados con geometrías semiesféricas, con un diámetro aproximado de unos 50 nanómetros. En algunas partes se observan aglomerados con geometrías alargadas, con dimensiones aproximadas de 50 nanómetros de diámetro y unos 100 a 150 nanómetros de longitud, como lo muestra la zona encerrada en círculo, aunque para ser precisos, la baja

magnificación hace muy difícil definir la naturaleza de estos aglomerados, haciendo imposible afirmar si hubo crecimiento de nanotubos o alguna otra clase de nanopartículas.

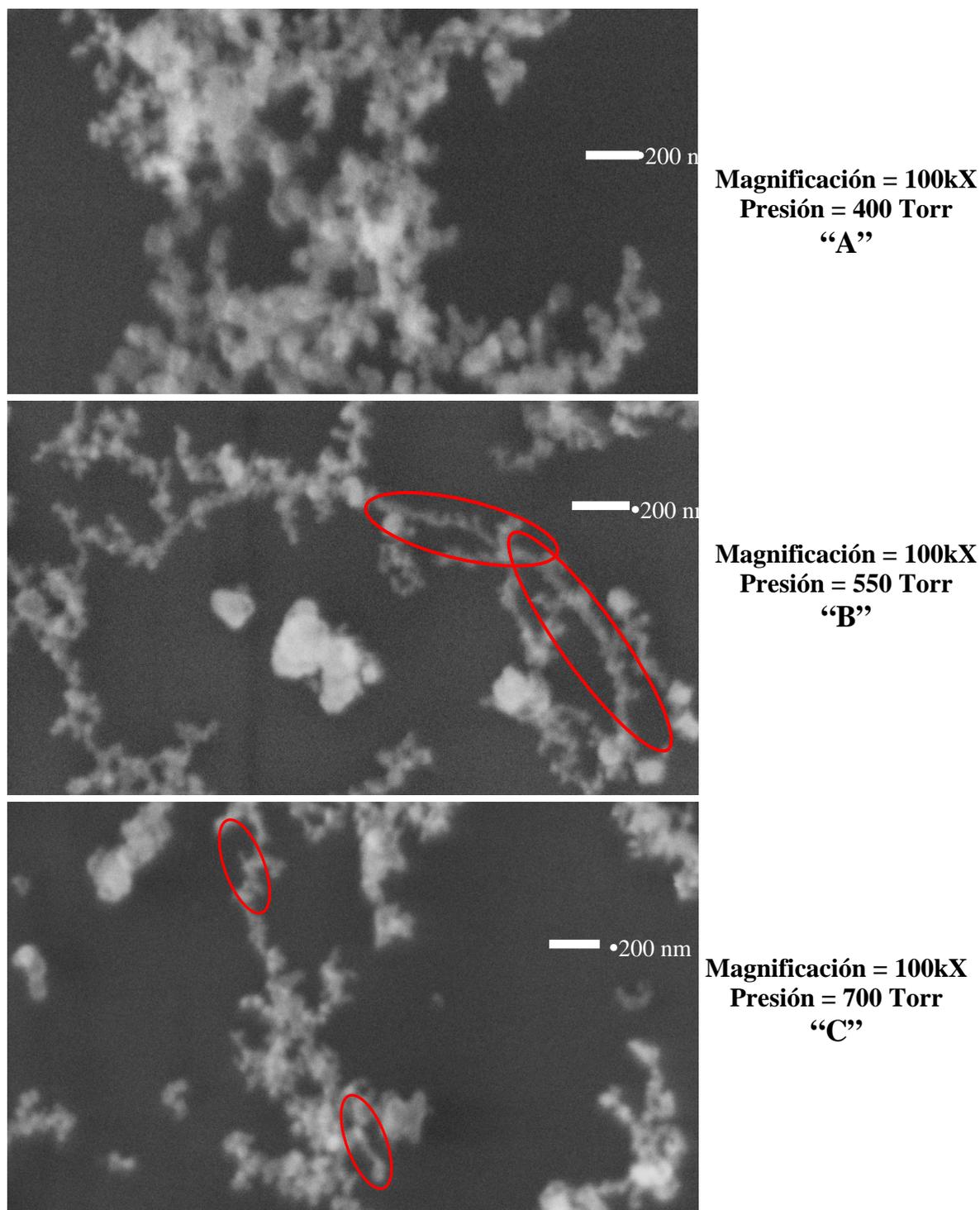
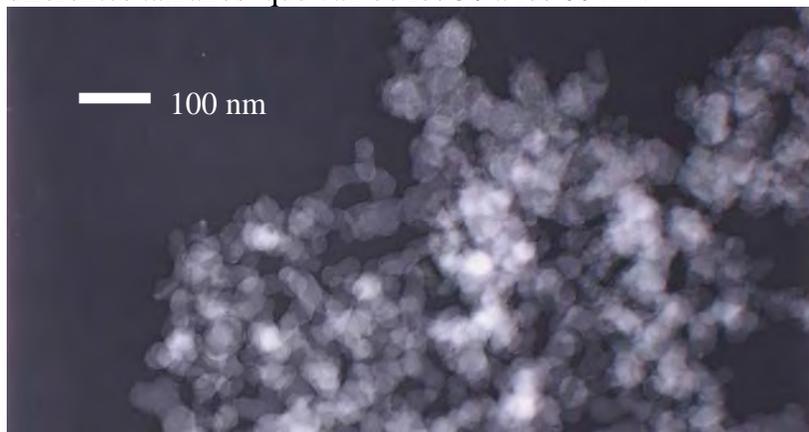
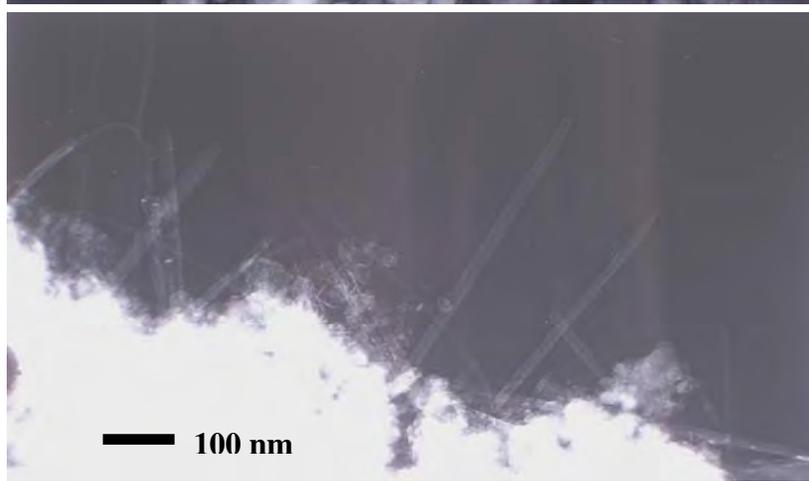


Figura No. 5.1.1-1. Micrografías de MEB del material depositado dentro de la segunda cámara del cátodo, sin catalizador a tres diferentes presiones 400, 550 y 700 Torr.

En la figura No. 5.1.1-2, se muestran las micrografías de MET, donde la micrografía “A” se obtuvo a una presión de 400 Torr y se observan partículas semiesféricas de diferentes tamaños que van desde los 25 a los 60 nm de diámetro. En la micrografía “B” se tiene un gran aglomerado, donde en la periferia se logran observar nanotubos, esta micrografía, se realizó a la presión de 550 Torr. Finalmente la micrografía “C”, se muestra material obtenido a la presión de 700 Torr y se observan nanopartículas semiesféricas y alargadas de diferentes tamaños que van de los 30 a los 60 nm.



**Magnificación = 50 kX**  
**Presión = 400 Torr**  
**“A”**



**Magnificación = 50 kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**“B”**



**Magnificación = 50 kX**  
**Presión = 700 Torr**  
**“C”**

Figura No. 5.1.1-2. Micrografías de MET del material depositado dentro de la segunda cámara del cátodo, sin catalizador a tres diferentes presiones 400, 550 y 700 Torr.

En la figura No. 5.1.1-3 se presentan los espectros Raman de las muestras sin catalizador, en el intervalo 1000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Mientras que en la tabla No. 5.1-1 se presentan las posiciones de las bandas de absorción Raman de las muestras a diferentes presiones: como se recordará de la sección 3.2, y en la figura No. 5.1.1-4, se presentan estos datos graficados, incluyendo la relación que existe entre ambas “D/G”.

Considerando toda la información adquirida, tabla de posiciones de las bandas, espectros y la grafica donde se muestra tanto posiciones y intensidades de las bandas D y G, se observa que las muestras obtenidas a la presión 550 Torr, es más cristalina con respecto a las otras, debido a que presenta un desplazamiento de la banda D hacia los 1316  $\text{cm}^{-1}$ , como se recordara de la sección 3.2.2, y la banda G se presenta en una posición mucho menor, de los 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Con respecto a las intensidades, también se observa, que la muestra a la presión de 550 Torr, la banda D, es menor con respecto a la G, esto puede deberse a 2 cosas, la primera, que ésta tiene mayor cristalinidad, ó que, exista un pequeño porcentaje de nanotubos de una sola pared, de acuerdo a [37]. Ahora bien, él espectro de las muestras obtenidas a la presión de 400 Torr, presenta una banda D', apenas perceptible, indicando que esta muestra presenta un alto contenido de carbono amorfo [42].

Muestra	Bandas	
	D	G
A 400 Torr	1327.6	1586.6
B 550 Torr	1322.6	1577.1
C 700 Torr	1325.3	1585.5

Tabla No. 5.1-1 Posiciones Raman de las bandas D y G, de las muestras sin catalizador a diferentes presiones.

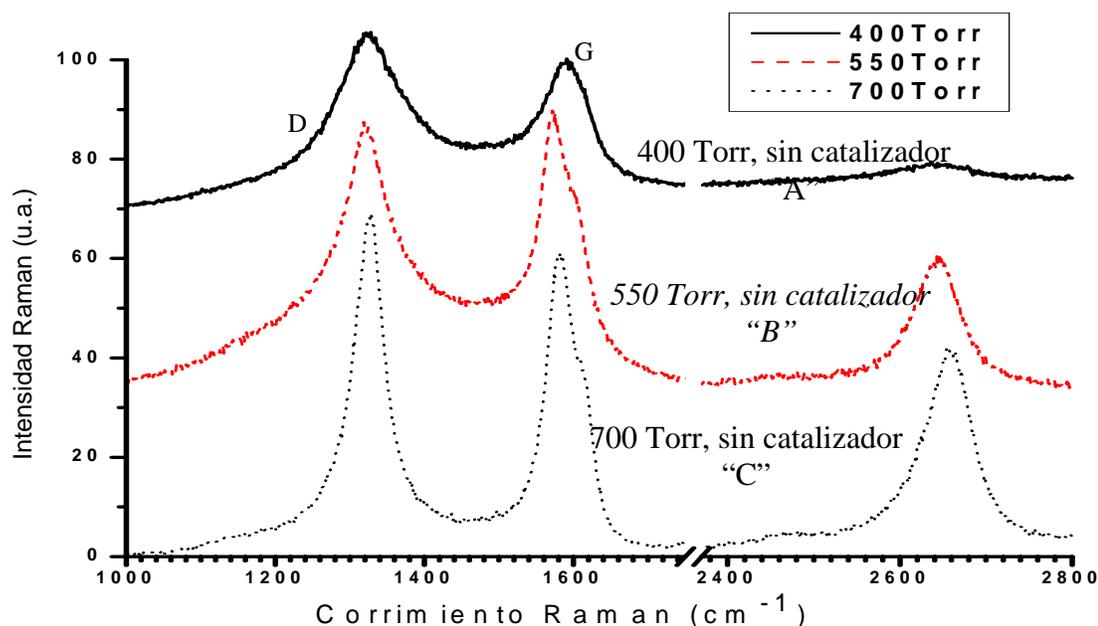


Figura No. 5.1.1-3. Espectros obtenidos por la técnica Raman en el intervalo 1000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ , de las muestras sin catalizador a las presiones de 400, 550 y 700 Torr, por la técnica de arco eléctrico.

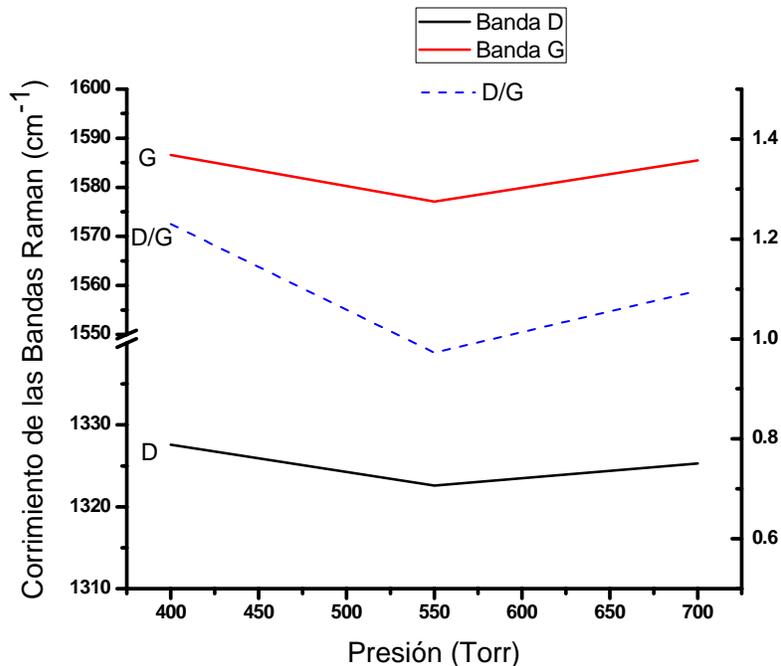
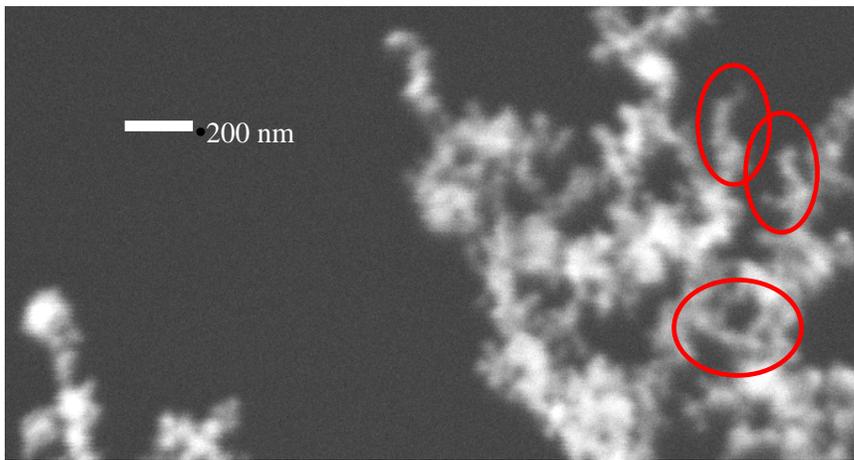


Figura No. 5.1.1-4. Bandas D y G de los espectros obtenidos de Raman a diferentes presiones, sin catalizador.

Considerando todos los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, MEB, MET y espectroscopia Raman se puede concluir que existe algo de formación de nanotubos en las muestras obtenidas a la presión de 550 Torr, sin la utilización de catalizador y que la muestra que presentó menos cristalinidad es la obtenida a la presión de 400 Torr.

### 5.1.2 Experimentos realizados, utilizando Hierro (Fe) como catalizador.

En la siguiente parte experimental, se realizaron pruebas de la misma manera que la descrita anteriormente, pero en esta ocasión, se agregó un metal de transición como catalizador, el cual fue Fe, que es uno de los más usados para dicho fin, y se utilizó en una proporción de por ciento en masa de aproximadamente el 5%. En esta ocasión, también se realizaron un total de 9 experimentos, tres por cada presión diferente. En la figura No. 5.1.2-1 se muestran las micrografías más representativas de cada una de las tres presiones, encontrándose todas a una a una a una magnificación de 100 kX, con Fe como catalizador, como ya se había mencionado. Se observa que los depósitos obtenidos en las tres diferentes presiones son muy similares, y consisten de aglomerados de tamaño similar de unos 50 nm de diámetro aproximadamente. Además, se observan algunos depósitos con una geometría alargada y de diferentes longitudes, los cuales, se han encerrado en un círculo.



**Magnificación = 100kX**  
**Presión = 400 Torr**  
**Con Fe**  
**“A”**



**Magnificación = 100kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Con Fe**  
**“B”**



**Magnificación = 100kX**  
**700 Torr**  
**Con Fe**  
**“C”**

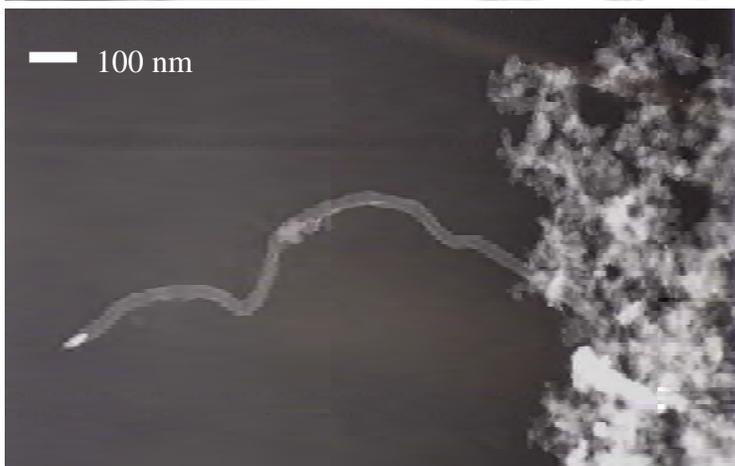
Figura No. 5.1.2-1. Micrográficas de MEB del material depositado dentro de la segunda cámara del cátodo, con Fe como catalizador a las presiones 400, 550 y 700 Torr, a una temperatura máxima aproximada de 500 °C.

En la figura No. 5.1.2-2, se tienen micrográficas de MET, en donde la “A” se obtuvo a los 400 Torr de presión, en esta micrografía se aprecia en la parte inferior un enorme aglomerado, pero afuera de ese aglomerado se aprecia un nanotubo de carbono. En la micrografía “B” de de las muestras obtenidas a la presión de 550 Torr, en la parte derecha se aprecia un aglomerado de nanopartículas de diferentes tamaños que van desde los 20 a los 50 nm, pero nuevamente afuera de ese aglomerado, se tiene un nanotubo de carbono,

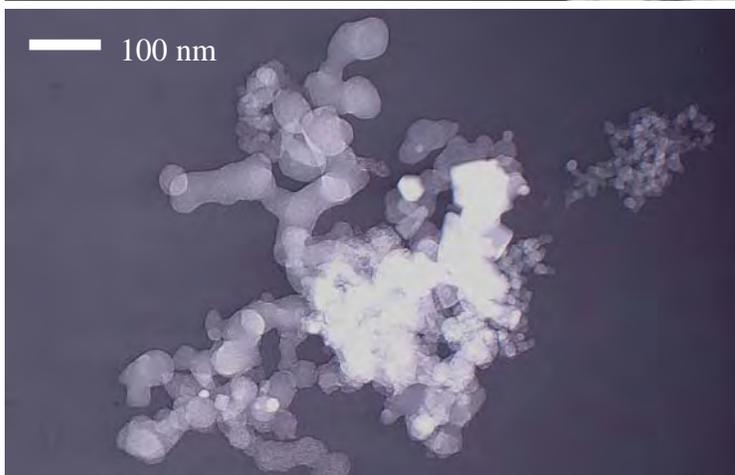
finalmente la micrografía “C”, de las obtenidas a la presión de 700 Torr, en la parte central se tiene un aglomerado donde se observan nanopartículas de diferentes tamaños, algunas alargadas y otras semiesféricas.



**Magnificación = 40 kX**  
**Presión = 400 Torr**  
**Con Fe**  
**“A”**



**Magnificación = 100 kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Con Fe**  
**“B”**



**Magnificación = 50kX**  
**700 Torr**  
**Con Fe**  
**“C”**

Figura No.5.1.2-2. Micrografías de MET del material depositado dentro de la segunda cámara del cátodo, con Fe como catalizador a las presiones 400, 550 y 700 Torr, a una temperatura máxima aproximada de 500 °C.

En la figura No. 5.1.2-3, se presentan los espectros Raman de las muestras a 400, 550 y 700 Torr de presión utilizando Fe como catalizador. Nuevamente en la tabla No. 5.1-2, se presentan cada una de las posiciones de las bandas de absorción Raman, en el intervalo  $1000\text{ cm}^{-1}$  al  $2800\text{ cm}^{-1}$ , y los datos de las bandas D y G se graficaron, incluyéndose la relación D/G, ver figura No. 5.1.2-4.

En los tres espectros presentados se observan grandes similitudes, empezando por la banda D, que en los tres casos prácticamente no existe diferencia en la posición, también las intensidades de las bandas D y G son similares en los tres casos, prácticamente sin diferencias, estas características en las intensidades podría deberse a dos razones, la primera, a la existencia de carbono amorfo, y la segunda, a que existencia de nanotubos de carbono de pared múltiple, y por último, la única diferencia perceptible se da en la posición de la banda G, en donde las muestras realizadas a la presión de 550 y 700 Torr tienen un corrimiento a una posición menor con respecto a las muestras obtenidas a los 400 Torr, sin embargo éste corrimiento por si solo, es difícil interpretar a que se deba. Por último se puede observar que también la intensidad de la banda D' es muy similar a las tres presiones.

Muestra	Bandas	
	D	G
A 400 Torr	1324.7	1593.4
B 550 Torr	1326.1	1583.7
C 700 Torr	1326.1	1583.2

Tabla No. 5.1-2 Posiciones Raman de las bandas D y G, de las muestras con Fe, como catalizador a las diferentes presiones.

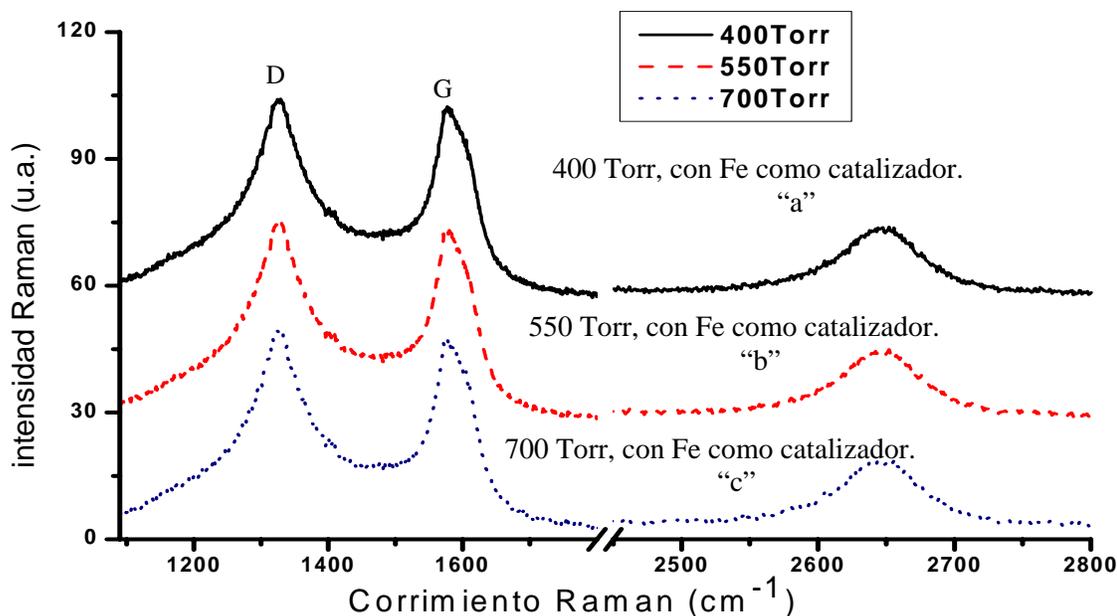


Figura No. 5.1.2-3. En esta figura se muestran los espectros obtenidos por la técnica Raman en el intervalo  $1000\text{ cm}^{-1}$  al  $2800\text{ cm}^{-1}$ , de las muestras que se obtuvieron utilizando Fe como catalizador a las presiones de 400, 550 y 700 Torr, por la técnica de arco eléctrico.

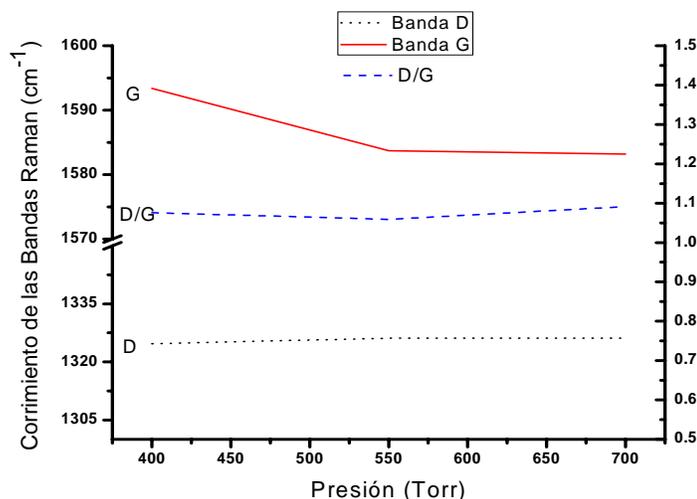


Figura No. 5.1.2-4. Bandas D y G de los espectros Raman a diferentes presiones, usando Fe como catalizador.

Al analizar todos los resultados de este grupo de experimentos donde se agregó Fe como catalizador, se concluye que la presencia de Fe como catalizador en los experimentos realizados a las diferentes presiones, tiene una tendencia hacer las muestras más uniformes, con características similares, además de que hubo presencia de nanotubos en las presiones de 400 y 550 Torr, de acuerdo a las micrografías de MET.

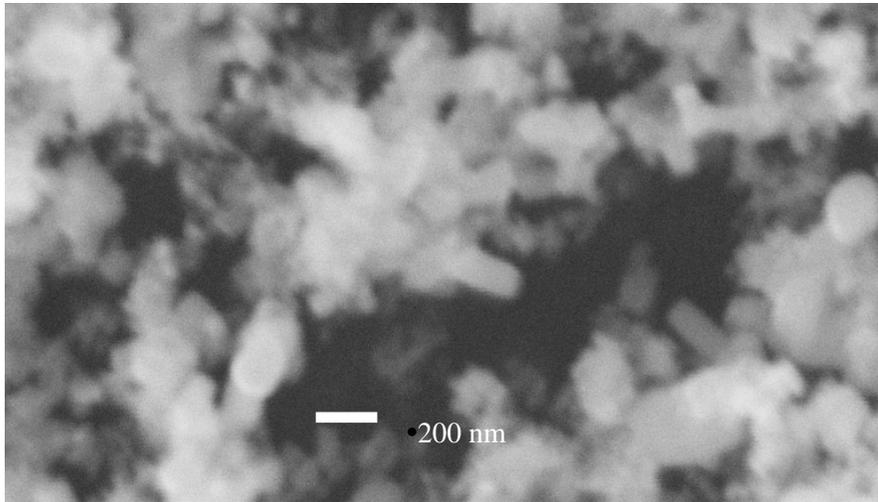
### 5.1.3 Experimentos realizados con la técnica de arco eléctrico, utilizando Zn como catalizador.

En la siguiente sección experimental, se realizaron experimentos a las presiones 400, 550 y 700 Torr utilizando el metal de transición Zn, en un porcentaje de masa del 5%, esto con la finalidad de poder determinar si el Zn se está comportando como catalizador y posteriormente compararlos con Fe. Al igual que en la sección anterior, se realizaron 3 experimentos para cada presión dándonos un total de 9.

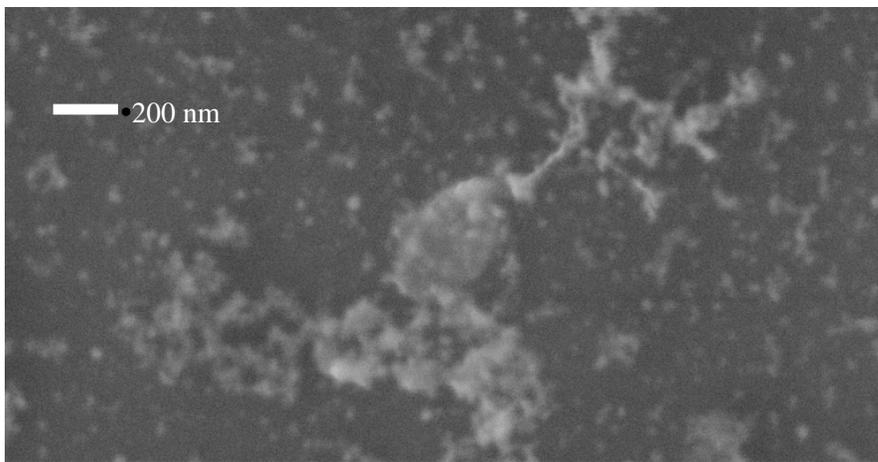
En la figura No. 5.1.3-1 se muestra la micrografía representativa de cada una de las diferentes presiones 400, 550 y 700 Torr respectivamente. Las tres micrografías de MEB que se muestran tienen una magnificación de 100kX. En la micrografía superior se muestra lo que típicamente se depositó en los experimentos realizados a lo 400 Torr, donde se tienen depósitos con aglomerados de un tamaño considerablemente grande, alrededor de los 200 nanómetros, de diferentes geometrías, además de que los depósitos prácticamente cubrieron el sustrato de silicio.

En la micrografía a la presión de 550 Torr, se observan depósitos con aglomerados de gran tamaño, y en las orillas se observan aglomerados, pero de tamaños muy finos con una distribución bastante homogénea, con tamaños menores de 50nm.

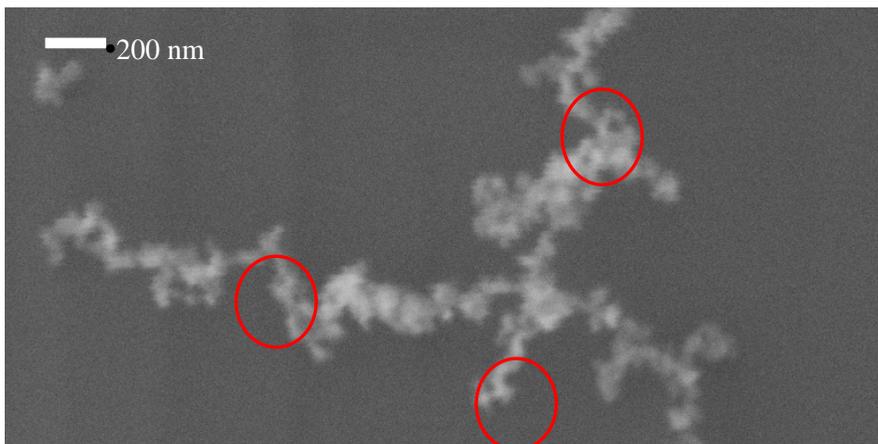
Finalmente en la parte inferior, se presenta una micrografía del depósito a la presión de 700 Torr, en estas muestras se observaron depósitos con un crecimiento en forma de ramificaciones, compuestas de aglomerados con dimensiones aproximadas de entre 50 y 100 nanómetros. También se observan algunos aglomerados con una geometría alargada, de dimensiones de los 50 a los 200 nanómetros.



**Magnificación =100 kX  
Presión = 400 Torr  
Con Zn  
“A”**



**Magnificación =100 kX  
Presión = 550 Torr  
Con Zn  
“B”**

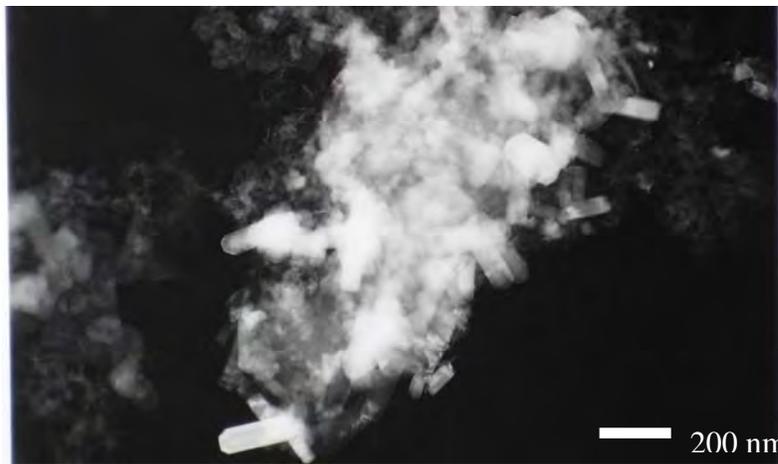


**Magnificación = 100kX  
700 Torr  
Con Zn  
“C”**

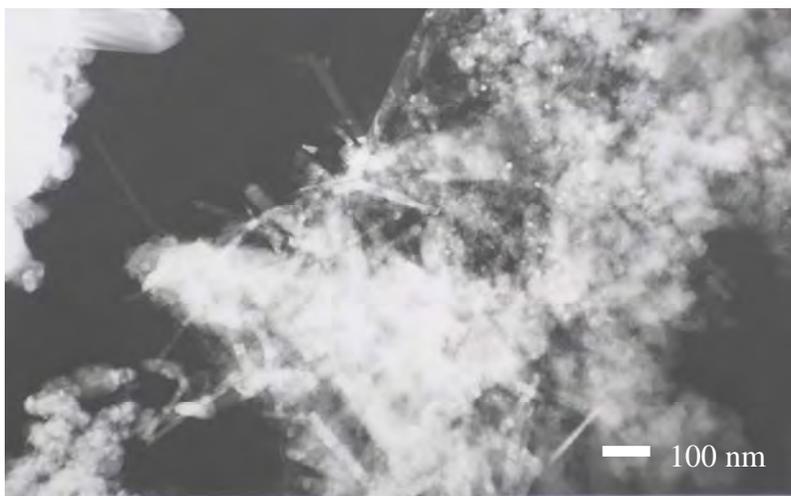
Figura No. 5.1.3-1. Micrografías de MEB a las presiones 400, 550 y 700 Torr, a una temperatura máxima aproximada de 500 °C, utilizando Zn como catalizador.

En la figura No. 5.1.3-2, se tienen las micrografías de MET, en la micrografía “A”, de las muestras a la presión de 400 Torr, se observa un aglomerado, que esta compuesto de nanopartículas de gran tamaño, de alrededor de los 100 nm. La siguiente micrografía es de las muestras a la presión 550 Torr, aquí se observa un aglomerado que esta dividido en dos

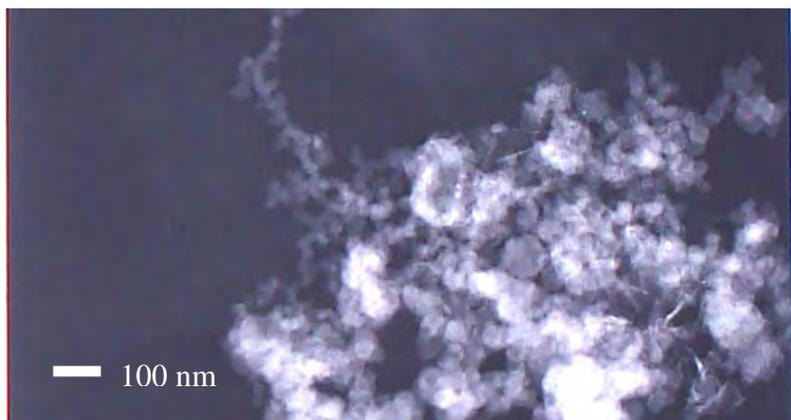
zonas, la primera zona parte derecha, está compuesta de nanopartículas semiesféricas muy finas y en la parte izquierda por nanotubos, en donde estos últimos se aprecian mejor en la periferia de dicho aglomerado. Y por último tenemos la micrografía "C", de las muestras obtenidas a los 700 Torr, en esta se tienen en la parte superior nanopartículas muy finas y en la parte inferior nanopartículas de gran tamaño.



**Magnificación = 40 kX**  
**Presión = 400 Torr**  
**Con Zn**  
**"A"**



**Magnificación = 50 kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Con Zn**  
**"B"**



**Magnificación = 50 kX**  
**700 Torr**  
**Con Zn**  
**"C"**

Figura No. 5.1.3-2. Micrografías de MET del material depositado dentro de la segunda cámara del cátodo, utilizando Zn como catalizador a las presiones 400, 550 y 700 Torr, a una temperatura máxima aproximada de 500 °C.

En la figura No. 5.1.3-3, se tienen los espectros raman correspondientes a las muestras a las presiones de 400, 550 y 700 Torr, a las cuales se les agregó Zn como catalizador. Los espectros se obtuvieron en el intervalo 1000 al 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Las posiciones de las bandas se resumen o se tabulan en la tabla No. 5.1-3.

Analizando la información de las posiciones y intensidades de las bandas D y G, es difícil dar una interpretación, debido a que por un lado, tenemos que las intensidades de la banda D, de las muestras realizadas a las presiones 400 y 700 Torr, presentan una intensidad mayor con respecto a la G, esto puede deberse a carbono amorfo o a la presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple, ahora bien, los corrimientos presentados tanto en la banda D y G, indican una tendencia a la presencia de nanotubos, por otro lado el espectro de las muestras a la presión de 550 Torr presenta tendencias completamente contrarias a las dos anteriores y finalmente, se puede observar que las intensidades de las D' son poco intensas, siendo la muestra a 700 Torr de presión la más intensa, indicando que esta muestra es la que presenta mayor cristalinidad.

Muestra	Bandas	
	D	G
A 400 Torr	1312.3	1585.8
B 550 Torr	1341.8	1590.4
C 700 Torr	1320.4	1589

Tabla No. 5.1-3 Posiciones Raman de las bandas D y G, de las muestras con Zn, como catalizador a las diferentes presiones.

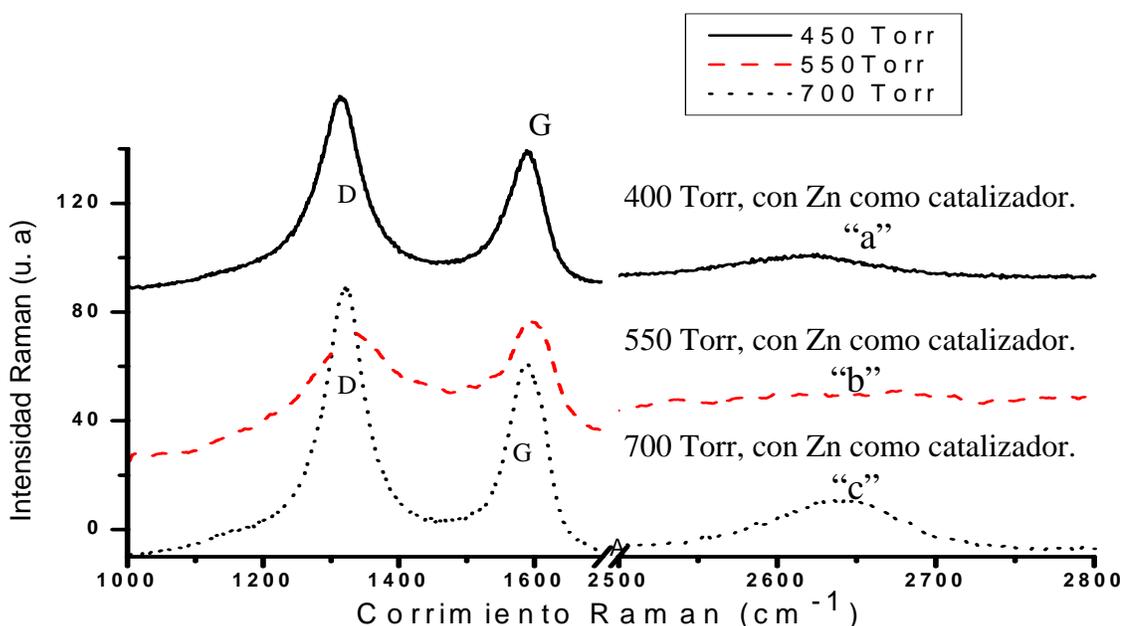


Figura No. 5.1.3-3. Espectro obtenido por la técnica Raman en el intervalo 1000 al 3500  $\text{cm}^{-1}$ , de la muestra que se obtuvo a los 700 Torr de presión, con Zn como catalizador, por la técnica de arco eléctrico.

Considerando toda la información obtenida, tanto de microscopia electrónica de barrido y de transmisión, aunado a los espectros Raman de este grupo experimental, en donde se utilizó Zn, podemos concluir, que las muestra obtenidas a la presión de 550 Torr, presenta en su composición carbono amorfo, lo que hace difícil la interpretación de los espectros Raman, y por último que hubo algo de formación de nanotubos de carbono, a la presión de 550 Torr, de acuerdo a las micrografías de MET.

#### **5.1.4 Pruebas a 550 Torr de presión, sin protección del plasma.**

Hasta este momento, se realizaron experimentos con una placa de grafito para formar dos cámaras, una en donde se encuentra el plasma y la otra en donde se desea que se deposite el material, sin la influencia del plasma. Para poder comparar como afecta el plasma en la formación de nanopartículas de carbono, era necesario realizar experimentos sin dicha protección.

En la figura No. 5.1.4-1 se presenta un diagrama que muestra el arreglo experimental del sistema, sin la placa de grafito, quedando una sola cámara, la cual quedó sin una protección del plasma, dentro del recipiente del cátodo de grafito.

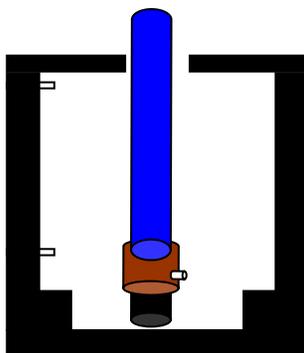


Figura No. 5.1.4-1. Diagrama de la cámara, sin la placa de grafito que protegió del plasma.

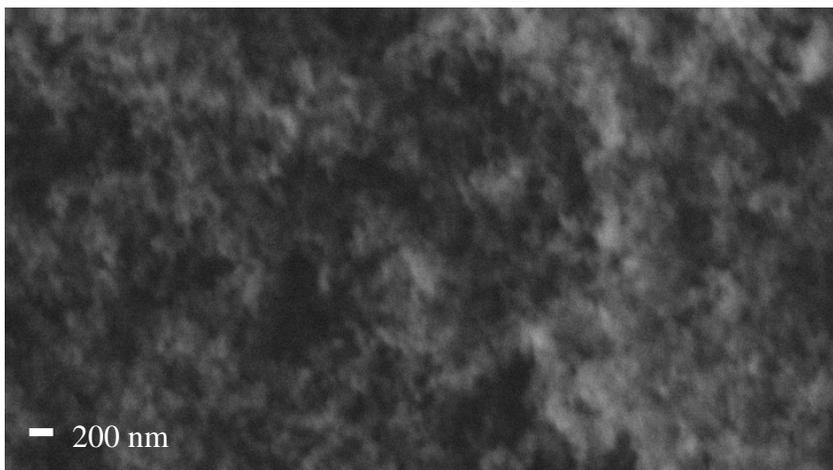
Considerando los espectros Raman de todos los grupos experimentales realizados hasta el momento, se observó que a la presión de los 550 Torr, todos los resultados eran muy similares sin importar si se agregó o no catalizador, por tal motivo esta presión la tomamos como base y así poder realizar el nuevo grupo de pruebas experimentales, los cuales consisten en no utilizar catalizador, agregar Fe como catalizador y finalmente utilizar Zn como catalizador.

Al igual que en las pruebas anteriores, se realizaron 3 experimentos por cada una de las variantes, dándonos un total de 9 experimentos en este grupo. En la parte superior de la figura No. 5.1.4-2, se muestra una micrografía representativa cuando no agregó catalizador, a una magnificación de 50kX y se observa que el material depositado en el sustrato de silicio, está compuesto de aglomerados semiesféricos de alrededor de unos 50 nm. La micrografía central que también se obtuvo a una magnificación de 50kX, se observa lo que se encontró al agregar hierro como catalizador, donde el material depositado está disperso de forma muy homogénea en todo el sustrato y hace difícil identificar algún tipo de

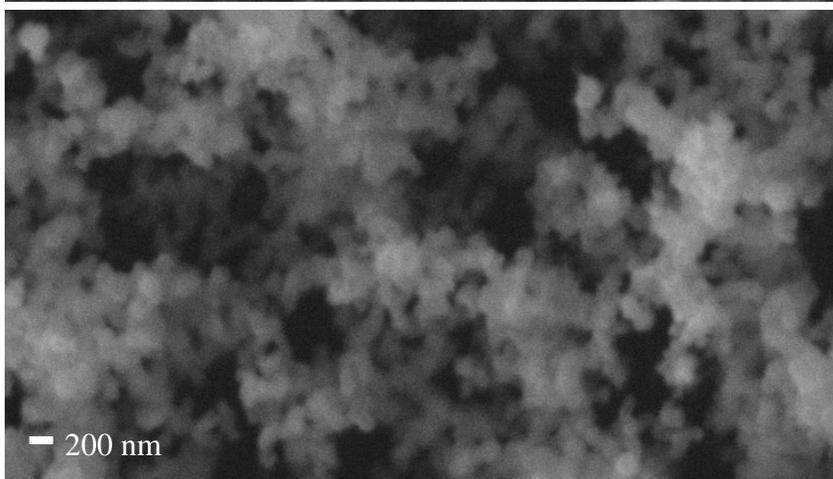
nanoestructura. Finalmente, en la micrografía inferior que se encuentra a la misma magnificación que las anteriores, y donde se utilizó cinc como catalizador, se presentan depósitos de aglomerados semiesféricos de gran tamaño, en casi el total de la superficie del sustrato, con tamaños aproximados de 100 nanómetros de diámetro.



**Magnificación= 50kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Sin catalizador**



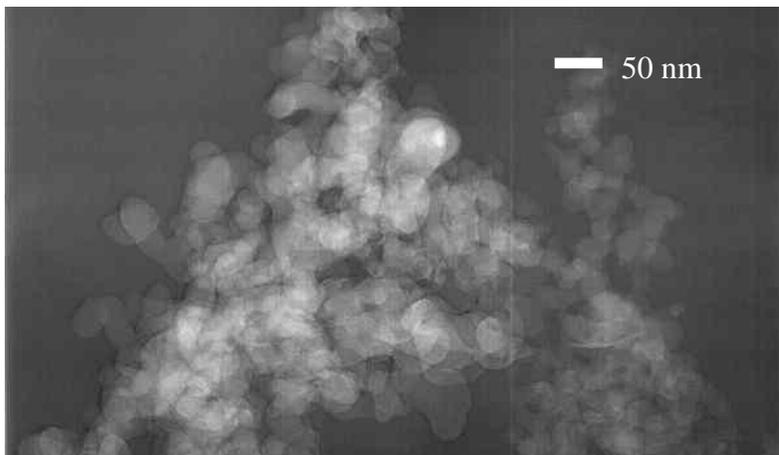
**Magnificación= 50kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Con Hierro**



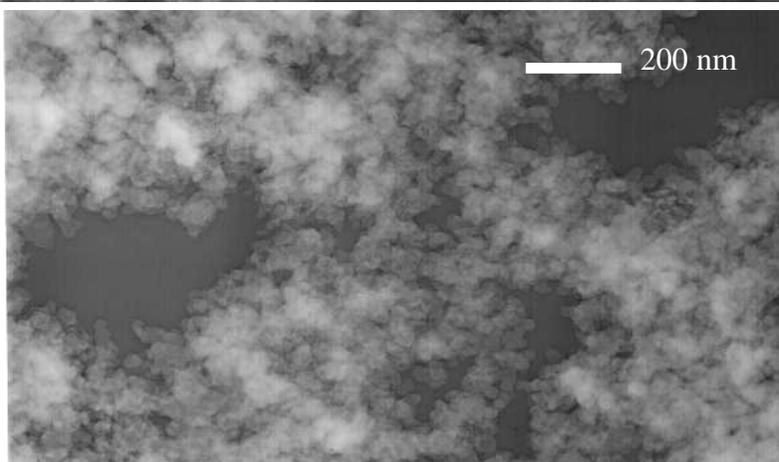
**Magnificación= 50kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Con Cinc**

Figura No. 5.1.4-2. Micrografías de MEB de los depósitos obtenidos dentro de la segunda cámara del cátodo a 550 Torr de presión, a una temperatura aproximada de 580°C, eliminando la protección del plasma.

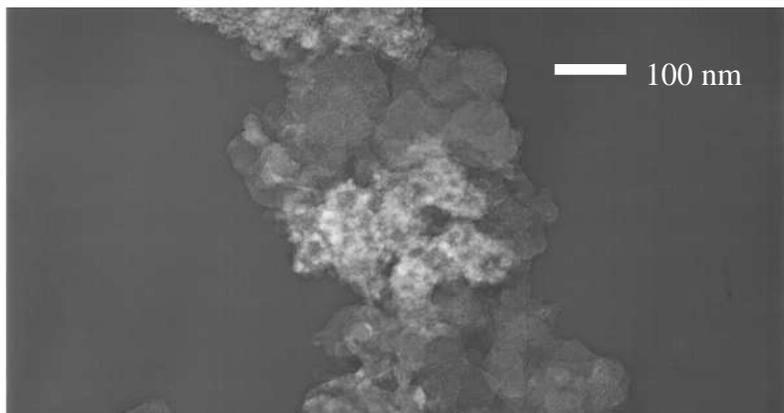
En la figura No. 5.1.4-3 se tienen micrografías de MET, En la micrografía “A”, es material obtenido sin catalizador, y se tienen nanopartículas de diferentes tamaños que van desde los 30 a los 60 nm, Posteriormente se muestra la micrografía “B”, obtenida utilizando Fe como catalizador, donde también se tienen nanopartículas, con tamaños que van desde los 30 hasta los 50nm, y por último la micrografía “C” de las muestras donde se utilizó Zn, como catalizador, en esta se encontraron aglomerados de diferentes tamaños.



**Magnificación= 120 kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Sin catalizador**  
**“A”**



**Magnificación= 40kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Con Hierro**  
**“B”**



**Magnificación= 80 kX**  
**Presión = 550 Torr**  
**Con Cinc**  
**“C”**

Figura No. 5.1.4-3. Micrografías de MET de los depósitos obtenidos dentro de la segunda cámara del cátodo a 550 Torr de presión, a una temperatura aproximada de 580 °C, eliminando la protección del plasma.

En la figura No. 5.1.4-4, se muestran los espectros Raman del grupo experimental, a 550 Torr sin la protección del plasma, en los espectros se localizaron las bandas D y G, características del elemento carbono [28, 29, 30 y 34]. Las bandas se resumen en la tabla No. 5.1-4. Ésta información presentada por espectroscopia Raman, se observa, sin lugar a dudas, que la única característica interpretable de los tres espectros, la presentan las muestras obtenidas con hierro como catalizador, la cual se encuentra compuesta por carbono amorfo, esto se concluye, debido a que posición de la banda D, que se encuentra a los  $1324.9\text{ cm}^{-1}$ , como se acordará sección (3.2.2), además de que esta banda es bastante ancha, y su intensidad es similar a la de la banda G. Con respecto a la banda D', se observa que en los tres casos, no esta presente, indicando que todas las muestras tienen un alto contenido de carbono amorfo.

Muestra	Bandas	
	D	G
Sin catalizador	1316.7	1583.9
Con hierro	1324.9	1582.9
Con cinc	1316.9	1585.2

Tabla No. 5.1-4 Posiciones Raman de las bandas D y G, de las muestras obtenidas a 550 Torr de presión.

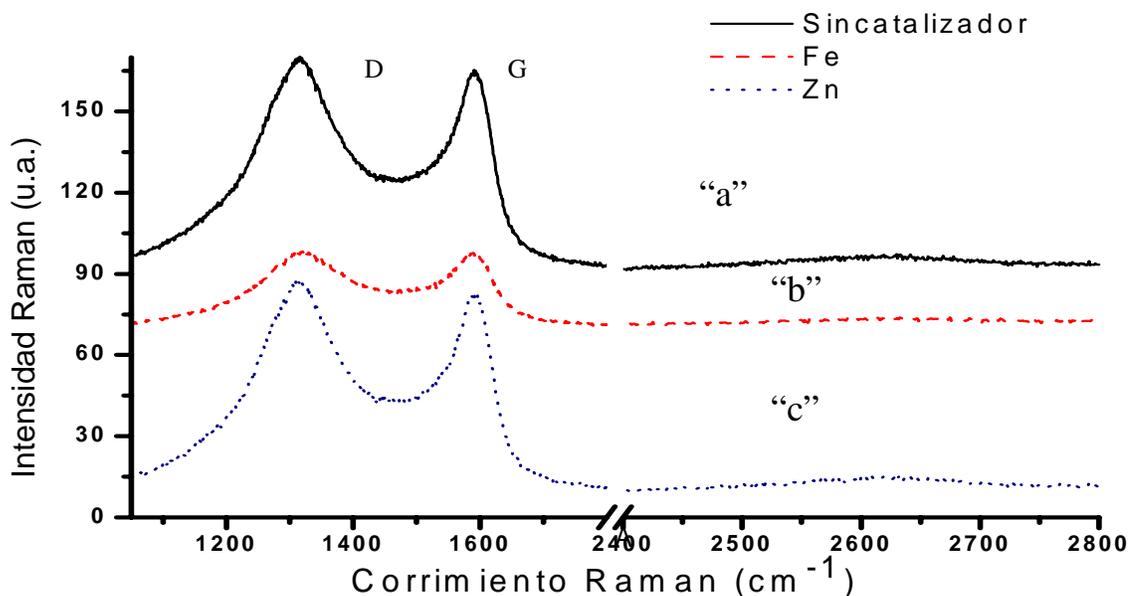


Figura No. 5.1.4-4. En esta figura se muestran los espectros obtenidos por la técnica Raman en el intervalo  $1000\text{ cm}^{-1}$  al  $2800\text{ cm}^{-1}$ , de las muestras que se obtuvieron sin la protección a una presión de 550 Torr, por la técnica de arco eléctrico.

En este último grupo experimental realizado por la técnica de arco eléctrico, al eliminar la protección del plasma, nos encontramos que los depósitos cambiaron sustancialmente, teniéndose nanopartículas y aglomerados considerablemente más finos, respecto a todos los realizados anteriormente. Además, de que no se observó la presencia de nanotubos en las micrografías, lo que implica que lo observado en los espectros Raman se debe a la presencia de carbono amorfo.

## 5.2 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE REACCIONES QUIMICAS DE VAPORES.

En seguida se revisaran los resultados del trabajo realizado por la técnica de depósito fase vapor. En este trabajo se analizó la cantidad de depósito obtenido al variar los flujos, los cuales fueron 50, 75, 100, 150, y 200 ml/min., realizados a una temperatura de 850 °C.

Para obtener los datos, se siguió el presente procedimiento:

- 1.- Se pesó el sustrato de silicio antes y después de cada experimento.
- 2.- Se obtuvo la diferencia de pesos.
- 3.- Como el sustrato que se utilizó es silicio, y ésta no varía de grosor, se trata de sacar una relación que sea directamente proporcional de la masa con respecto a su área.

Así que empezamos por la fórmula de densidad para obtener el área.

$$Area = \frac{G_i}{(\rho)(l)}$$

Donde:

$G_i$  = El peso del sustrato.

$\rho$  = La densidad del silicio (0.00233 gr/mm<sup>3</sup>).

$l$  = El grosor del silicio.

Una vez teniendo el área del sustrato, se sustituyó en la siguiente fórmula:

$$D = \frac{G_f - G_i}{A}$$

Donde:

$D$  = Depósito obtenido (g/mm<sup>2</sup>)

$G_i$  = El peso del sustrato.

$G_f$  = El peso del sustrato, más el depósito.

$A$  = Área del sustrato.

En la tabla No. 5.2-1, se muestran los datos obtenidos de los depósitos al variar los flujos, de 50, 74, 100, 150 y 200 ml/min. En el primer renglón los tres distintos sustratos (A,B,C) colocados dentro de la cámara, tal y como se mencionó anteriormente en el capítulo de desarrollo experimental y descripción del equipo, por otro lado en la primera columna se observa el intervalo de flujos de 50, 75, 100, 150, 200 ml/min.

Tabla de datos obtenidos de los diferentes flujos obtenidos.

Flujos (ml/min)	A (g/mm <sup>2</sup> )	B (g/mm <sup>2</sup> )	C (g/mm <sup>2</sup> )
50	9.39E-7	0	0
75	0	5.17E-5	0
100	1.91E-6	5.65E-5	0
150	7.31E-7	1.52E-5	3.90E-7
200	1.83E-5	2.28E-6	2.18E-6

Tabla No. 5.2-1. Datos recolectados de los depósitos obtenidos al variar los flujos de 50, 75, 100, 150 y 200ml/min.

En la figura No. 5.2-1, se muestra la gráfica de los resultados de los depósitos obtenidos en cada uno de los sustratos de silicio al variar los flujos de 50, 75, 100, 150 y 200 ml/min, en función de la posición del sustrato de silicio, se observa, que el mayor depósito se obtuvo en el sustrato que se colocó al centro del tubo del reactor de CVD, con un flujo de 100 ml/min. Cabe señalar, que se realizaron mediciones de temperaturas en los tres sustratos y se encontró que en los sustratos que se colocaron en los extremos, a una distancia de 10cm con respecto al centro, presentaban diferencias de temperatura de alrededor de 130 °C, estas se midieron con termopares de Chromel- Alumen de la marca OMEGA ENGINEERING, INC.

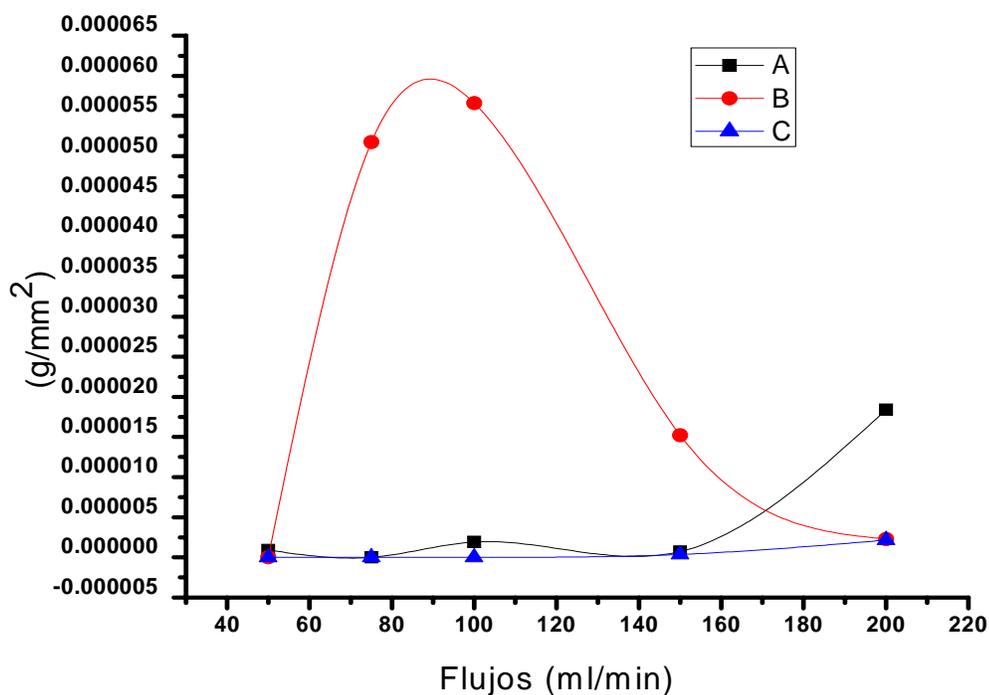


Figura No. 5.2-1. Gráfica de los resultados obtenidos de la cantidad de depósito obtenido al variar los flujos.

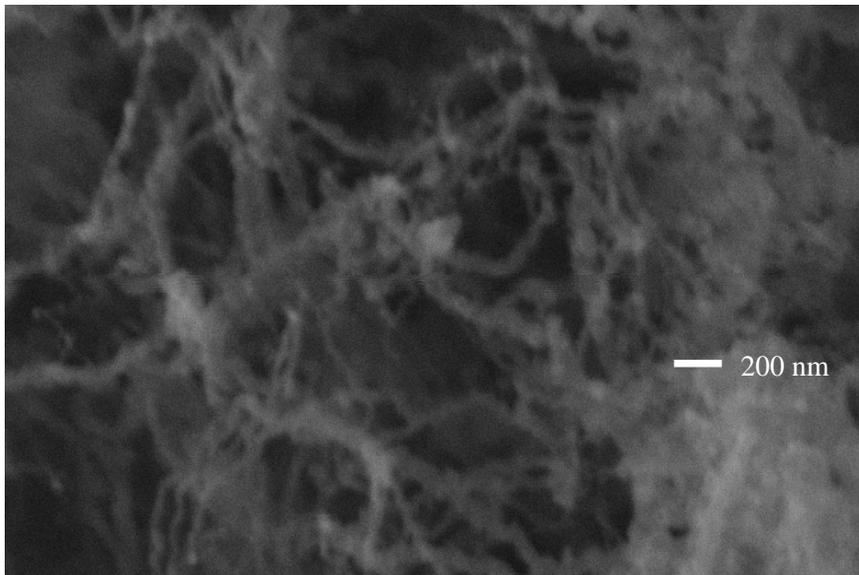
Iniciando con el análisis de los resultados al modificar los flujos de 50, 75, 100, 150 y 200ml/min, se presenta la micrografía del sustrato colocado al centro del reactor, por haber presentado éste el mayor depósito, el cual, será utilizado como referencia para realizar el análisis al cambiar los flujos de 50, 75, 100, 150 y 200 ml/min. Posteriormente, se mostraran los espectros Raman, finalmente, se mostrará la gráfica de la relación de las bandas D y G.

Al finalizar el análisis de los resultados obtenidos al variar el flujo de 50, 75, 100, 150 y 200 ml/min, se hicieron pruebas modificando las temperaturas de depósito dentro del reactor, las cuales fueron de 700 y 950 °C. Finalmente, se realizaron algunas pruebas modificando la orientación del sustrato, para compararlo con los resultados de arco eléctrico, ya que en los experimentos por esta técnica los sustratos tenían una orientación distinta.

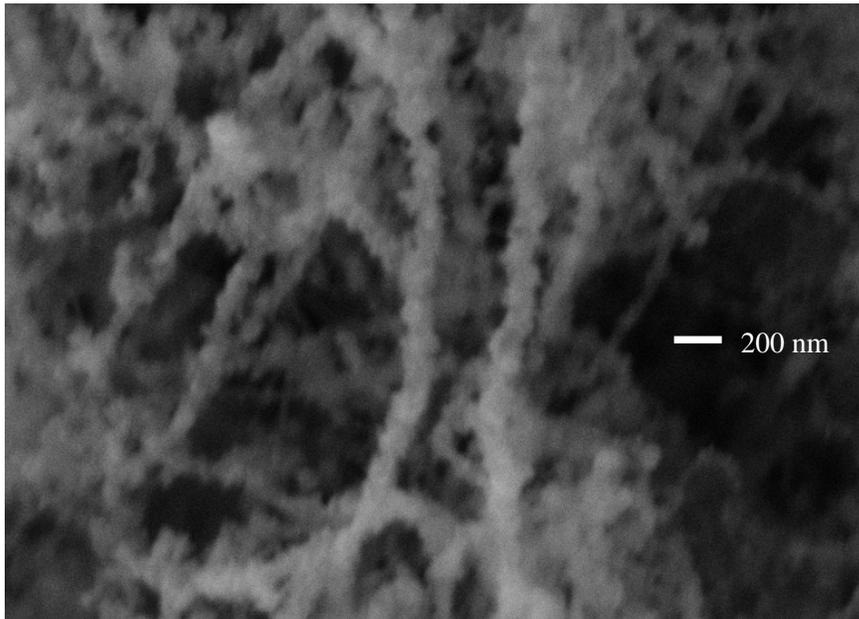
### **5.2.1 Experimentos modificando los flujos.**

Antes de presentar las micrografías de SEM, necesitamos aclarar que cada flujo se repitió tres veces, dándonos un total de 15 experimentos y que se mostrarán las micrografías representativas de cada flujo, esto para no repetir la información constantemente, tal y como se ha hecho hasta ahora.

En la figura No. 5.2.1-1, se muestran dos micrografías de MEB de los flujos 50 y 75 ml/min. En la imagen “A” se presenta una micrografía de lo que típicamente se encontró en los depósitos realizados a 50 ml/min., esta micrografía se obtuvo a una magnificación de 50 kX y se observan varias fibras con un crecimiento desordenado, de diferente grosor y tamaño. Ahora en la imagen “b” la micrografía se obtuvo a la misma magnificación que la “B” y en esta micrografía se muestra lo que se depositó en los sustratos de los experimentos a 75 ml/min, aquí nos encontramos de igual forma con fibras desordenadas. Por la textura que presentan estas fibras sobre su superficie, indica que tienen muchos defectos, y que tienen tamaños de diámetro más grandes que a las que se hicieron a un flujo de 50 ml/min.



**Magnificación= 50kX**  
**Flujo = 50 ml/min**  
**“A”**



**Magnificación= 50kX**  
**Flujo = 75 ml/min**  
**“B”**

Figura No. 5.2.1-1. Micrografías de MEB a flujos de 50 y 75ml/min.

En la figura No. 5.2.1-2, se presentan micrografías de MET de las muestras obtenidas a los flujos de 50 y 75 ml/min, la micrografía “A” se obtuvo a los 50 ml/min y se observan fibras de diferentes diámetros, que presentan muchos defectos en su superficie. En la “B” se tiene una de éstas fibras a una mayor resolución, y no tiene bien definido el tamaño de las paredes. La micrografía “C”, se obtuvo al flujo de 75 ml/min, y se observan nanotubos de carbono, mientras tanto que la micrografía “D”, se tienen dos de estos nanotubos a una mayor resolución, los cuales, tienen paredes de un grosor de 11.2 y 6.4 nm, si estas paredes estuviesen completamente cristalinas y definidas, tendríamos nanotubos de un aproximado de 33 y 19 paredes.

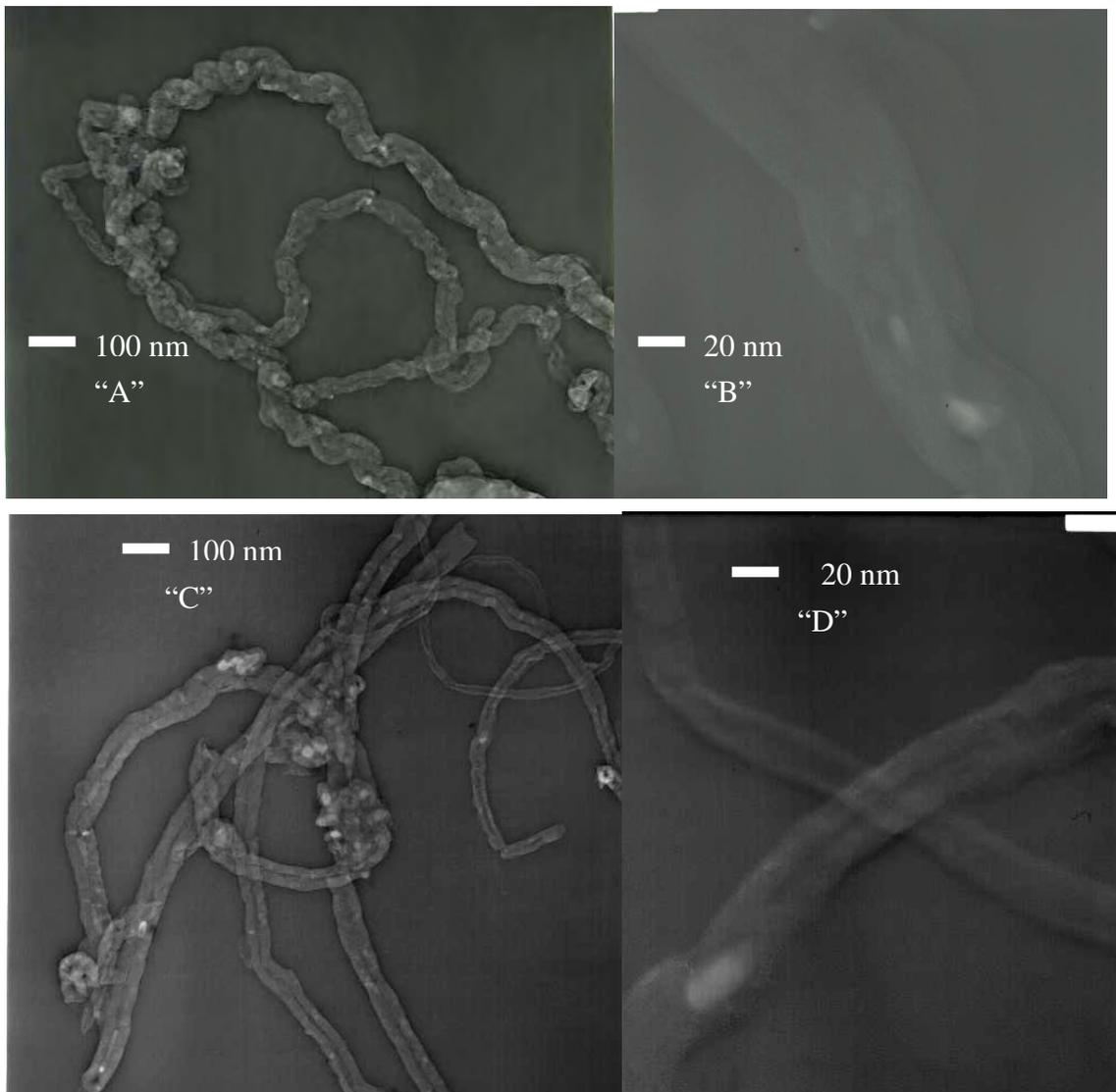
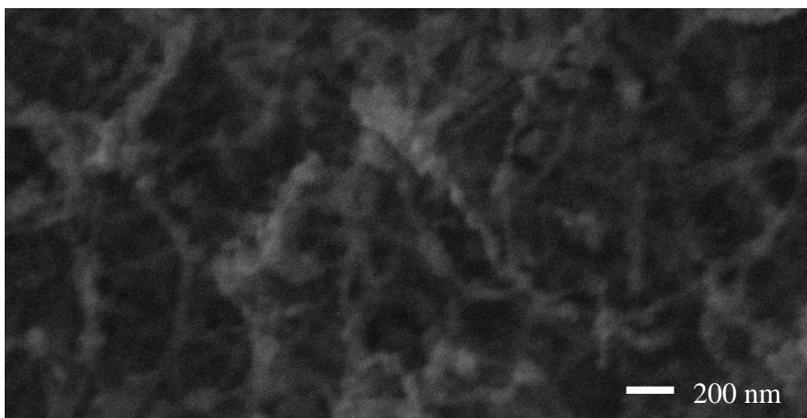
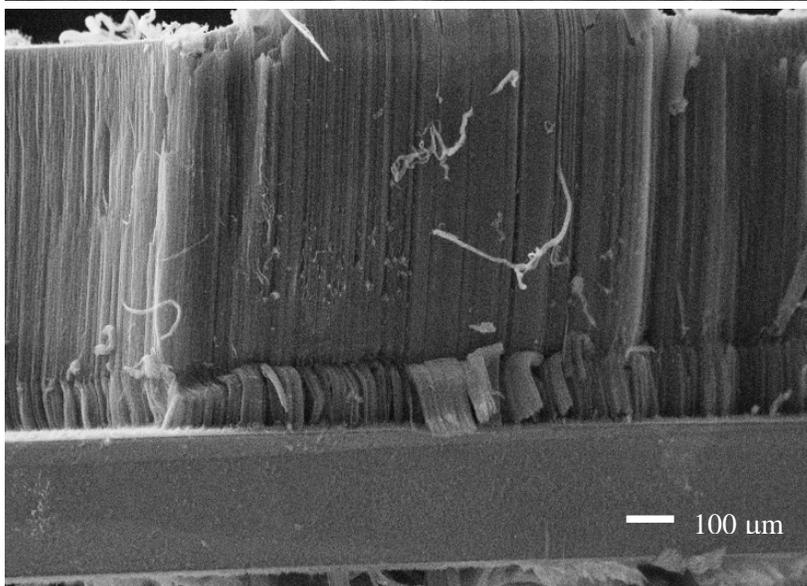


Figura No. 5.2.1-2. Micrografías de MET a flujos de 50 y 75ml/min.

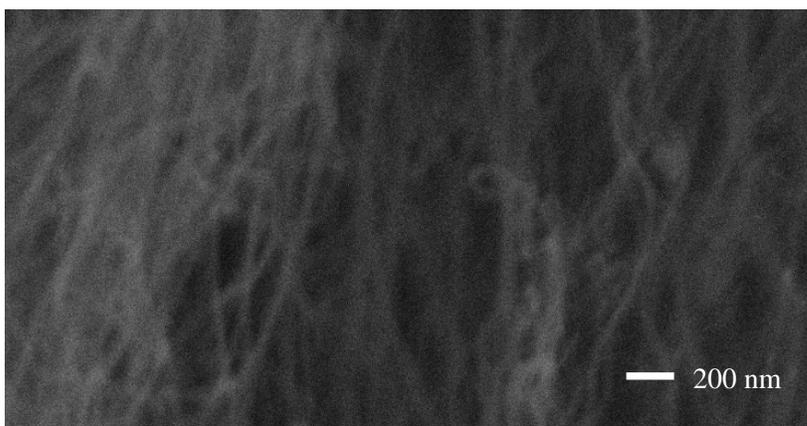
En la figura No. 5.2.1-3 se muestran 3 micrografías de los depósitos que se realizaron a un flujo de 100 ml/min, en éste hubo un mayor depósito, el mayor encontrado hasta el momento en todo este trabajo de investigación, y por tal motivo se observaron los depósitos tanto de la superficie del sustrato de silicio, como de canto, en la micrografía “c”, se presenta el depósito en la superficie del sustrato, y se observan fibras con un gran desorden con diámetros similares a los de la micrografía “a”, de la figura No. 5.2.1-2. En la micrografía “c-1” se tiene una micrografía del sustrato visto de canto, aquí se puede ver un depósito de un grosor que está alrededor de 1 mm, en el centro de éste depósito se obtuvo la micrografía “c-2”, a una amplificación de 50 kX, observándose fibras, las cuales tienen un crecimiento guardando una orientación, el cual fue vertical, a pesar de que en la superficie se observe lo contrario.



**Magnificación= 50kX**  
**Flujo = 100 ml/min**  
**“c”**



**Magnificación= 157 X**  
**Flujo = 100 ml/min**  
**“c-1”**  
**Sustrato visto de canto**



**Magnificación= 50 kX**  
**Flujo = 100 ml/min**  
**“c-2”**

Figura No. 5.2.1-3. Micrografías de MEB al flujo de 100ml/min.

En la figura No. 5.2.1-4, se tienen dos micrografías de MET, de las muestras obtenidas a un flujo de 100 ml/min, a dos magnificaciones distintas, en la micrografía marcada con la letra “A” se encuentra a una baja magnificación, aquí se puede observar un pequeño aglomerado de nanotubos de carbono, y en la micrografía marcada como “B”, se muestra en particular a

una mayor magnificación a uno de estos nanotubos, el cual sus paredes tienen un grosor de la pared de 6.75 nm, si esta pared es 100% cristalina, tendríamos un total 20 paredes.

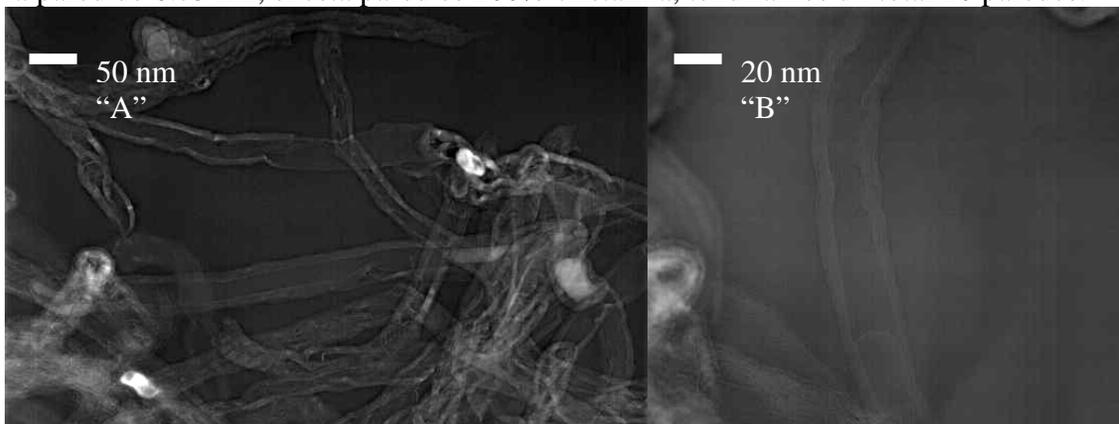
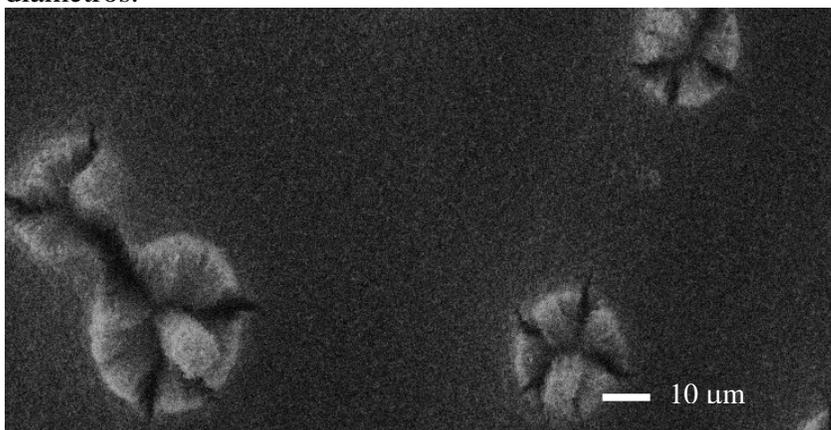
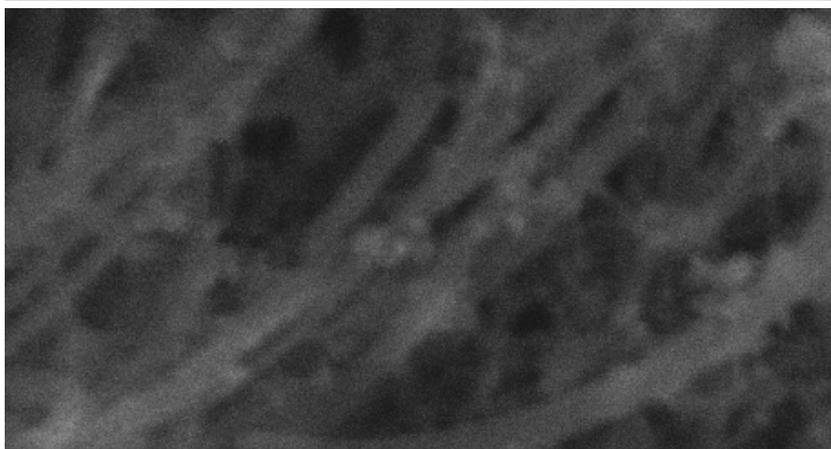


Figura No. 5.2.1-4. Micrografías de MET al flujo de 100ml/min.

Siguiendo con los resultados de MEB, en la figura No. 5.2.1-5, se tienen dos micrografías “d y d-1”, las cuales son representativas de los experimentos realizados a 150ml/min., la primera “d” se tomo a una magnificación de 1 kX, ésta presenta un depósito en la superficie del sustrato, con geometrías caprichosas, al observarlas a una mayor resolución (micrografía d-1), se observa que toda la superficie estaba formada de fibras de diferentes diámetros.



**Magnificación= 1 kX**  
**Flujo = 150 ml/min**  
**“d”**



**Magnificación= 50 kX**  
**Flujo = 150 ml/min**  
**“d-1”**

Figura No. 5.2.1-5. Micrografías de MEB a un flujo de 150ml/min.

En la figura No. 5.2.1-6, se tienen micrografías por MET de las muestras obtenidas a un flujo de 150 ml/min, donde “A”, se presenta un aglomerado de nanotubos de carbono, mientras que en “B”, se tiene uno de éstos nanotubos a una mayor magnificación, aquí se logra apreciar, que está compuesto de una pared de 7.13 nm de grosor, si esta pared estuviese formada carbono cristalino y continuo, tendría un total de 21 paredes.

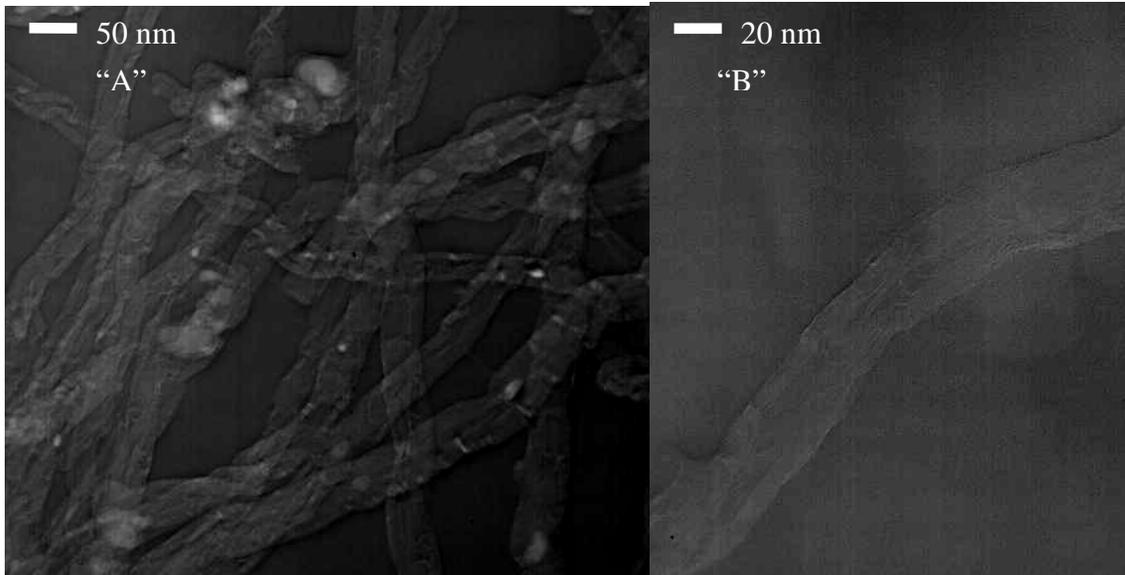
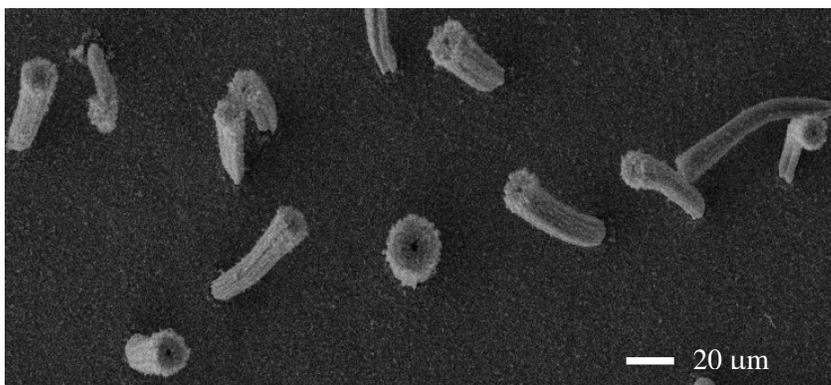
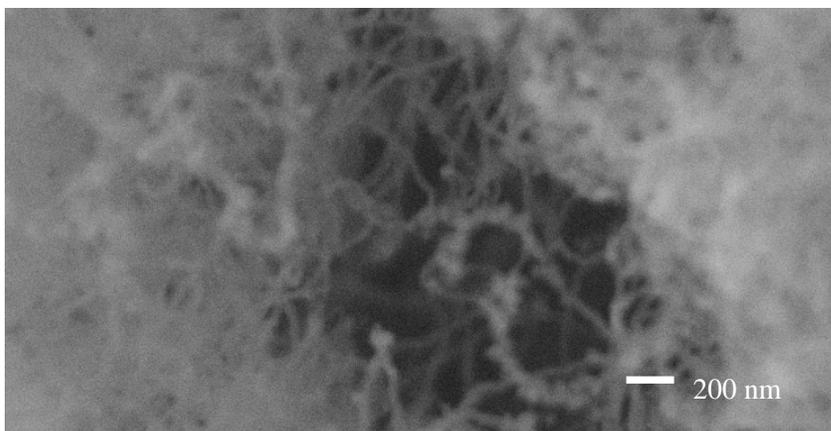


Figura No. 5.2.1-6. Micrografías de MET a un flujo de 150ml/min.

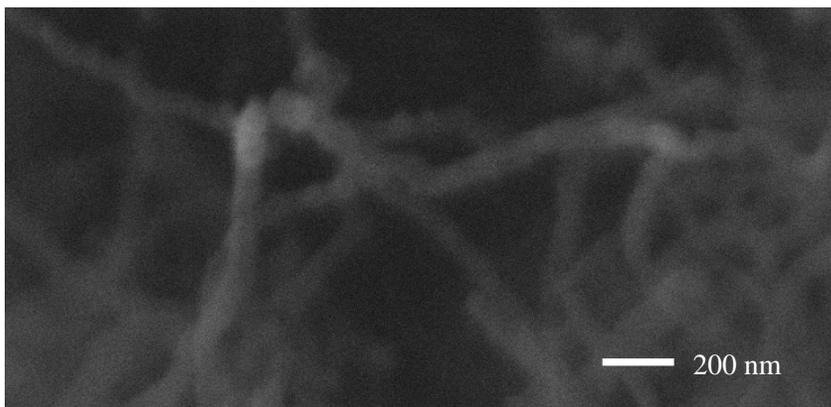
Finalmente en la figura No. 5.2.1-7, se muestran las últimas cuatro micrografías de esta serie experimental, en donde se variaron los flujos, estos últimos se hicieron a un flujo de 200 ml/min., en la primera micrografía “e”, se realizó a una magnificación de 500 kX y se observan algunas estructuras con una geometría cilíndrica, que sobresalen del sustrato, y que tienen un diámetro aproximado de unos 20 micrómetros. En las micrografías e-1 y e-2 se presentan a una mayor resolución 50 y 100 kX respectivamente, la superficie de la parte superior de los cilindros observaron fibras, en ambas imágenes y finalmente se presenta la última micrografía “e-3”, esta micrografía nos la tomó Hitachi con uno de sus microscopios de alta resolución, y se ve claramente que estamos en presencia de nanotubos de carbono, por que se aprecia la pared y el hueco de los tubos, esto nos permite decir con gran certeza de que todas las fibras observadas hasta ahorita en todas las muestras son en realidad nanotubos de carbono.



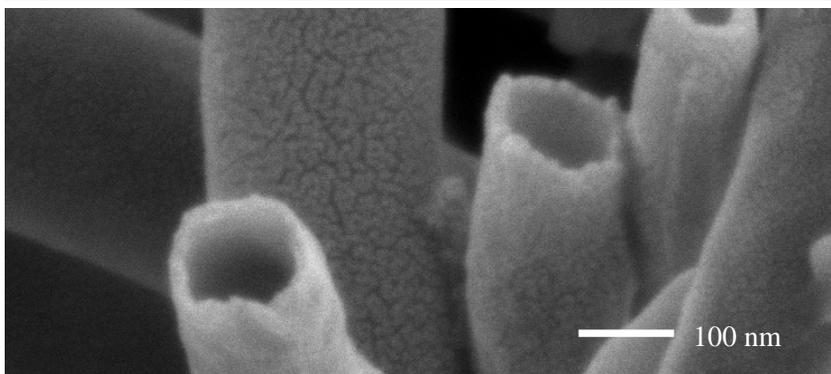
**Magnificación= 500 X**  
**Flujo = 200 ml/min**  
**“e”**



**Magnificación= 50 kX**  
**Flujo = 200 ml/min**  
**“e-1”**



**Magnificación=100 kX**  
**Flujo = 200 ml/min**  
**“e-2”**



**Magnificación=100 kX**  
**Flujo = 200 ml/min**  
**“e-3”**

Figura No. 5.2.1-7. Micrografías de MEB a un flujo de 200ml/min. Estas se obtuvieron de un microscopio modelo Cambridge Leica, Stereoscan 4440, Detector Oxford Pentafet, excepto la última la e-3, que fue obtenida por un microscopio de alta resolución de la marca Hitachi.

Finalmente en la figura No. 5.2.1-8 se presentan dos micrografías A y B, las cuales se obtuvieron por MET de las muestras obtenidas a un flujo de 200 ml/min, la micrografía “A”, presenta un conjunto de nanotubos, y en donde aproximadamente en la parte central izquierda se tiene un aglomerado que inclusive no permite que se logre apreciar muy bien los nanotubos, sin embargo, en la micrografía “B” se logro tomar a una mayor resolución, a dos de los nanotubos que se encuentran en la periferia del aglomerado, en donde se aprecia que éstos se encuentran encimados, el nanotubo de la parte inferior tiene una pared de 8.2 nm y el de la parte superior tiene una pared de 12.1 nm, si esta pared fuese completamente cristalina y continua, tendrían aproximadamente 24 y 36 paredes.

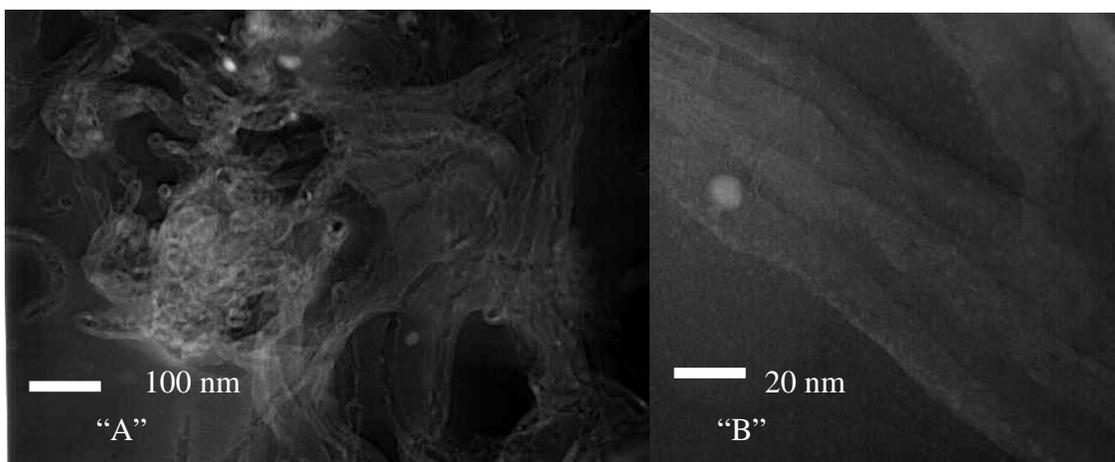


Figura No. 5.2.1-8. Micrografías de MET a un flujo de 200 ml/min.

En la figura No. 5.2.1-9 se presentan los espectros Raman en el intervalo  $1000\text{ cm}^{-1}$  al  $2800\text{ cm}^{-1}$ , y en la tabla No. 5.2-2, se presentan las posiciones de las bandas D y G de cada uno de los espectros, a los diferentes flujos 50, 75, 100, 150 y 200 ml/min, mientras tanto en la figura No. 5.2.1-10, se tienen estos datos graficados, en donde también se anexa la relación D/G

Muestra (ml/min)	Bandas	
	D	G
50	1329.6	1528.5
75	1334.7	1589.4
100	1337.7	1593.9
150	1335.6	1589.9
200	1338.5	1593.1

Tabla No. 5.2-2 Posiciones Raman de las bandas D y G, de las muestras obtenidas a los diferentes flujos.

Tomando en cuenta toda la información obtenida por espectroscopia Raman, en este grupo experimental, encontramos que por si sola, no nos aporta información específica, ya que no

se observan una tendencia clara en todos los datos, incluyendo la banda D', ya que en todos los espectros ésta banda tiene intensidad similar, lo que implica que todas tienen una cristalinidad muy parecida.

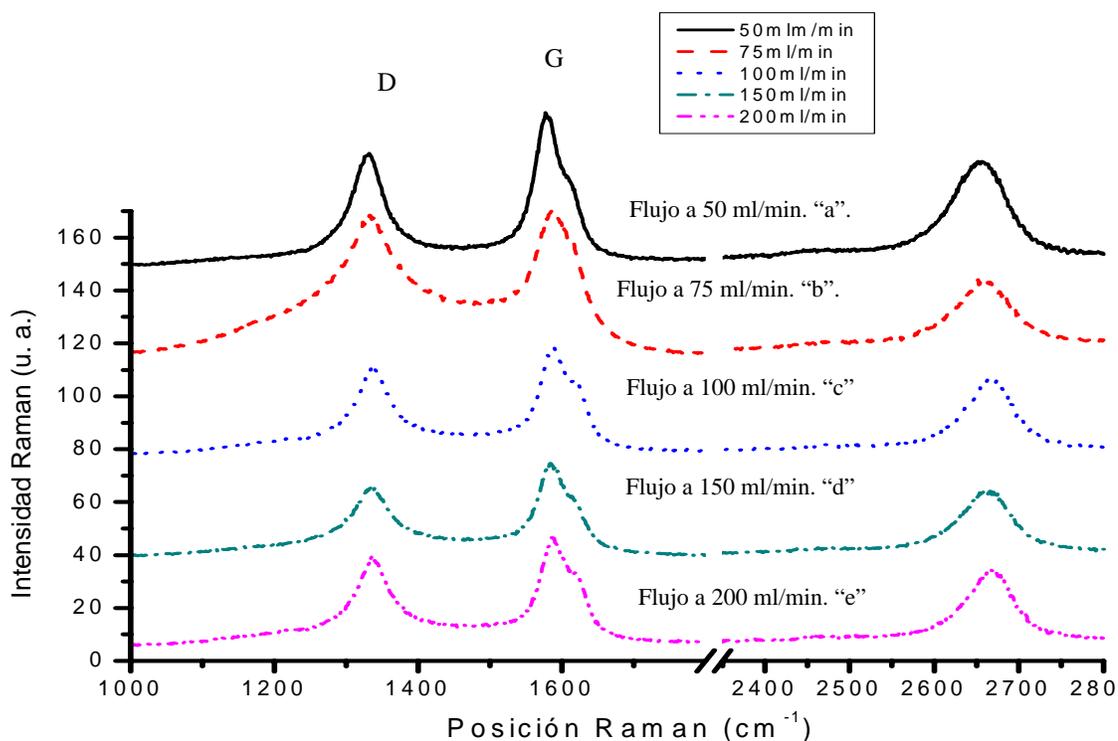


Figura No. 5.2.1-9. Espectros obtenidos por la técnica Raman en el intervalo  $1000 \text{ cm}^{-1}$  al  $2800 \text{ cm}^{-1}$ , de las muestras que se obtuvieron al modificar el flujo de 50, 75, 100, 150 y 200 ml/min.

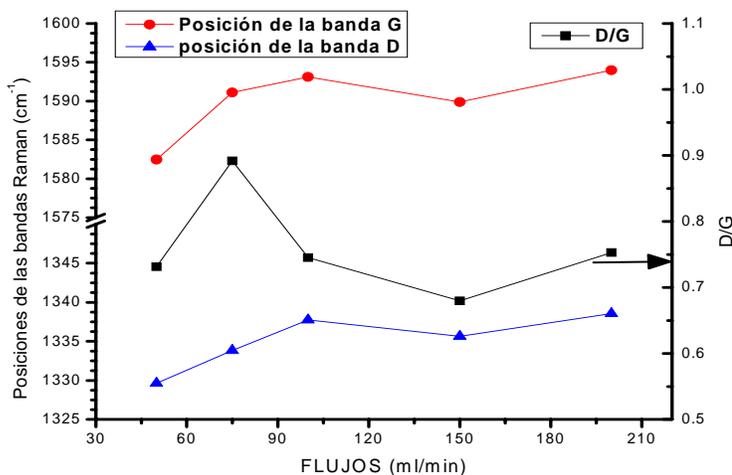


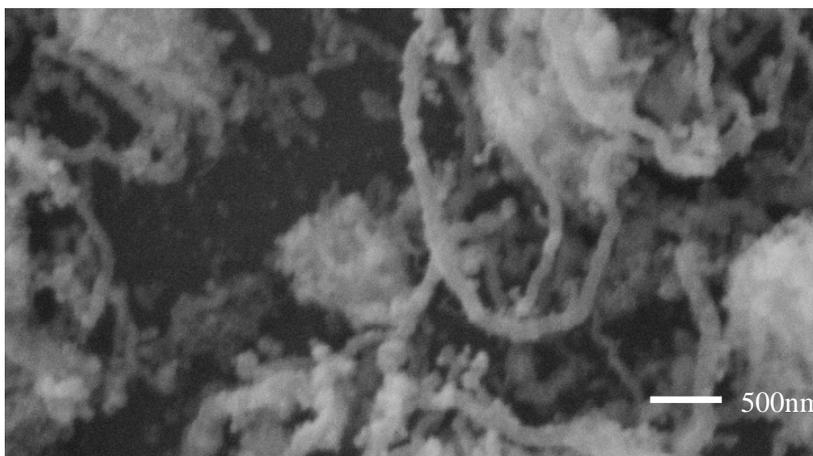
Figura No. 5.2.1-10. Análisis realizado a los espectros de Raman de los depósitos obtenidos al variar los flujos de 50, 75, 100, 150 y 200 ml/min.

Tomando en cuenta los resultados de microscopia electrónica por barrido y transmisión, junto con espectroscopia Raman, encontramos que en todas las muestras se tiene una combinación de nanotubos y carbono amorfo, además se observó que los flujos afectan de manera significativa los depósitos, tanto en cantidad, calidad y con formaciones ó estructuras extrañas en la superficie de los sustratos, y que estas formaciones están compuestas o formadas de nanotubos de carbono. Las muestras que presentaron mayor cantidad de defectos fueron las obtenidas a los 50 ml/min, y las muestras que presentaron un mayor depósito fueron las de 75 y 100 ml/min, siendo ésta última la mejor, en todo el intervalo de flujos que se realizaron en este trabajo.

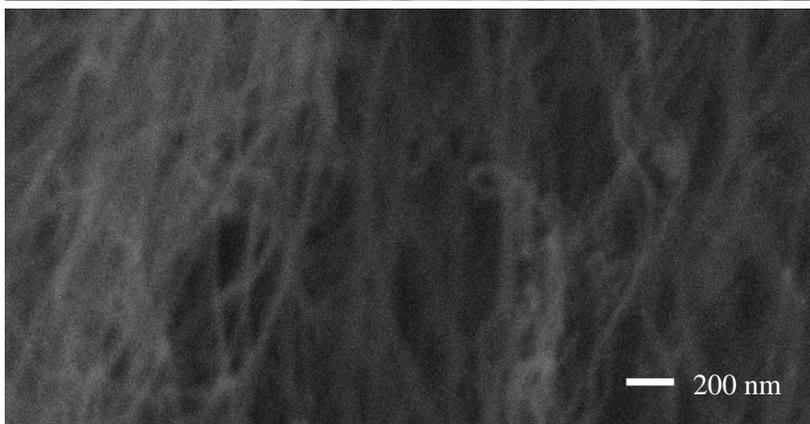
### **5.2.2 Experimentos a flujos de 100 ml/min., a diferentes temperaturas.**

Una vez concluido la parte experimental donde se modificaron los flujos, se realizaron experimentos modificando la temperatura, 700 y 950 °C, respectivamente, realizando un total de 6 experimentos 3 por cada uno, el flujo de gas utilizado fue de 100 ml/min., ya que a este flujo se obtuvieron los mejores resultados.

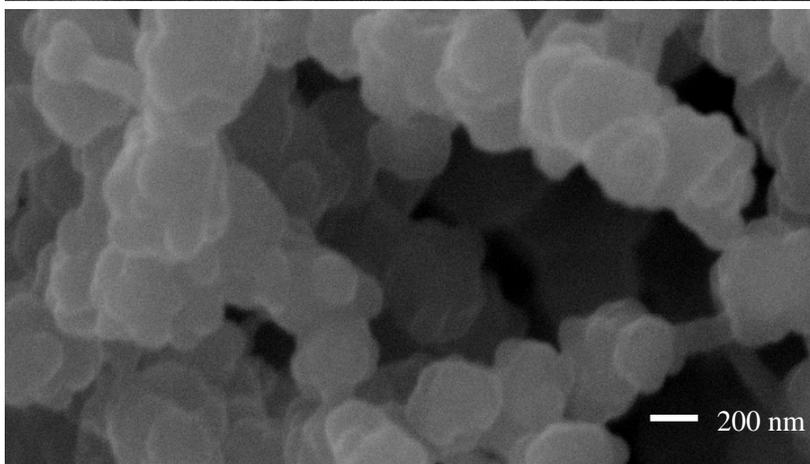
En la figura No. 5.2.2-1, se muestran una micrografía, por cada temperatura diferente (700, 850 y 950 °C), por considerarse representativas de todo el conjunto de muestras obtenidas, en este grupo experimental, en la parte superior se presenta una micrografía marcada con la letra “A”, la cual se encuentra a una magnificación de 50 kX. En esta micrografía se observa lo que típicamente se encontró a los 700 °C, observándose algunas fibras y en su gran mayoría aglomerados, que por la baja magnificación a las que se tomaron hace difícil determinar la naturaleza de los mismos. Ahora en la parte central para efectos comparativos se presenta la micrografía ya antes mostrada (Figura No. 5.2.1-3) de las muestras obtenidas a los 850 °C, ésta se encuentra marcada con la letra “B”, y se puede ver claramente la presencia de fibras y finalmente se tiene una micrografía marcada con la letra “C” ésta se obtuvo a una magnificación de 50 kX, y se observan los depósitos obtenidos a la temperatura de 900 °C, de acuerdo a esta imagen solo se aprecian aglomerados de tamaños de alrededor de los 200 nm de diámetro.



**Magnificación=50 kX**  
**Flujo = 100 ml/min**  
**Temperatura= 700 °C**  
**“A”**



**Magnificación=50 kX**  
**Flujo = 100 ml/min**  
**Temperatura= 850 °C**  
**“B”**



**Magnificación=50 kX**  
**Flujo = 100 ml/min**  
**Temperatura= 900 °C**  
**“C”**

Figura No. 5.2.2-1. Micrografías de MEB a diferentes temperaturas.

En la figura No. 5.2.2-2 se muestran micrografías de MET de las muestras obtenidas a las diferentes temperaturas, para empezar, las primeras dos micrografía marcada con la letra “A y B”, son de las muestras obtenidas a la temperatura de 700 °C, la “A” se encuentra a una baja magnificación y se observa un aglomerado, en donde en la periferia del aglomerado se logran observar partículas muy finas, ahora en la micrografía “B” se encuentra a una mayor magnificación y se observan nanopartículas de diferentes tamaños, que van desde los 5nm hasta los 20 nm. Por otro lado, se muestran nuevamente las micrografías de MET de las muestras obtenidas a la temperatura de 850 °C, para fines

comparativos (“C y D”), en la “C” se observan un conjunto de nanotubos y en la “D”, se muestra uno de esos nanotubos a una mayor magnificación, en donde se puede ver claramente las paredes del nanotubo. Finalmente, se tienen las micrografías “E y F” estas se obtuvieron de las muestras obtenidas a una temperatura de 900 °C, en la micrografía “E” se tomo a una baja magnificación y solo se observan unos aglomerados, sin embargo, en la micrografía “F” tomada a una mayor magnificación se logra observar que estos aglomerados están compuestos de nanopartículas de diferentes tamaños, menores a los 20 nm.

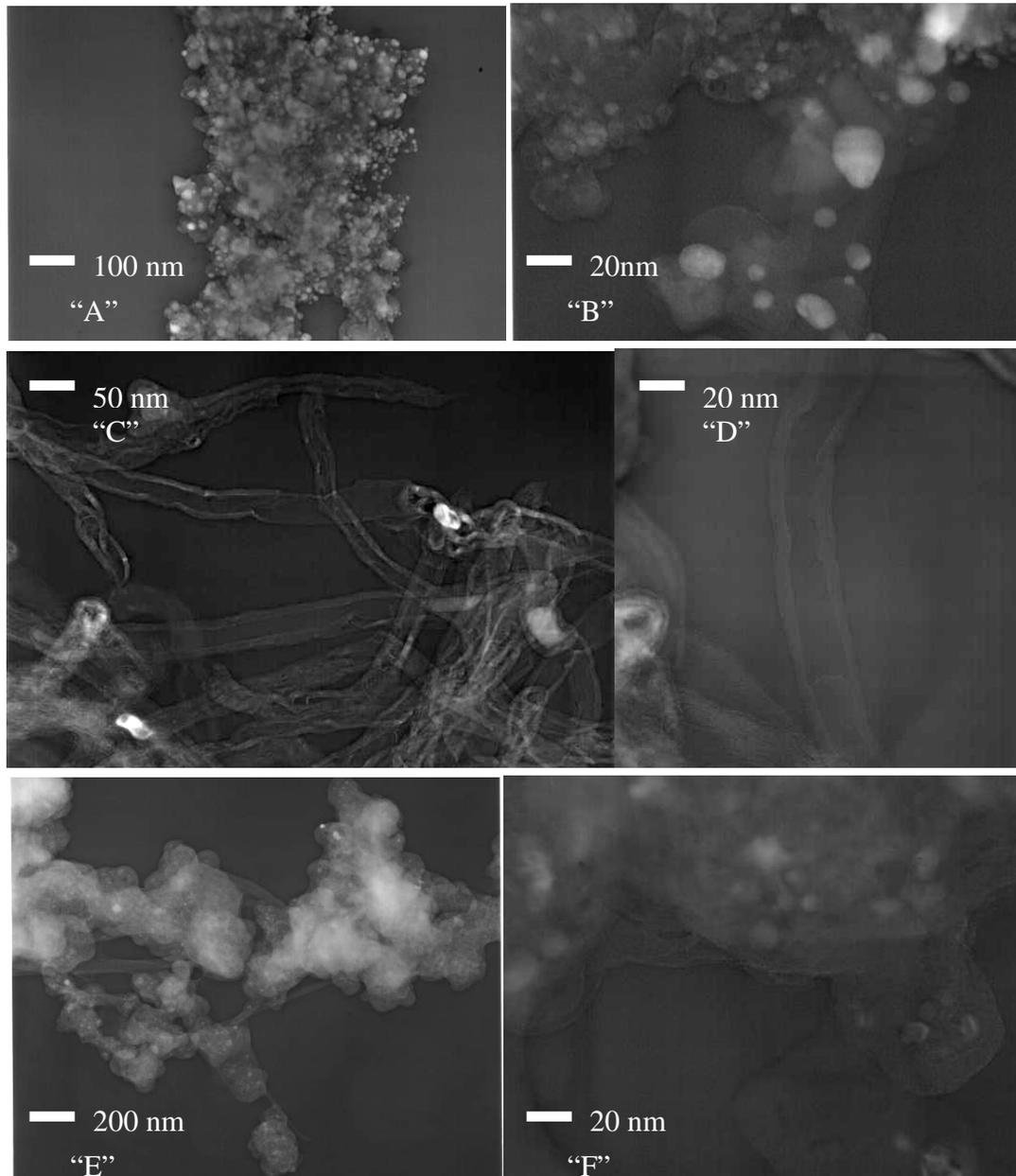


Figura No. 5.2.2-2. Micrografías de MET a diferentes temperaturas.

En la figura No. 5.2.2-3, se presentan los espectros Raman en el intervalo 1000 al 2800  $\text{cm}^{-1}$ , y en la tabla No. 5.2-3 se tabulan las posiciones de las bandas D y G. Por último en la figura No. 5.2.2-4 se grafican estas posiciones junto con la relación D/G.

Muestra	Bandas	
	D	G
700	1330.4	1594
850	1337.7	1593.9
900	1330.9	1590

Tabla No. 5.2-3 Posiciones Raman de las bandas D y G, de las muestras obtenidas a las diferentes temperaturas.

De toda la información obtenida por espectroscopia Raman, se observa que todas las muestras presentan carbono amorfo, ya que las posiciones de la banda D, están por arriba de los  $1324 \text{ cm}^{-1}$ , como se recordara en la sección 3.2.2, pero el espectro obtenido, a la temperatura de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , es la más cristalina, debido a que la banda D', es muy intensa y la banda D' de las otras dos es apenas perceptible.

Los espectros de Raman son los siguientes.

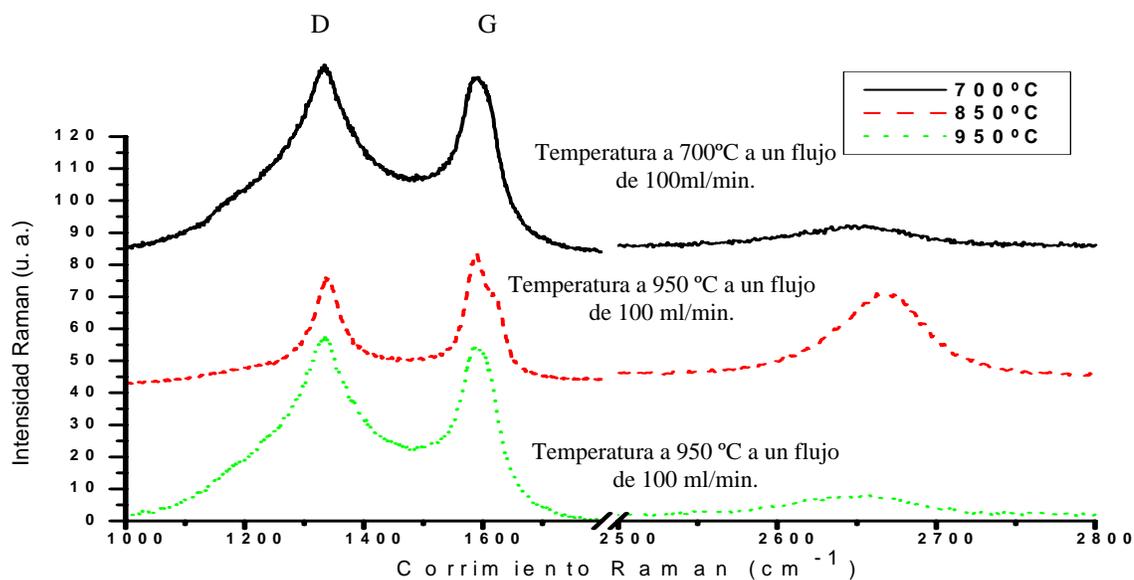


Figura No. 5.2.2-3. Espectros obtenidos por la técnica Raman, a un flujo de 100 ml/min., a las temperaturas de 700, 850, 950  $^\circ\text{C}$ .

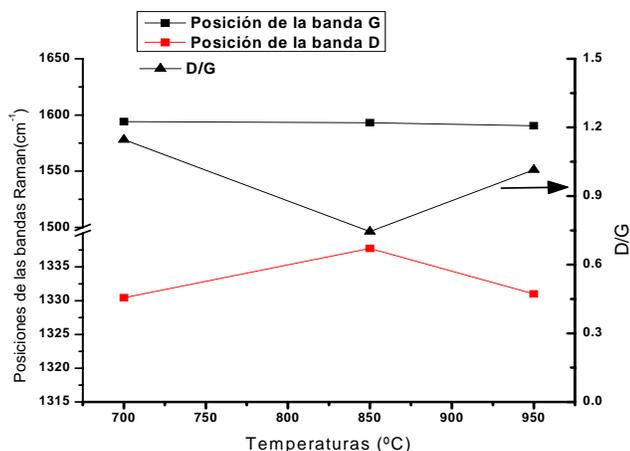


Figura No. 5.2.2-4. Gráfica de las posiciones de las bandas D y G y su relación D/G de los espectros de Raman de los depósitos obtenidos al modificar las temperaturas.

Al conjuntar todos los datos obtenidos en este último grupo de experimentos, podemos concluir que al modificar la temperatura por debajo y por arriba de los 850 °C, repercutió de manera importante en la no formación de nanotubos de carbono en todos los depósitos, esto se corrobora con lo que se observa en las micrografías y en los espectros Raman, esto nos muestra la importancia de tener una temperatura que favorezca el crecimiento, ya sea de nanopartículas ó de nanotubos de carbono.

### 5.2.2.1 Análisis del porcentaje en masa.

Como en el grupo experimental a diferentes flujos se realizó un análisis, de la cantidad de material depositado en los sustratos, se realizó de igual manera un análisis al modificar las temperaturas.

En la tabla No. 5.2-3, se observar la cantidad de depósito obtenido al modificar las temperaturas. Aquí se presentan los datos de 700 y de 850 °C, porque no se pudo cuantificar la muestra que se hizo a 900 °C, debido a que los depósitos no fueron en forma de película sobre el sustrato de silicio, los depósitos tenían una consistencia como telaraña, impidiendo la cuantificación. Sin embargo lo que se observa con los únicos dos datos obtenidos, es que disminuye el deposito al disminuir la temperatura.

Temperatura °C	Cantidad de depósito (g/mm <sup>2</sup> )
700	0.2645
850	7.49

Tabla No. 5.2-3. Tabla del depósito obtenido, al modificar la temperatura.

### 5.2.3 Experimentos a 100 ml/min., a una temperatura de 850 °C y a una orientación de 90°, con respecto a la horizontal.

Al concluir los experimentos modificando las temperaturas, se realizó un último grupo experimental, que consistió en colocar el sustrato de silicio en una orientación de 90° con respecto a la horizontal, esto debido a que en la parte experimental por arco eléctrico, los sustratos de silicio tenían dicha orientación, debida por la geometría de la cámara.

En la figura No. 5.2.3-1, se pueden observar dos imágenes, la que se encuentra a la izquierda muestra como fueron colocados los sustratos de silicio en el sistema de arco eléctrico y la imagen a la derecha se muestra como fue colocado el sustrato de silicio para este último grupo experimental en el reactor de CVD, con el objetivo de determinar si los depósitos eran afectados al tener esta orientación del sustrato.

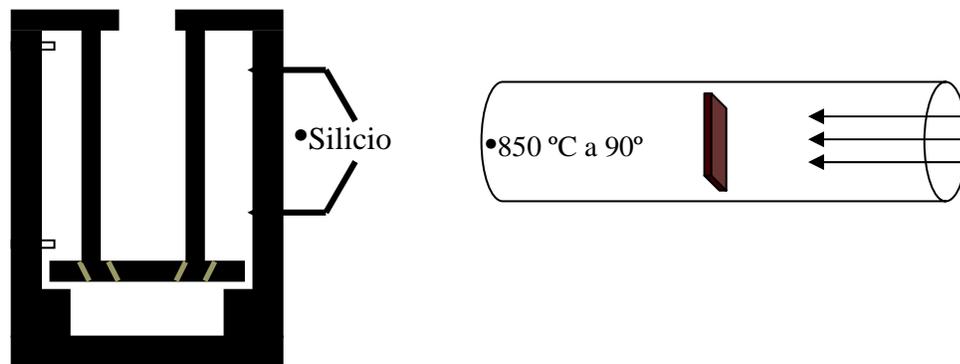
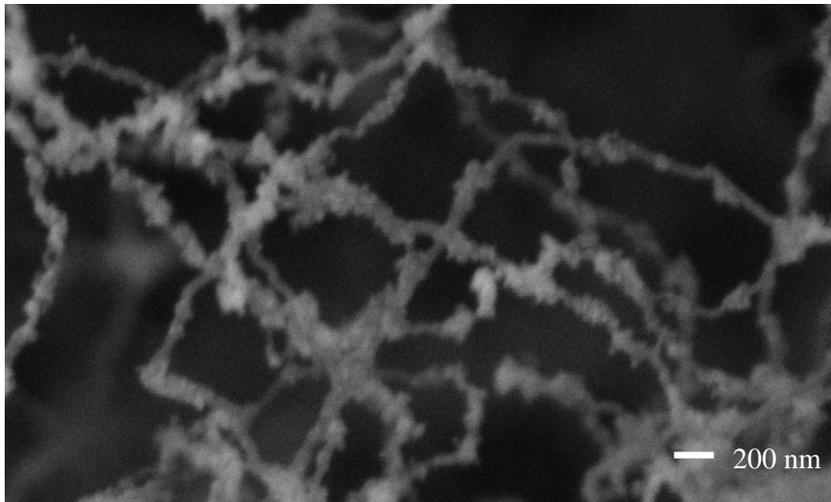


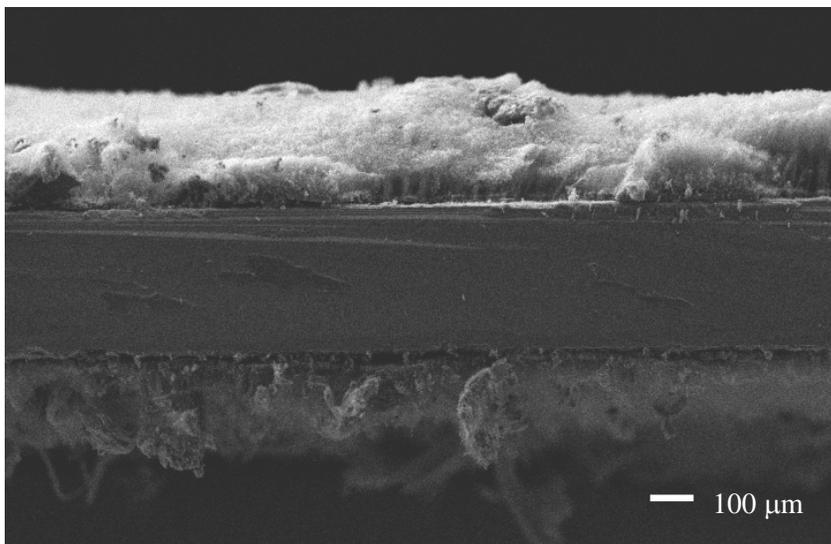
Figura No. 5.2.3-1. Colocación de los sustratos de silicio en el sistema de arco eléctrico y por CVD en esta última parte experimental.

Estas últimas condiciones experimentales fueron a un flujo de 100ml/min., y a una temperatura de 850 °C, ya que éstas fueron las mejores condiciones obtenidas en este trabajo.

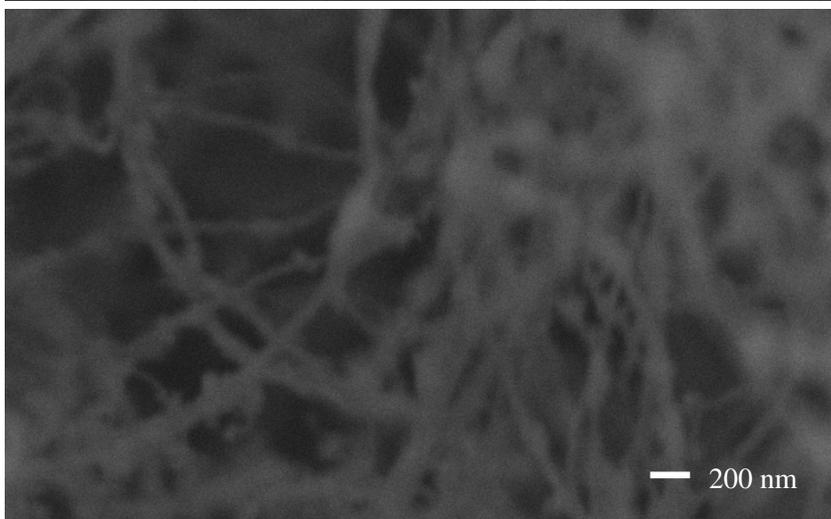
En la parte superior de la figura No. 5.2.3-2, se tiene una micrografía de la superficie del sustrato de silicio, a una magnificación de 50 kX, y se puede observar que se encuentra conformada de fibras crecidas aleatoriamente. Posteriormente se muestra dos micrografías en la parte central y abajo, en donde el sustrato se colocó de canto, la micrografía central se obtuvo a una magnificación de 150 X, en la cual se puede ver con claridad el sustrato y el depósito que tiene alrededor de unas 130 micras de grosor por ambas caras del sustrato, y en la micrografía inferior se encuentra a una magnificación mayor, y se obtuvo del centro del depósito superior del sustrato, para sorpresa nos encontramos de que esta compuesta de fibras que tuvieron un crecimiento desordenado, ya que recordando en las muestras que se crecieron a una orientación de 0° con respecto a la horizontal, presentaban un crecimiento ordenado (Figura No. 5.2.1-3), dándonos indicios de que la orientación del sustrato afecta de forma importante la direccionalidad del crecimiento de las fibras.



**Magnificación=50 kX  
Flujo = 100 ml/min  
Temperatura= 850 °C  
Orientación 90° con  
respecto a la horizontal  
“b”**



**Magnificación=150 X  
Flujo = 100 ml/min  
Temperatura= 850 °C  
Orientación 90° con  
respecto a la horizontal  
Sustrato visto de canto**



**Magnificación=50 kX  
Flujo = 100 ml/min  
Temperatura= 850 °C  
Orientación 90° con  
respecto a la horizontal  
Sustrato visto de canto**

Figura No. 5.2.3-2. Micrografías de MEB al modificar la orientación del sustrato a 90°, con respecto a la horizontal.

En la figura No. 5.2.3-3, se muestran dos micrografías de MET a diferentes magnificaciones, la micrografía “A” muestra un aglomerado de nanotubos y la micrografía “B” se tiene un nanotubo de la periferia de ese aglomerado, a una mayor magnificación, y se puede observar con claridad el grosor de la pared la cual es de 7.5 nm, si total de la pared que se aprecia en esta micrografía fuese completamente cristalina y continua, habría aproximadamente 22 paredes, monoatómicas.

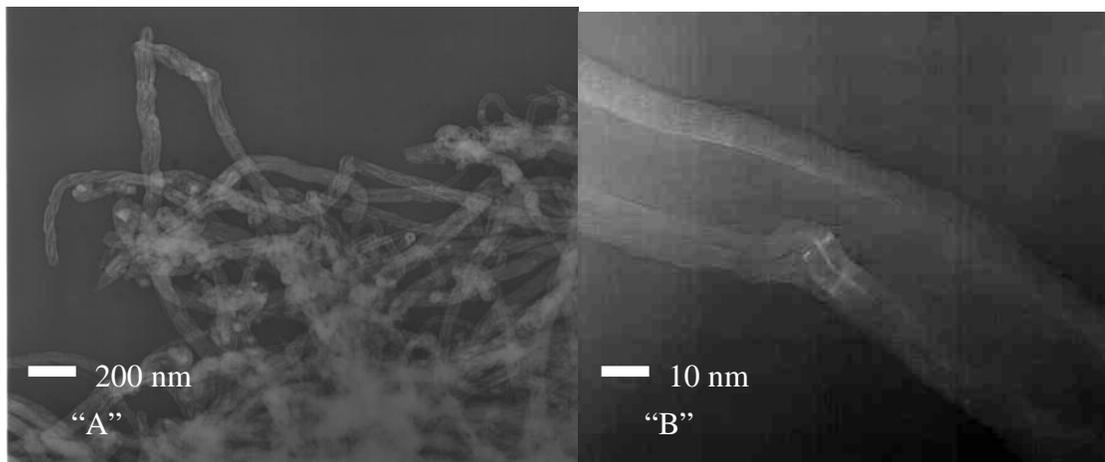


Figura No. 5.2.3-3. Micrografías de MET al modificar la orientación del sustrato a 90°, con respecto a la horizontal.

El espectro Raman que se muestra en la figura No. 5.2.3-4 se presenta en el intervalo 1000 al 2800  $\text{cm}^{-1}$ , la banda D se presenta en la posición 1329  $\text{cm}^{-1}$  y la banda G a 1583.4  $\text{cm}^{-1}$ , de acuerdo a esta información, la banda D se encuentra en una posición superior de los 1324  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual nos dice que, en la muestra tenemos carbono amorfo y la banda D' refuerza esto, ya que prácticamente no aparece.

El espectro Raman es el siguiente.

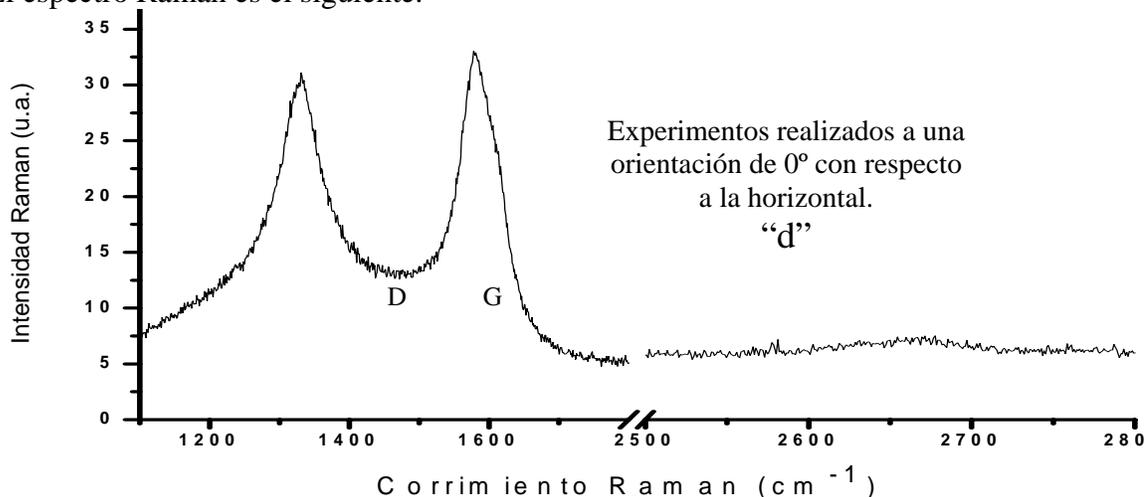


Figura No. 5.2.3-4. Espectro Raman, de la muestra obtenida a los 100ml/min., a una temperatura de 850 °C, a una orientación de 90°.

Ahora, si consideramos las micrografías de microscopía electrónica de barrido y transmisión podemos observar que los nanotubos crecieron de forma aleatoria, cosa contraria de las muestras obtenidas a una orientación de  $0^\circ$  con respecto a la horizontal, como se recordara, sección 5.2.1, figura 5.2.1-3, y nos lleva a considerar, que debido a éste crecimiento aleatorio, el espectro Raman presenta características de carbono amorfo ó poco cristalinidad.

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se utilizaron dos métodos diferentes (Evaporación de grafito por arco eléctrico continuo y por reacciones químicas fase vapor), en donde se logró producir nanoestructuras de carbono de diversos tamaños, para empezar, se consideraron los resultados de mediciones de temperaturas obtenidas en un trabajo anterior, al intentar sintetizar nanoestructuras de carbono, donde se encontró que por las características del método, en el cual se utiliza un plasma de arco eléctrico, se tiene una inestabilidad de dichas temperaturas, las cuales fluctúan de manera considerable durante todo el proceso en el que se encuentra encendido el plasma de arco. Por lo cual en este trabajo se logró diseñar y poner en marcha un sistema que permitiera mantener una mayor estabilidad de las temperaturas. En donde se diseñó y se modificó la geometría del cátodo, además de construir un sistema mecánico eléctrico, para tener un mayor control de la erosión del electrodo de grafito (ánodo), esto permitió, obtener un mayor estabilidad de las temperaturas en la segunda cámara, esto se observó, durante todo el proceso, donde los termopares no mostraron grandes fluctuaciones.

Utilizando las nuevas modificaciones del sistema por esta técnica, se realizaron pruebas sin catalizador, variando la presión, encontrándose que las muestras que se realizaron a una presión de 550, presentaron algo de formación de nanotubos de carbono, de acuerdo a las micrografías de MET: Por otro lado, las características de los espectros Raman de las bandas D, G, y D' nos indican que también hubo formación de carbono amorfo, siendo la menos cristalina, la obtenida a la presión de 400 Torr.

En segunda instancia se realizaron pruebas utilizando hierro al 5%, donde también se modificó la presión en tres diferentes, las cuales fueron a 400, 550 y 700 Torr, en estas hubo algo de formación de nanotubos de carbono a las presiones de 400 y 550 Torr de acuerdo a las micrografías de microscopía de transmisión, se observó que los espectros Raman de éstas muestras presentaban características similares en los espectros Raman, tanto en intensidades y posiciones de las bandas D, G y D', indicando que al agregar el hierro, empieza haber una mayor uniformidad en el material depositado ó formado en la cámara a pesar de haberse realizado a diferentes condiciones.

Posteriormente se realizaron pruebas agregando Zn, también al 5%, de la misma forma que en las anteriores a 400, 550 y 700 Torr de presión, bajo estas condiciones, se encontró algo de formación de nanotubos de carbono a la presión de 550 Torr, de acuerdo a las micrografías de MET, y se encontró que todas las muestras presentaban poca cristalinidad de acuerdo a la poca o nula presencia de la banda D'. Uno de los aspectos importantes en éste grupo de experimentos, es que en todas las muestras obtenidas a la presión de 550 Torr, se encontró evidencia de formación de nanotubos de carbono, indicando que el cinc podría usarse como catalizador. Esto nos estimula, a realizar en un futuro, una investigación más profunda, en la utilización de cinc como catalizador, ampliando de manera considerable el intervalo de las variables, como por el ejemplo, los porcentajes de cinc.

Por último, en la técnica por arco eléctrico se realizaron pruebas sin la protección del plasma, estas pruebas se realizaron a la presión de 550 Torr, modificando el uso o no del catalizador, se observó que en todas las pruebas realizadas, no se encontró la existencia o formación de nanotubos de carbono, tanto en las micrografías, en donde se observaron depósitos de aglomerados finos, como en los espectros Raman, que presentaron características de material poco cristalino, debido a que la banda D', fue prácticamente imperceptible a las tres condiciones.

En términos generales con la información obtenida bajo esta técnica, se logró determinar que las modificaciones hechas al sistema de arco eléctrico, se logró obtener nanotubos de carbono sin la presencia de catalizador a la presión de 550 Torr, además, también se logró obtener nanotubos de carbono utilizando cinc, comprometiéndonos, como ya se menciona, en un futuro, extender la investigación y por otro lado, en todas las pruebas realizadas por esta técnica, la temperatura máxima alcanzada al final de cada experimento, en la segunda cámara del cátodo fue en el intervalo de 500 a 600 °C, y finalmente en todos los grupos experimentales realizados en esta trabajo, por la técnica de plasma por arco, con los cambios realizados al sistema no se logró obtener grandes eficiencias, como se han logrado hasta el momento.

En el método de reacciones químicas fase vapor, se realizaron experimentos utilizando alcanfor como reactivo, debido a que es fácil de adquirir y de bajo costo, y ferroceno como catalizador en una proporción de 1/20, en donde primeramente se modificaron flujos de nitrógeno, que fueron de 50, 75, 100, 150 y 200 ml/min., y se mantuvo una temperatura de 850 °C, se logró obtener en todos los casos nanotubos de carbono, que al variar el flujo los depósitos eran afectados de manera significativa tanto en calidad y cantidad, además en los dos flujos más altos 150 y 200 ml/min se formaron en la superficie del sustrato de silicio, estructuras de diversas geometrías que estaban conformadas de nanotubos de carbono, ahora bien, las geometrías formadas al flujo de 150 ml/min, son muy similares a trabajos anteriores[54]. En el conjunto de pruebas al variar los flujos, se encontró que a los 100 ml/min, favorecía en mayor proporción el depósito de nanotubos. Con respecto, a los espectros de Raman obtenidos en este grupo experimental, se observó que las muestras están compuestas por nanotubos y carbono amorfo, muy similares a una publicación del 2007 [45]. Posteriormente al haber identificado el flujo que mejor resultados nos dio, se realizaron experimentos modificando la temperatura del reactor, estas temperaturas fueron de 700 y 950 °C, al probar con estas temperaturas se encontró que los depósitos obtenidos, tenían una cantidad inferior de depósito, comparado con lo que se obtuvo a los 850 °C, además de que prácticamente no se logró identificar la presencia de nanotubos de carbono, mediante micrografías de microscopía por transmisión, siendo las menos claras las muestras que se obtuvieron a los 900 °C, tanto en las micrografías, como en los espectros Raman, nos muestra la importancia de la temperatura para la formación de nanopartículas así como de nanotubos de carbono, concordando con otros grupos, como por ejemplo en una publicación del 2004 [54]. Finalmente, por esta técnica se realizaron experimentos modificando la orientación a 90° del sustrato con respecto a la horizontal, los resultados obtenidos demostraron que al tener los depósitos en el sustrato a 90° con respecto a la horizontal, se logran nanotubos de carbono con un crecimiento desordenado, entrelazados

unos con otros, y que al tener el sustrato a  $0^\circ$  con respecto a la horizontal, se logran nanotubos con una orientación mas definida.

Finalmente, con los resultados obtenidos, hace difícil tener una mayor claridad en el proceso de formación de nanotubos de carbono, pero, se encontraron importantes diferencias entre una técnica y otra, que se pueden explorar para un trabajo a futuro: 1) el proceso por la técnica de arco eléctrico, comienza con temperaturas medio ambiente y ésta aumenta paulatinamente hasta alcanzar, alrededor de los  $600^\circ\text{C}$ , dentro de la segunda cámara del cátodo, mientras que la de CVD, se tienen temperaturas superiores a ésta, desde su inicio, hasta al final del proceso, y por lo regular se mantiene constante, en todo momento, 2) de acuerdo al trabajo realizado anteriormente [56], en donde se realizaron mapeos de temperatura, se observó que la temperatura de los electrodos y del gas inerte, aumentan o disminuyen, al aumentar o disminuir la presión del sistema, y 3), finalmente el flujo de gas inerte, el cual, por lo regular, no es muy tomado en cuenta en los sistema de arco eléctrico, y el cual generó cambios importantes en los depósitos de nanotubos de carbono en el sistema de CVD. Esto nos enfoca, a idear en un futuro, un sistema de arco eléctrico, que contemple estas variables, para averiguar si promueven de manera positiva el crecimiento de nanotubos de carbono.

# ANEXOS

## ANEXO No. (1).

### Fechas importantes en el desarrollo del carbono

Primeras puntillas de lápices	1600's
Descubrimiento de la composición del diamante	1797
Primer electrodo de carbono para arco eléctrico	1800
El grafito es reconocido como carbono polimorfo	1855
Primer filamento de carbono	1879
El depósito de vapor químico de carbono (CVD) es patentado	1880
Producción del primer grafito moldeado (Proceso Químico Acheson)	1896
Carbono que fecha con isótopo de Carbono 14 ( $^{14}\text{C}$ )	1946
Producción industrial de grafito pyrolítico	1950's
La producción industrial de fibras de rayón a partir del carbono	1950's
Desarrollo y producción de carbono vítreo	1960's
Desarrollo de fibras de carbono basado en el proceso PAN	1960's
Desarrollo de fibras del carbono basado en el proceso PITCH	Finales 1960's
Descubrimiento de la síntesis de diamante de presión baja	1970's
Producción de diamante sintético conveniente para comercio de gemas	1985
Desarrollo del Cuasidiamante (DLC)	1980's
Descubrimiento de las moléculas de fullereno	finales 1980's
Producción de nanotubos de carbono.	1991
Producción industrial de diamante mediante CVD	1992

## ANEXO No. (2).

En el microscopio electrónico de barrido, se aceleran electrones con un campo eléctrico, de una diferencia de potencial de 100 kV, los cuales salen del cañón y son enfocados por lentes condensadoras y objetivas cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo mas pequeño posible, para tener una mejor resolución. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Cuando el haz incide sobre la muestra se producen muchas interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra, dando lugar a que reboten electrones de la superficie de la muestra, con una energía menor de los 50 kV, algunos de estos son llamados electrones secundarios con los cuales se hacen la mayoría de las imágenes y que a su vez también producen rayos X con los que se puede realizar un análisis espectrografito de la composición de la muestra, en la figura No. A2-1 se muestra un esquema de su funcionamiento.

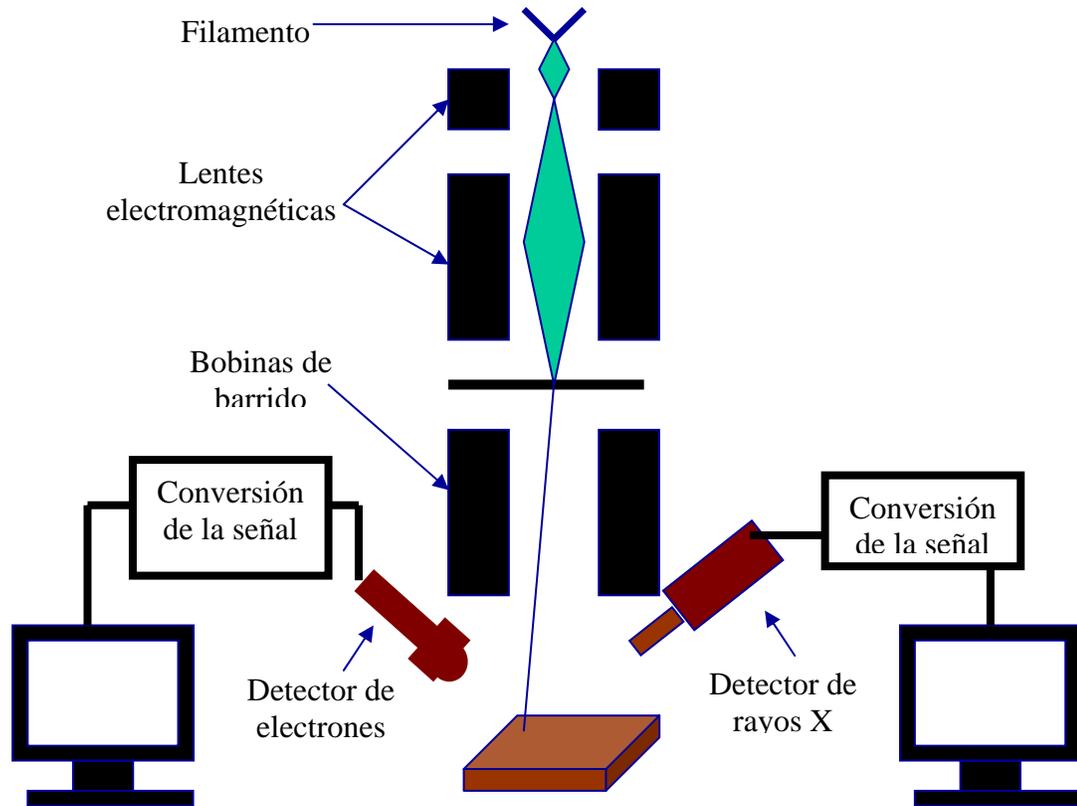


Figura No. A2-1. Esquema del microscopio electrónico de barrido.

En el caso del microscopio electrónico de transmisión se utilizan tres tipos de lentes, las lentes condensadoras, las lentes objetivo y lentes de proyección. Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. Las lentes objetivo focalizan el haz sobre la muestra y finalmente las lentes proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización. En la figura No. A2-2 se muestra un diagrama del MET.

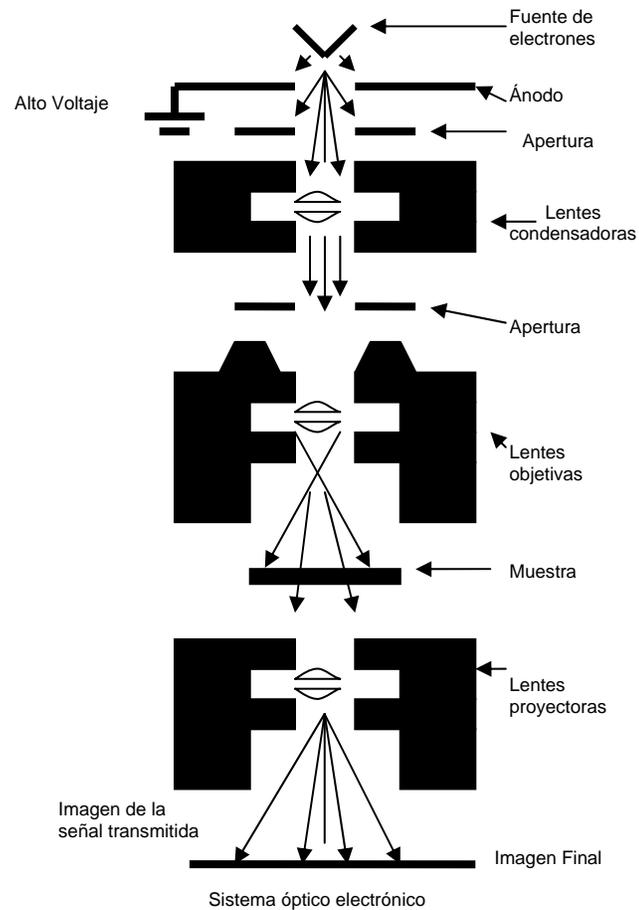


Figura No. A2-2. Esquema del microscopio electrónico de transmisión.

ANEXO No. (3).

En la figura No. A3-1, se muestra un esquema del funcionamiento de un equipo Raman, éste está compuesto por un láser que irradia a una muestra, la luz dispersada por ésta muestra es captada por un filtro, que la manda a una rejilla de difracción para después ser analizada.

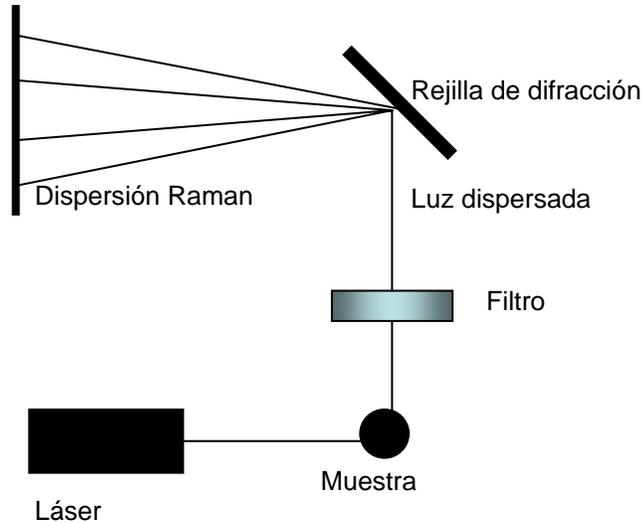


Figura (A3-1). Esquema de funcionamiento de espectroscopia de Raman.

Para este trabajo se utilizó un sistema microRaman de la marca Jobin Yvon-Horiba, modelo LABRAM HR800. Tiene acoplado un microscopio marca Olympus, modelo BX 41. Como fuente de excitación tiene un láser de He-Ne (632.8 nm) y como detector una cámara CCD equipo. En la figura No. A3-2 se muestra la foto del equipo utilizado. Las condiciones utilizadas para obtener los espectros para este trabajo fueron las siguientes:

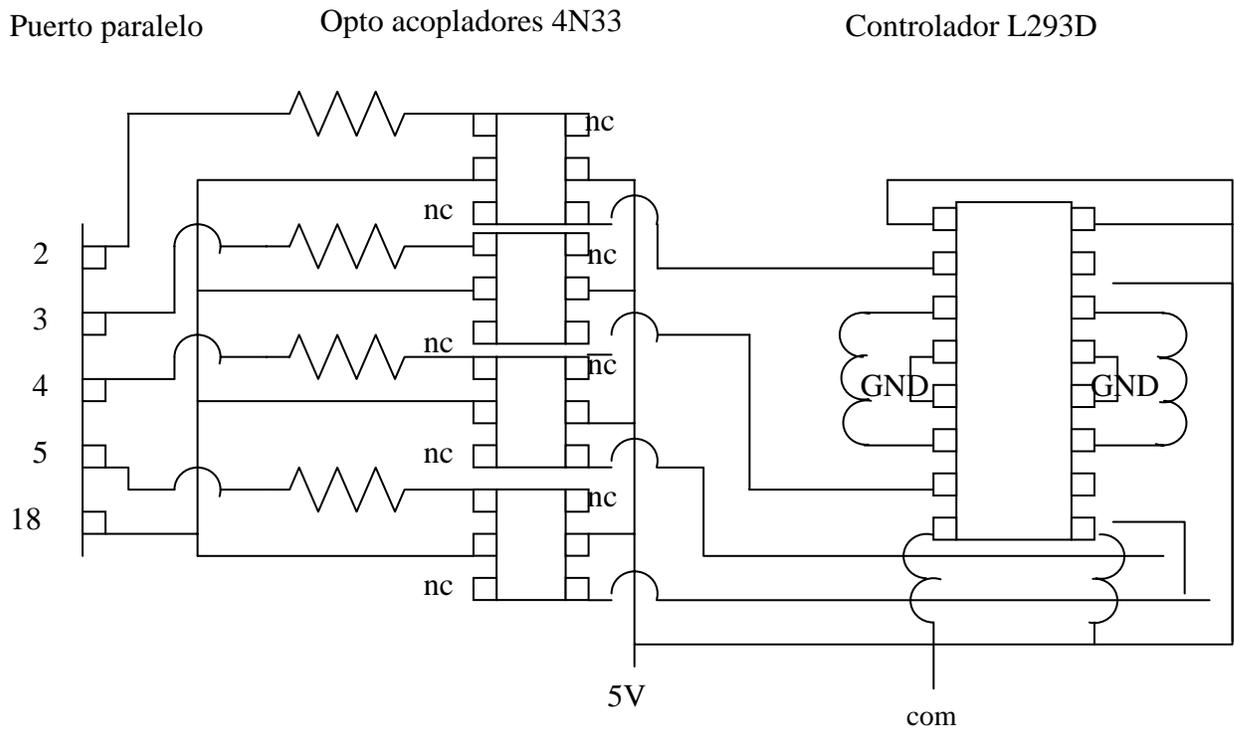
- 1.- Rejilla de 600 líneas/milímetro.
- 2.- Un objetivo de 50X.
- 3.- Se usaron 5 corridas de 60 segundos en 3 zonas diferentes.
- 4.- Un láser de 632.817nm.



Figura (A3-2). Equipo de Raman.

### Anexo No. 4

El diagrama del circuito, para controlar el motor a pasos, se muestra a continuación:



A través del puerto paralelo se envían los pulsos o señales para activar el motor de pasos, el resto lo realiza el controlador L293D, y las señales enviadas al puerto son las mostradas en la siguiente tabla.

0	0	0	1
0	0	1	0
0	1	0	0
1	0	0	0

Si se desea que el motor gire al sentido contrario las señales enviadas son las siguientes:

1	0	0	0
0	1	0	0
0	0	1	0
0	0	0	1

En el puerto paralelo se utiliza el puerto de salidas que comprenden del pin 2 al 9, para este fin solo se utilizaron los primeros cuatro que son del 2 al 5. Y se utiliza pin 18 al 25 como tierras.

#### Anexo No. 5.

En este anexo se muestran fragmentos del programa para controlar el sistema mecanico electrico.

```
#include <conio.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <dos.h>
```

```
Void main()
{
Int i,t,v; clrscr (),
```

Texto de la presentación de programa:

```
}
Getch ();
```

```
For (i=0; i<=3*269; i=i+1)
```

```
{
Clrscr();
Output (0x378,0x00);
Output (0x378,0x01);
Delay (n);
Output (0x378,0x00);
Output (0x378,0x02);
Delay (n)
Output (0x378,0x00);
Output (0x378,0x04);
```

```
Delay (n)
Outport (0x378,0x00);
Outport (0x378,0x08);
Delay (n)
Outport (0x378,0x00);
}
```

En éste fragmento se presenta la base de todo lo que conforma el programa, al principio se declaran las librerías de las variables y las que controlan la salida del puerto paralelo, posteriormente se declaran las variables con la instrucción “INT” dando a entender que estas serán enteras. Después viene la instrucción “FOR” para indicar que se continuara una secuencia hasta que ciertas condiciones se cumplan, Y por ultimo la las instrucciones OUTPORT Y DELAY, la instrucción outport es para indicar que se va a mandar una señal al puerto paralelo y enseguida que tipo de señal, la instrucción delay es para mantener el tiempo entre pulso y pulso ó señal y señal, que se envía al puerto paralelo y de esta manera controlar la velocidad del motor.

## BIBLIOGRAFÍA

1. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Ekland. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press (1996).
- 2.- Roger Taylor, World Scientific, The chemistry of Fullerenes (1995).
- 3.- Harold W. Kroto, John E. Fischer, David E. Cox, The Fullerenes. Pergamon Press (1993).
- 4.- A.S. Edelstein and RC. Cammarata, Nanomaterials: synthesis, properties, and applications. Bristol Institute of Physics (1996).
- 5.- Hans Kuzmany, Jorg Fink, Michael Mehring, Slegmar Roth, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, progress in fullerene research, Word Scientific (1994).
- 6.- Gregory Timp., Los Laboratorios de la Campanilla, Lucent Tecnologies. La Colina de Murray, Nanotechnology, Springer (1999).
- 7.- Hari Singh Nalwa, Nanostructured materials and nanotechnology, Academic Press (2002).
- 8.- Desea, Derek A El efecto de Raman: Un tratamiento unificado de la teoría de Raman que dispersa por Moleculas. Sussex del oeste, Inglaterra: Jhon Wiley e hijos (2002).
- 9.- JRH. de Lorenzo. Métodos físicos en la química de Bioinorganica: Espectroscopia y magnetismo. Sausalito, CA: 59-120 (2000).
- 10.- Raman, C.V.; Krishnan, K.S. "A New Type of Secondary Radiation" **121**, 619 (1928).
- 11.- M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, Annu. Rev. Mater. Res. **34**, 247-278 (2004).
- 12.- Skoog, Douglas A.; Holler, James F.; Nieman, Timothy A. Principios del Análisis Instrumental - 5ta edición. Philadelphia: Publicación de la universidad de Saunders., 429-443 (1998).
- 13.- Nicholas Larouche \*, Barry L. Stansfield, Carbon, **48**, 620-619 (2010).
- 14.- Eder Zavala López, Oxana Vasilievna Kharissova, Síntesis de nanotubos y fullerenos; Ingenierías, Vol. **5**, No 14. (2002).

- 15.- M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio MR. Physics Reports, **409**, 47-99 (2005)
- 16.- Nanotubos de carbono, Nuevos sensores químicos; Investigación y Ciencia, No **295**, (2001).
- 17.- Peter Vettiger, G. Cross, Gerd Binnig, otros, The "Millipede" – Nanotechnology Entering Data Storage; IEEE Transactions on Nanotechnology, vol. **1**, 39-55 (2002).
- 18.- Peter Vettiger y Gerd Binnig, Nanounidades de memoria; Investigación y Ciencia, **318**, 27 – 33 (2003).
- 19.- Philip G. Collis y Phaedon Avouris. Introducción de los nanotubos en el dominio de la electrónica; Investigación y Ciencia, No 293, febrero de 2001.
- 20.- Humberto Terrones, Instituto de física, Universidad Nacional Autónoma de México. Haces de nanotubos – Producción controlada; Investigación y Ciencia, No 266 (1998).
- 21.- Houjin Huang, Hisashi Kajiura, Shigemitsu Tsutsui, Yoshiyuki Hirano, Mitsuaki Miyakoshi, Atsuo Yamada, Masafumi Ata. Chemical Physics Letters **343**, 7-14 (2001).
- 22.- Xinluo Zhao, Sakae Inoue, Makoto Jinno, Tomoko Suzuki, Yoshinori Ando, Chemical Physics Letters **343**, 7-14 (2001).
- 23.- Hongjie Dai, Surface Science **500**, 218-241, (2002).
- 24.- J. H. Scofield, "Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV", J. Elect. Spect. and Related Phenom., **8**, 129-137 (1976).
- 25.- S. Iijima: Nature **354**, 56-58 (1991)
- 26.- Fang Wu, Erjun Kan, Hongjun Xiang, Su-Huai Wei, Myung-Hwan Whangbo, y Jinlong Yang. Applied Physics Letters, **94**, 223105.1-223105.3 (2009).
- 27.- Zhuhua Zhang<sup>1</sup> and Wanlin Guo. Applied Physics Letters **95**, 023107 (2009).
- 28.- Concepción Domingo y Gonzalo Santoro. Opt. Pura Apl. **40**, 175-186 (2007)
- 29.- R. Baker, M. Barber, P. Harris, F. Feates, and R. Waite, J. Catal. **26**, 51 (1972).
- 30.- C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson and G. A. J. Amaratunga. Journal of Applied Physics, **95**, 6387-6381 (2004).
- 31.- G. Tibbets, J. Cryst. Growth **66**, 632 (1984).
- 32.- P. Tesner, E. Robinovich, I. Rafalkes, and E. Arefieva, Carbon **8**, 435 (1972).

- 33.- A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **32**, 335 (1976).
- 34.- A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *The Royal Society*. **362**, 2311-2336 (2004).
- 35.- [www.ibm.com](http://www.ibm.com)
- 36.- M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, C. Ducati, A. Parvez, A.C. Ferrari, J. Robertson. *Diamond and Related Materials* **15**, 1029-1035 (2006).
- 37.- Weizhong Qian, Tang Liu, Fei Wei, Haiyan Yuan, *Carbon* **41**, 1851-1864 (2003)
- 38.- A.C. Ferrari and J Robertson, *Physical Review B*, **61**, 14095-14107 (2000).
- 39.- A.C. Ferrari and J. Robertson, *Physical Review B*, **64**, 075414.1-075414.12 (2001).
- 40.- Andrea Carlo Ferrari, *Diamond and Related Materials* **11**, 1053-1061 (2002).
- 41.- Miguel Jose Yacamán, Jose Reyes Gasga, *Microscopía Electrónica. Fondo de Cultura Económica* (1995).
- 42.- Andrea C. Ferrari, *Solid State Communications*, **143**, 47-57 (2007).
- 43.- A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *New Journal of Physics* **5**, 139.1-139.17 (2003).
- 44.- M. Endo, Y. A. Kim, Y. Fukai, and T. Hayashi, M. Terrones, H. Terrones M. S. Dresselhaus, **79**, 1531- 1533 (2001).
- 45.- Qian-Ming Gong, Zhi Li, Ye Wang, Bin Wu, Zhengyi Zhang, Ji Liang, *Materials Research Bulletin*, **42**, 474-481 (2007).
- 46.- <http://www.monografias.com/trabajos57/nanotecnologia-salud/nanotecnologia-salud2.shtml>
- 47.[http://1.bp.blogspot.com/\\_0QX8IeM68YQ/Sh0ITPQJYzI/AAAAAAAAACXE/zlqIHHYwZ-0/s1600-h/grafeno.gif](http://1.bp.blogspot.com/_0QX8IeM68YQ/Sh0ITPQJYzI/AAAAAAAAACXE/zlqIHHYwZ-0/s1600-h/grafeno.gif)
- 48.- Sumio Iijima, *J. Chem. Phys.* **104**, 2089-2092 (1996).
- 49.- <http://www.monografias.com/trabajos13/nanotub/nanotub.shtml>
- 50.- Robert F. Curl, **69**, 691-702 (1997).
- 51.- <http://almadeherrero.blogspot.com/2007/11/fulerenos.html>

- 52.- <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2007/03/02/mirando-en-la-estructura-de-los-nanotubos-de-carbono/>
53. Huheey, J. E., "inorganic Chemistry", 3<sup>ra</sup>. ed., Harper & Row, New York (1983).
- 54.- R. Vajtai, B.Q. Wei, P.M. Ajayan, The Royal Society, **362**, 2143-2160 (2004).
- 55.- I. Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai, and H. Shinohara, Physical Review Letters, 96, 57001.1-57001.4, (2006).
- 56.- Omar P.M., Stephen M.S., **1**, 1-82 (2005).