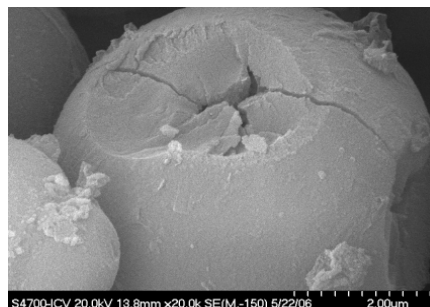
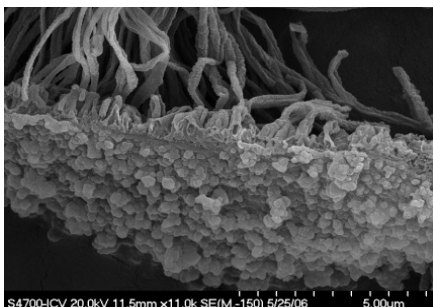
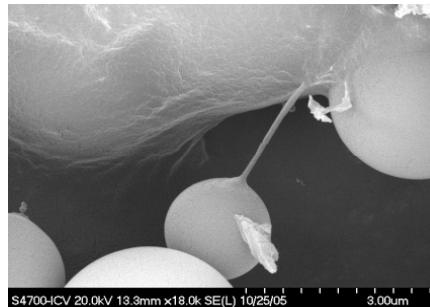
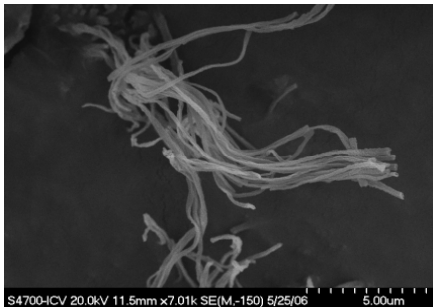


Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Química Inorgánica



**NANOMATERIALES BASADOS EN
CARBONO**



Vicente López Fernández
Madrid 2009

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Química Inorgánica



NANOMATERIALES BASADOS EN CARBONO

Memoria presentada por **Vicente López Fernández** para optar al grado de
Doctor en Química por la Universidad Autónoma de Madrid.

Tesis dirigida por el Dr. Félix Zamora Abanades

Departamento de Química Inorgánica

Universidad Autónoma de Madrid

Madrid 2009

*La perfección no se consigue cuando ya no queda nada por
añadir, sino cuando no queda nada por quitar*

Antoine de Saint Exupery

A todos vosotros, a todos mis seres queridos

Resumen

En esta memoria se recoge la mayoría del trabajo realizado durante los últimos tres años y medio en el Grupo de Nanomateriales de la UAM. El eje central de esta tesis, es la investigación de nanomateriales basados en carbono desde la ciencia química. En definitiva, la experimentación con vistas al desarrollo y aplicación de nuevos nanomateriales, trabajando en la síntesis, desarrollo y caracterización de algunas de sus propiedades físicas.

El bloque central de esta memoria está compuesto por tres capítulos, (secciones 2, 3 y 4) aquí se abordan los tres tipos distintos de nanomateriales en los que he desarrollado mi investigación. Capítulo 1 (sección 2) donde son tratados los nanotubos de carbono. Capítulo 2 (sección 3) en el cual se muestran las investigaciones llevadas a cabo para la obtención del material grafeno. Y capítulo 3 (sección 4), trabajo desarrollado acerca de los nitruros de carbono.

En cada uno de estos tres capítulos se diferencian diferentes secciones. Primero una parte introductoria donde se intenta acercar al lector al nanomaterial en cuestión. En esta sección se realiza una revisión de las propiedades físicas que justifican el interés por la investigación del material, se explican los logros obtenidos por otros grupos de investigación y se comentan las excepcionalidades concretas. La siguiente sección muestra de manera esquemática los objetivos propuestos en el inicio de la investigación, así como los siguientes retos que surgen de manera inevitable durante el desarrollo de la síntesis y la caracterización. La tercera sección es una discusión pormenorizada y detallada de los resultados cosechados. Por último en la última sección se llega a una serie de conclusiones, en la cual se debate con la intención de dejar claro al lector, hasta donde se ha podido llegar durante la investigación. Previamente a los tres capítulos centrales, hay una breve introducción general. Por último, las secciones 5, 6 y 7 están relacionadas con el aspecto puramente experimental, ahí se detallan los métodos y materiales químicos y físicos empleados, tanto para la síntesis como para la caracterización de las propiedades físicas exploradas. Por último se adjuntan los índices de figuras, tablas y abreviaturas empleadas en la escritura de esta tesis.

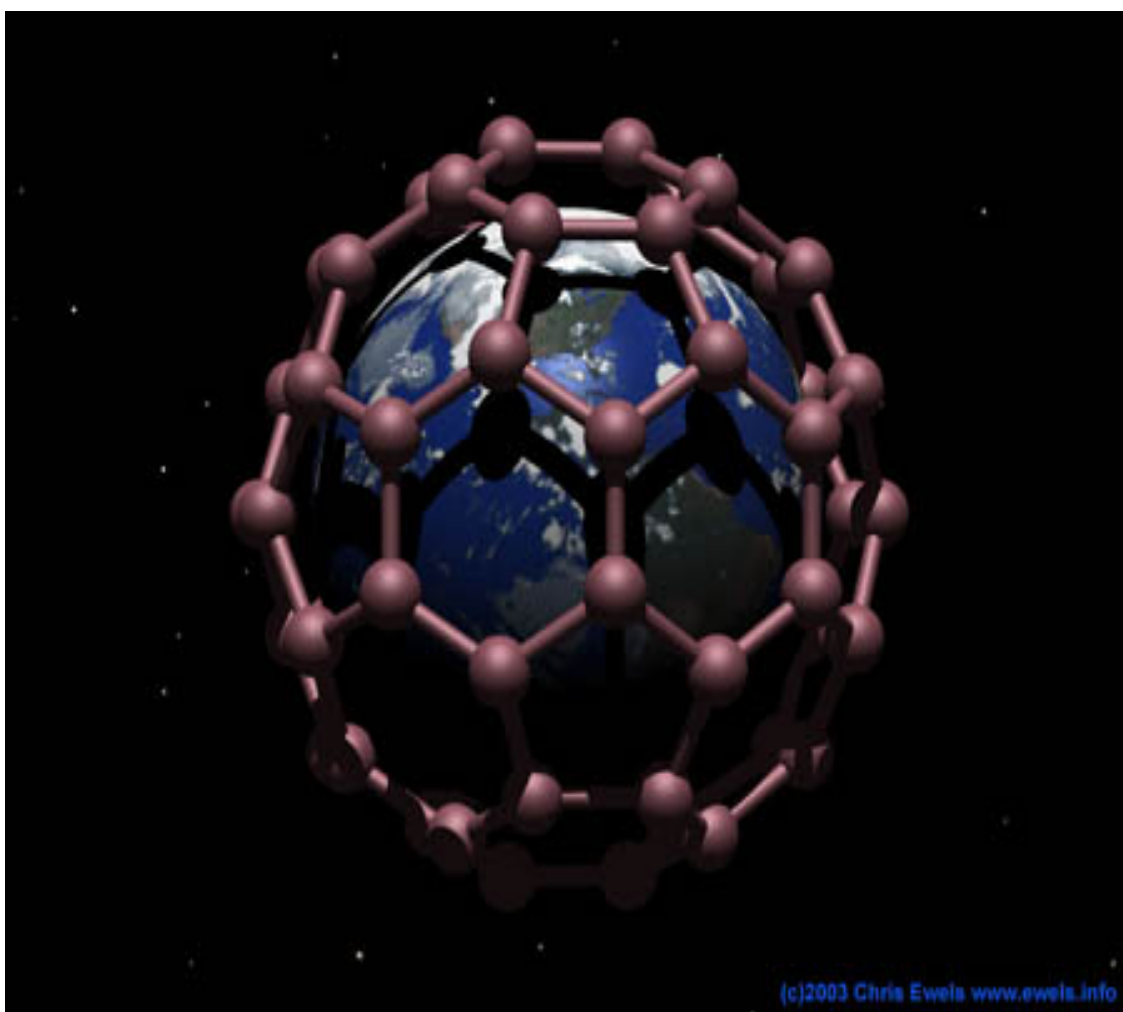
1	INTRODUCCIÓN GENERAL	21
1.1	Bibliografía introducción general.....	31
2	CAPÍTULO 1 NANOTUBOS DE CARBONO	39
2.1	INTRODUCCIÓN A LOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	39
2.1.1	Estructura de los nanotubos de carbono.....	39
2.1.2	Estructura electrónica de los SWCNTs.....	44
2.1.3	Propiedades eléctricas de los SWCNTs.....	48
2.1.4	Métodos de síntesis de los CNTs.....	52
2.1.5	Mecanismos de crecimiento en los CNTs.....	54
2.1.6	Crecimiento ordenado de nanotubos de carbono empleando moldes porosos.....	59
2.1.7	Crecimiento vertical de SWCNTs empleando fuentes de carbono no tradicionales.....	61
2.1.8	Funcionalización de SWCNTs.....	62
2.2	OBJETIVOS.....	64
2.3	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	66
2.3.1	Control de longitud y diámetro de SWCNTs en superficie sintetizados por CVD.....	66
2.3.2	Síntesis de nanotubos de carbono empleando membranas porosas de óxido de aluminio.....	72
2.3.3	Crecimiento de SWCNTs sobre diferentes tipos de superficies litografiadas.....	83
2.3.4	Crecimiento vertical de agregados de SWCNTs empleando para ello fuentes de carbono no tradicionales en CVD.....	88
2.3.5	Funcionalización Supramolecular de SWCNTs con una diada Pc-C ₆₀ fullereno.....	98
2.4	CONCLUSIONES.....	109
2.5	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1.....	111
3	CAPÍTULO 2 GRAFENO	127
3.1	INTRODUCCIÓN AL GRAFENO.....	127
3.1.1	Estructura y propiedades del grafeno.....	127
3.1.2	Métodos de fabricación de grafeno.....	130
3.2	OBJETIVOS.....	134

3.3	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	136
3.4	CONCLUSIONES.....	145
3.5	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2	146
4	CAPÍTULO 3 NITRUROS DE CARBONO.....	153
4.1	INTRODUCCIÓN A LOS NITRUROS DE CARBONO	153
4.1.1	Propiedades y aplicaciones de los nitruros de carbono	153
4.1.2	Estructura gráfica C_3N_4 (g- C_3N_4).....	156
4.1.3	Síntesis de nitruros de carbono.....	159
4.2	OBJETIVOS	173
4.3	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	175
4.3.1	Sólido de nitruro de carbono	175
4.3.2	Nanopartículas C_3N_4	185
4.4	CONCLUSIONES.....	199
4.5	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3	200
5	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	209
5.1	ANÁLISIS ELEMENTAL	209
5.2	ANÁLISIS POR TERMOGRAVIMETRÍA (ATG)	209
5.3	ANÁLISIS POR ADSORCIÓN DE GASES	210
5.4	ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (IR)	210
5.5	ESPECTROSCOPÍA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS).....	210
5.6	ESPECTROSCOPÍA RAMAN CONFOCAL.....	211
5.7	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	211
5.8	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	212
5.9	MICROSCOPÍA DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM)	212
5.10	ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	212
5.11	CÁLCULOS COMPUTACIONALES DFT	213
5.12	MEDIDAS DE TRANSPORTE.....	213
6	MATERIALES DE SÍNTESIS	217
6.1	REACTOR PARR CON CONTROL DE TEMPERATURA.....	217
6.2	REACTOR PID CON CONTROL DE TEMPERATURA Y PRESIÓN	218

6.3	SISTEMA CVD.....	219
6.4	SISTEMA ACCVD	223
6.5	TIPOS DE SUPERFICIES DONDE SE DEPOSITAN LOS CLUSTERS C_3N_4	224
6.6	BAÑO DE ULTRASONIDOS	224
6.7	ULTRACENTRIFUGADORA	225
6.8	CAMPANA DE SUBLIMACIÓN EN ALTO VACÍO	225
6.9	SISTEMA “DIP-COATING” O DEPOSICIÓN POR INMERSIÓN	226
7	MÉTODOS DE SÍNTESIS	229
7.1	MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL SÓLIDO NITRUROS DE CARBONO	229
	Sólido C_3N_4	229
	7.1.1 Sólido CN.....	229
7.2	CLUSTERS C_3N_4	230
	7.2.1 Preparación de superficies.....	230
	7.2.2 Preparación de muestras	230
7.3	CONTROL DE LONGITUD Y DIÁMETRO DE SWCNTS EN SUPERFICIE SINTETIZADOS POR CVD	231
	7.3.1 Fase de preparación del catalizador:	232
	7.3.2 Fase de crecimiento de SWCNTs en superficie:	232
7.4	SÍNTESIS DE CNTs SOBRE MEMBRANA AAO	233
	7.4.1 Preparación de la membrana AAO.....	233
	7.4.2 Crecimiento de nanotubos de carbono	235
7.5	CRECIMIENTO VERTICAL DE AGREGADOS DE SWCNTs.....	237
	7.5.1 Preparación del catalizador	237
	7.5.2 Crecimiento de SWCNTs en vertical	237
7.6	FUNCIONALIZACIÓN DE SWCNTs.....	238
	7.6.1 Crecimiento de SWCNTs en disposición horizontal.....	238
	7.6.2 Preparación de la disolución de la diada Pc- C_{60}	239
7.7	MÉTODO DE FABRICACIÓN DE LÁMINAS DE GRAFENO POR CVD.....	240
7.8	BIBLIOGRAFÍA PARTE EXPERIMENTAL.....	241
	ÍNDICE DE FIGURAS	245

ÍNDICE DE TABLAS	251
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	253
<i>Agradecimientos</i>	257
PUBLICACIONES	263

INTRODUCCIÓN GENERAL



1 INTRODUCCIÓN GENERAL

NANOTECNOLOGÍA

El diseño, caracterización y aplicación de sistemas controlados por la manipulación humana de tamaño y forma en la escala nanométrica, es lo que produce estructuras y dispositivos con al menos una propiedad nueva y/o superior.^[www.nanowerk.com] Esta podría ser una definición válida de nanotecnología, pero que coexiste con miles de definiciones en un campo de interés al que se dedican un nutrido grupo de investigadores en todo el mundo. Porque si algo caracteriza a la nanotecnología, es su carácter multidisciplinar, englobando la física, química, ciencia de los materiales, biología, medicina e ingeniería. Quizás uno de los aspectos más interesantes de la materia a escala nanométrica son las propiedades que esta puede presentar precisamente como consecuencia de su pequeño tamaño. Pero ¿por qué las propiedades de los materiales pueden ser distintas al estar en la escala nanométrica? Por dos razones principales:

La primera, los nanomateriales tienen relativamente una mayor área superficial cuando lo comparamos con el mismo material en escala macrométrica. Esto hace, que el material químicamente sea más reactivo y al final esto afectará a sus propiedades.

La segunda, los efectos cuánticos, pueden llegar a dominar el comportamiento de la materia en la nanoescala, afectando a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. El incremento del área superficial y de los efectos cuánticos pueden producir cambios significativos en las propiedades tales como reactividad, dureza y conductividad eléctrica. Al decrecer el tamaño, una gran proporción de átomos se encuentran en la superficie si lo comparamos con aquellos que están menos accesibles.

Los nanomateriales pueden presentar distinta dimensionalidad: cero dimensionales (ejemplo nanopartículas metálicas crecidas en dendrímeros),^[Amama 2006] unidimensionales (ejemplo nanohilos de nitruros de galio)^[Zhong 2003] y tridimensionales (ejemplo sílice con

porosidad ordenada en forma cúbica)^[Kim 2006]. Existen dos aproximaciones para su preparación: métodos descendentes y los ascendentes.

Por un lado, lo que se denomina métodos descendentes (“top-down”), producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Un ejemplo es la utilización de los procesos denominadas “soft lithography” empleando un patrón de elastómero (poli-dimetilsiloxano) como máscara/molde.^[Kim 1995] Con ello se obtienen patrones de alta calidad con estructuras de dimensiones laterales entre 5 y 500 nm.

Por otro lado, están los métodos ascendentes (“bottom-up”) en los cuales la organización de la estructura se consigue con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, gracias al autoensamblaje de dichos bloques para formar estructuras más complejas. Otra manera de aproximarse al “bottom-up”, es empleando herramientas que nos permitan mover átomos o moléculas individualmente. Y es que, aunque este ensamblaje posicional nos ofrece un gran control sobre la construcción de estas estructuras, actualmente es muy laborioso y aún no es útil para aplicaciones industriales.

El desarrollo de técnicas que permitan el estudio de la morfología y las propiedades de los materiales a esta escala es una importante limitación y es hoy en día objeto de trabajo. El descubrimiento, hace 25 años, de la microscopía de efecto túnel (STM),^[Binnig 1982] seguido 4 años más tarde con la microscopía de fuerzas atómicas (AFM)^[Binnig 1986] ha sido el detonante de numerosas investigaciones en este campo.

En la actualidad la nanociencia avanza en la búsqueda de nuevos materiales y el estudio de sus propiedades con la idea de mejorar y descubrir nuevas aplicaciones, así como construir dispositivos del menor tamaño posible.

NANOMATERIALES BASADOS EN CARBONO

Desde el descubrimiento en 1951 del primer transistor, el silicio ha demostrado ser el elemento químico dominante en la industria de la electrónica, con un progreso inexorable siguiendo las predicciones proféticas de Gordon Moore,^[Moore 1965] cofundador de la empresa Intel. En la actualidad, este crecimiento está próximo a los límites físicos, en lo que a la tecnología de silicio se refiere. Dadas las necesidades de miniaturización a las que se enfrenta

la industria electrónica, es necesario el desarrollo de nuevos materiales que permitan crear dispositivos basados en la organización adecuada de moléculas.

Un buen candidato para ello es el carbono, el cual presenta una amplia variedad de formas alotrópicas con interesantes propiedades físicas y químicas. Aunque las propiedades del diamante y grafito se han investigado ampliamente, son las otras formas alotrópicas (fullereno, grafeno y nanotubos de carbono) las que tienen actualmente un mayor interés. Los materiales, “clusters” y moléculas basadas en carbono presentan propiedades únicas. Una distinción importante relaciona las múltiples posibles configuraciones de los estados electrónicos de un átomo de carbono con el tipo de enlace que pone en juego con sus vecinos más próximos. Dado que la diferencia energética entre los niveles 2p y 2s es pequeña, las funciones de onda electrónicas para los cuatro electrones de valencia pueden mezclarse unas con otras produciéndose cambios en la ocupación de los orbitales atómicos 2s y los tres 2p, aumentando así la energía de enlace del carbono con los átomos vecinos. Los cuatro electrones dan lugar a formas de enlace utilizando para ello distintas hibridaciones sp^n con $n=1,2,3$.^{[Dresselhaus 1988],[Kelly 1981]} Así, tres posibles hibridaciones ocurren en el carbono: sp , sp^2 y sp^3 , mientras que otros elementos del grupo 14 tales como el silicio y el germanio enlazan mayoritariamente con hibridación sp^3 . Esta riqueza de enlace, proviene de la ausencia, con la excepción del orbital 1s, de orbitales atómicos internos cercanos. La variedad de estados de enlace origina una amplia variedad estructural. Así, con los enlaces híbridos sp se consigue estructuras tipo cadena, con los sp^2 estructuras planas y con los sp^3 estructuras tetraédricas. Todo ello conlleva una variedad de formas alotrópicas, que se suman a los ya conocidos diamante y grafito.

El descubrimiento de los fullerenos en 1985 por Kroto *et al.*,^[Kroto 1985] de los nanotubos de carbono descubiertos en 1991 por Iijima^[Iijima 1991] y del grafeno en 2004 por Geim y Novoselov^[Novoselov 2004] ha sido origen de numerosas investigaciones. Esto se debe en gran medida a que las inusuales propiedades asociadas a cada uno de estos nanomateriales, han creado numerosas expectativas en cuanto a sus posibles aplicaciones.

Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono, presentan estructuras que se pueden construir a partir de una lámina de grafeno. La lámina de grafeno se define como una única lámina (bidimensional) de grafito (tridimensional), de tamaño finito, con multitud de

átomos de carbono que presentan enlaces con altos estados energéticos. Por todo ello es el material de partida ideal para originar estas estructuras (fullerenos y nanotubos de carbono). La energía total de un pequeño número de átomos de carbono que forman una lámina de grafeno, es reducida enlazándose incluso a expensas de un incremento en la energía de tensión para la formación de estructuras cerradas (figura I.1). Ya que desde un punto de vista energético, aún con esa tensión generada por la curvatura de la lámina de grafeno, se favorece la estabilidad energética del sistema.

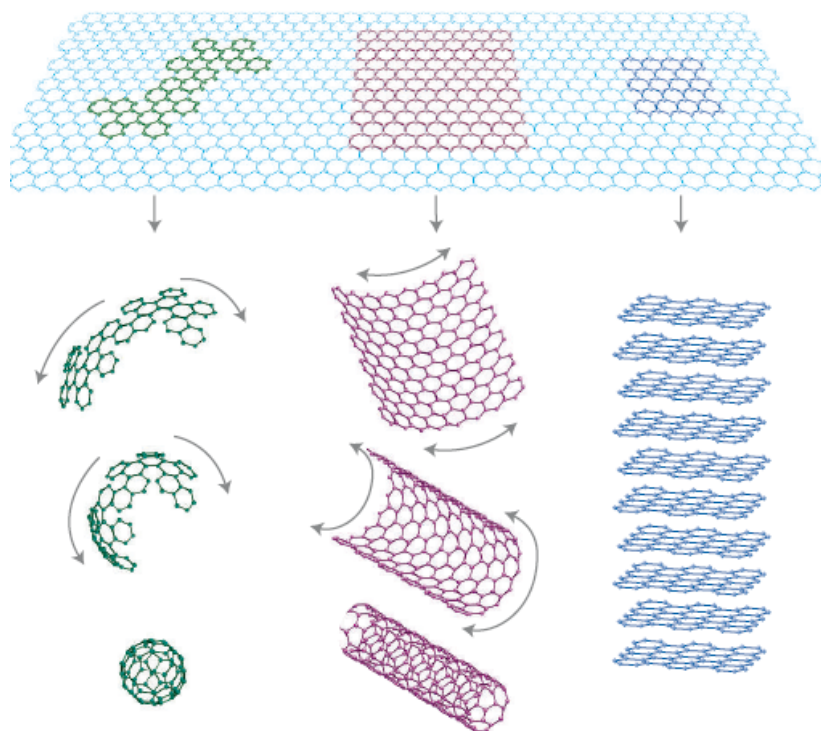


Figura I.1. El grafeno, la base de todas las formas gráficas encontradas desde 1985. Puede envolverse en 0 D formando los fullerenos, enrollarse en 1 D generando los nanotubos de carbono o apilarse en 3 D conformando el grafito.^[Geim 2007]

EL GRAFENO

Tanto el grafeno como el grafito, presentan estructuras formadas únicamente por átomos de carbono y presentan en ambos casos una hibridación sp^2 Figura I.2 (a). El grafito, figura I.2 (b), es un material comúnmente empleado en los lápices, figura I.2 (c). Está formado por apilamiento de láminas de grafeno separadas unas de otras por una distancia de 0.34 nm, y todas ellas unidas por interacción tipo van der Waals, figura I.2 (b).^[Kelly 1981] La débil interacción entre láminas, permite que éstas se deslicen entre sí fácilmente. Con esto se consigue por ejemplo, que los lapiceros tengan la capacidad de estampar en el papel láminas exfoliadas con una altura atribuible a miles o cientos de láminas apiladas de grafeno.

Hace más de 70 años, Landau argumentaba que cristales bidimensionales eran inestables termodinámicamente y no podían existir.^[Landau 1937] Esta teoría apuntaba a una contribución divergente de las fluctuaciones térmicas en cristales de baja dimensionalidad, lo que llevaría a desplazamientos de átomos que llegaban a ser comparables a los desplazamientos interatómicos.^[Landau 1980] En parte por este motivo, las monoláminas atómicas han estado bajo nuestro desconocimiento durante muchos años, y han formado parte siempre de estructuras tridimensionales. Este escenario ha cambiado desde que en el año 2004, se descubrió el grafeno (figura I.2 (d))^[Novoselov 2004] y otros cristales bidimensionales suspendidos (por ejemplo láminas de nitruro de boro^[Novoselov 2005]). Estos cristales podían ser obtenidos sobre sustratos no cristalinos^[Novoselov 2005], desde suspensiones líquidas^[Novoselov 2004] y como membranas suspendidas.^[Meyer 2007] Cabe destacar en el caso del grafeno, los estudios realizados respecto a sus propiedades electrónicas, en concreto a su elevada movilidad de cargas sin dispersión incluso a miles de distancias interatómicas.^[Zhang 2005]

Las remarcables propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono, son una consecuencia directa de la peculiar estructura de bandas del grafeno, siendo un semiconductor con un ancho de banda prohibida cero en donde las bandas de valencia y conducción contactan solo en ciertos puntos. Estos puntos especiales donde la banda de conducción y valencia están degeneradas, se denominan puntos K. Estos puntos K, son las esquinas de la primera zona de Brioullin,^[Wallace 1947] pero es importante decir que solo dos de los seis puntos K pertenecen a la primera zona de Brioullin.

Teóricamente, la existencia de estas láminas bidimensionales se puede explicar, en base a que estos cristales son estados metaestables, ya que se extraen desde materiales tridimensionales, su pequeño tamaño (entre 100 y 250 μm^2) y sus fuertes interacciones atómicas, aseguran que las fluctuaciones térmicas no pueden producir dislocaciones u otros defectos cristalinos incluso a temperaturas elevadas.^[Mermin 1968]

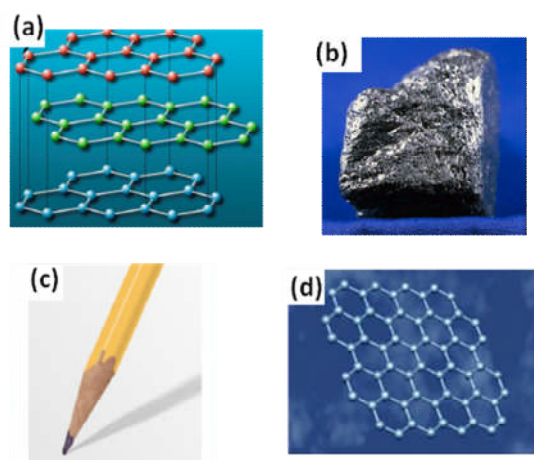


Figura 1.2. (a) Láminas de grafeno apiladas formando la estructura grafito. (b) Grafito en su forma natural. (c) Imagen de un lapicero común (d) Representación de una lámina individual de grafeno.

El grafeno, descubierto en el año 2004 por Geim y Novoselov^[Novoselov 2004] en la Universidad de Manchester, se ha convertido rápidamente en objetivo de investigación en el campo de la ciencia de los materiales y la física de la materia condensada. Este material exhibe excepcionales propiedades cristalinas y eléctricas y a pesar de su corta historia, ha revelado una multitud de nuevas aplicaciones físicas y de aplicación directa. Conceptualmente, el grafeno representa una nueva clase de material con un espesor monoatómico y una estructura hexagonal, pero todo ello en una única lámina compuesta sólo por átomos de carbono, ofreciendo un nuevo descubrimiento a la física de la baja dimensionalidad.

NANOTUBOS DE CARBONO

Aunque Iijima es considerado como el descubridor de los nanotubos de carbono^[Iijima 1991] (denominados en inglés CNTs), estas estructuras probablemente fueron observadas 30 años antes por Bacon en el Union Carbide.^[Bacon 1960] Bacon comenzó en 1956 a investigar las propiedades de fibras de carbono generadas en arcos de descarga. Estudiaba la descomposición de grafito bajo altas presiones y temperaturas, y probablemente encontró ya nanotubos de carbono en sus muestras. En su artículo,^[Bacon 1960] ya presentaba la observación de lo que denominaba “whiskers” de carbono, en imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), proponiendo una estructura con helicidad y morfología tubular. Los nanotubos fueron observados en imagen directamente por Endo, en 1970, utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) cuando exploraba la producción de fibras de carbono por pirólisis de benceno y ferroceno a 1000° C.^[Oberlin 1976] Observó fibras huecas con una partícula catalítica al final de la fibra. Más tarde, él mismo descubrió, que era óxido de hierro. El óxido de hierro es bien conocido como catalizador en la producción moderna de nanotubos de carbono.

En 1977 durante la conferencia de Kaya, una provocativa pregunta realizada por Kubo y dirigida a Endo en la que se discutía el tamaño mínimo de una fibra de carbono,^[Kubo 1977] provocó identificar las fibras de carbono con diámetro pequeño como nanotubos de carbono. Desde aquel momento se acuñó la terminología “nanotubo de carbono” para referirse a aquellos filamentos de carbono sintetizados en la década de los 70 y 80, que más tarde se propondría teóricamente a principios de los 90 por Smalley^[Smalley 1990] observándose experimentalmente por Iijima a principios de la década de los 90.^{[Iijima 1991],[Iijima 1993]}

Aunque los nanotubos de carbono fueron observados décadas atrás, no fue hasta el descubrimiento del C₆₀^[Kroto 1985] y los estudios teóricos de otros posibles fullerenos, cuando la comunidad científica tomó en seria consideración a los nanotubos de carbono. Desde el trabajo pionero en el descubrimiento del fullereno que supuso la concesión del premio Nobel en 1995,^[Kroto 1985] el campo de investigación en nanotubos de carbono se ha desarrollado como

un área única dentro de la nanotecnología. Sólo nueve artículos se publicaron conteniendo las palabras “nanotubos de carbono” en 1992, mientras que en el año 2004 se publicaron cerca de 5000 conteniendo las mismas palabras.^[ISIweb] Este creciente interés en esta nueva forma alotrópica del carbono, proviene de las propiedades únicas y de las potenciales aplicaciones que serán descritas en el capítulo 1.

NITRUROS DE CARBONO

El descubrimiento de los nitruros de carbono está íntimamente relacionado con el estudio de la síntesis y aplicabilidad de los nitruros de silicio y, en concreto, del nitruro de silicio de alta densidad, tipo Si_3N_4 . No hay que olvidar que el Si_3N_4 ha sido dentro de los materiales binarios, de los nitruros formados por combinación con elementos del grupo 14, uno de los compuestos más estudiados y con una mayor aplicación, como por ejemplo para fabricación de herramientas cortantes. Dada las excepcionales propiedades de los nitruros de silicio, muchos investigadores han abordado la obtención de nitruros de carbono con la idea de mejorar las propiedades mecánicas, al aumentar el carácter covalente del compuesto.

Por todo ello, basándose en las propiedades físicas del diamante y entendiendo que los sólidos covalentes con enlaces C-N podrían presentar propiedades mecánicas similares a éste, Liu y Cohen^[Liu 1989] realizaron los primeros estudios teóricos en nitruros de carbono tipo C_3N_4 utilizando cálculos de pseudopotenciales y la estructural tipo blenda. Los cálculos sugerían que un sólido covalente como el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, podría presentar una compresibilidad comparable al diamante. En concreto, estas predicciones teóricas sugerían propiedades mecánicas espectaculares, comparables o incluso superiores a las del diamante, para la forma saturada de hibridación sp^3 del C_3N_4 (tabla I.1).

	d (Å)	B (GPa)	H (Kg/mm ²)
Diamante	1.54	443	8820
c-BN	1.58	367	4800
β-Si₃N₄	1.74	270	3470
β-C₃N₄ (valores teóricos)	1.47	427	7300

Tabla I.1. Distancias interatómicas, módulo B y dureza H , de diferentes materiales compuestos de elementos ligeros de la tabla periódica.^[Sung 1996]

La síntesis de los nitruros de carbono se ha llevado a cabo siguiendo distintos métodos, que van desde la deposición física desde la fase vapor (PVD),^[Khabashesku 2000] deposición química desde la fase vapor (CVD),^[Nath 2000] a procesos de síntesis solvotermal en condiciones de presión y temperatura suaves.^{[C.B. Cao 2004], [Guo 2004], [Xiong 2005], [Zimmerman 2001], [Guo 2005], [Li 2006]} Es importante remarcar lo extremadamente difícil que resulta sintetizar nitruros de carbono con alto contenido en nitrógeno.^[Badding 1996]

Pese al alto interés en la preparación de materiales tipo β -C₃N₄ y los numerosos intentos experimentales basados en técnicas de deposición química y física de láminas delgadas,^[Wang 1999] hasta la fecha los resultados logrados han originado en su mayoría materiales laminares predominantemente amorfos y con un contenido en nitrógeno menor del esperado.^[Niu 1993] A excepción de la fase g -C₃N₄, energéticamente la más favorable, los estudios teóricos indican que el resto de fases (α -C₃N₄, β -C₃N₄, cúbica-C₃N₄, y pseudo cúbica C₃N₄) son metaestables. Este hecho, junto con su baja estabilidad termodinámica con respecto al carbono grafito y dinitrógeno, apoyada en los altos valores de sus entalpías de formación, son los más serios obstáculos para llegar a la preparación de materiales ultraduros basados en estructuras densas C₃N₄.^[Badding 1996]

De forma análoga a la estructura del grafito que puede originar nanoestructuras cerradas (nanotubos y fullerenos), las estructuras de los nitruros de carbono laminares C_3N_4 y CN pueden cerrarse para originar morfologías semejantes a las del carbono.^{[Teter 1996],[Ortega 1995],[Miyamoto 1997], [Badding 1996]} Los primeros estudios teóricos, de estructuras gráficas cerradas de nitruros de carbono se llevaron a cabo en 1997.^[Miyamoto 1997] Tras los datos publicados por Liu y Cohen^[Liu 1989] y el descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima,^[Iijima 1991] se realizan las primeras síntesis encaminadas a obtener nanotubos de nitruros de carbono con estructura cerrada. Esto se logró por pirólisis de piridina sobre polvo de cobalto en atmósfera de argón.^[Sen 1998]

Recientemente, se han desarrollado nuevas rutas basadas en síntesis solvotermales encaminadas a la preparación de estructuras cerradas con enlaces C-N. En relación a la obtención de morfologías tubulares, se han empleado catalizadores metálicos que actúan como puntos de nucleación^[Cao 2004] si bien la presencia de estas partículas catalíticas no es estrictamente necesaria.^[Guo 2004] Se han sintetizado agrupaciones de nanotubos de nitruros de carbono a partir de estructuras mesoporosas por autoensamblaje en ruta solvotermal.^[Hu 2003] También se han obtenido nitruros de carbono con morfologías esféricas llegando a tener diámetros mínimos de hasta 20 nm empleando matrices mesoporosas como la sílice^[Zimmerman 2001]. Poco a poco, se han ido desarrollando nuevos métodos de síntesis buscando alcanzar un mayor contenido en nitrógeno en estas estructuras cerradas (nanotubos, nanoesferas...), aunque todavía son muy escasos los materiales preparados con este tipo de estructuras.

Por todo ello, el objetivo principal durante esta tesis, ha sido la síntesis y caracterización de nanomateriales basados en carbono, así como el diseño de una instrumentación adecuada para lograr estos objetivos y que nos permitiera llegar más lejos y más rápido, con una clara vocación de aplicabilidad, intentando en todo momento que estos resultados fueran más allá de la curiosidad intrínseca a un laboratorio de nanoquímica, desembocando en las posibles aplicaciones que hemos tenido siempre en mente. Usos, que en un futuro no muy lejano, se verán plasmados en su comercialización.

1.1 Bibliografía introducción general

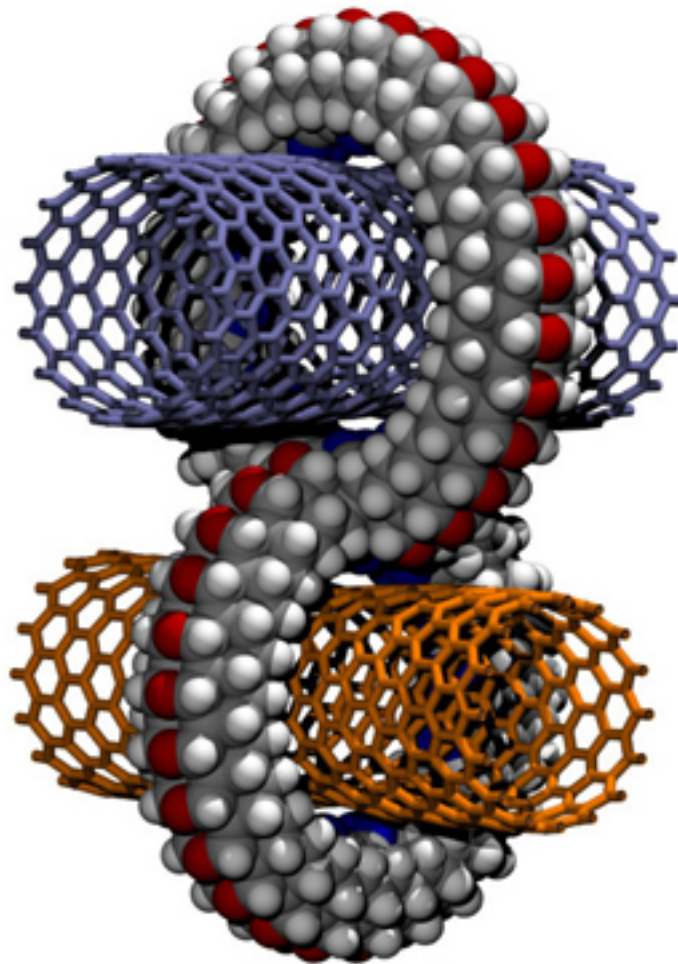
- [Amama 2006] P. Amama, M. Maschman, T. Fisher, T. Sands, *J. Phys. Chem. B* 110 (22), 10636, (2006).
- [Bacon 1960] R. Bacon, *J. Appl. Phys.* 31, 283, (1960).
- [Badding 1996] J.V. Badding, D.C. Nesting, *Chem. Mater.* 8, 535, (1996).
- [Binnig 1983] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50, 120, (1983).
- [Binnig 1986] G. Binnig, C. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930, (1986).
- [Cao 2004] C.B. Cao, F.L. Huang, C.T. Cao, J. Li, H. Zhu, *Chem. Mater.* 16, 5213, (2004).
- [Dresselhaus 1988] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihra, I.L. Spain, H.A. Goldberg, *Graphite fibers and filaments Vol. 5* Springer, Berlin, Heidelberg, (1988).
- [Geim 2007] A. Geim, K. Novoselov, *Nat. Mater.* 6(3), 183, (2007).
- [Guo 2004] Q.X Guo, Y. Xie, X.J Wang, S.Y Zhang, T. Hou, S.C Lv, *Chem. Commun.* 26, (2004).
- [Guo 2005] Q.X Guo, Q. Yang, C.Q Yi, L. Zhu, Y Xie, *Carbon* 43, 1386, (2005).
- [Hu 2003] G. Hu, M. Cheng, D. Ma, X. Bao, *Chem. Mater.* 15(7), 1470, (2003).
- [Iijima 1991] S. Iijima, *Nature* 354, 56, (1991).
- [Iijima 1993] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363, 603, (1993).
- [Kelly 1981] B.T. Kelly, *Physics of Graphite*. Applied Science, London (1981).
- [Khabashesku 2000] V.N. Khabashesku, J.L. Zimmerman, J.L Margrave, *Chem.*

- Mater. 12, 3264, (2000).
- [Kim 1995] E. Kim, Y. Xia, G. Whitesides, Nature 376, 581, (1995).
- [Kim 2006] N. Kim, K. Kim, Nanotech. 17, 3054, (2006).
- [Kroto 1985] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318, 162, (1985).
- [Kubo 1977] R. Kubo (comunicación privada a M. Endo, conferencia de Kaya) (1977).
- [Landau 1937] L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion 11, 26, (1937).
- [Landau 1980] L. Landau, E. Lifshitz, Statistical Physics, Part I, Pergamon, Oxford, (1980).
- [Li 2006] H. Li, C.B Cao, H.W Hao, H.L Qiu, Y.J Xu, H.S Zhu, Diam. Relat. Mater. 15, 1593, (2006).
- [Liu 1989] A.Y Liu, M. L Cohen, Science 245, 841, (1989).
- [Mermin 1968] N. Mermin, Phys. Rev. 176, 250, (1968).
- [Meyer 2007] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, Nature 446, 60, (2007).
- [Miyamoto 1995] Y Miyamoto, M.L. Cohen, S.G. Louie, Solid State Comm. 102(8), 605, (1997).
- [Moore 1965] G. Moore, Electronics 38 (8), 114, (1965).
- [Nath 2000] M. Nath, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, C.P. Vinod, C.N.R Rao, Chem. Phys. Lett. 322, 333, (2000).
- [Niu 1993] C. Niu, Y.Z. Lu, C.M. Lieber, Science 261, 334, (1993).
- [Novoselov 2004] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science 306, 666, (2004).
- [Novoselov 2005] K.S. Novoselov et al, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102, 10451, (2005).
- [Oberlin 1976] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Carbon 14, 133 (1976).
- [Ortega 1995] J. Ortega, O.F. Sankey, Phys. Rev. B 51, 2624, (1995).

- [Peirls 1934] R.E. Peierls, *Helv. Phys. Acta* 7, 81, (1934).
- [Sen 1998] R. Sen, B.C Satishkumar, A. Govindaraj, K.R Harikumar, G. Raina, J.P Zhang, A.K Cheetham, C.N. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 287, 671, (1998).
- [Smalley 1990] R. Smalley, National Institute of Standards and Technology Diciembre, 6-7 (1990).
- [Sung 1996] C.M. Sung, M. Sung, *Mater. Chem. Phys.* 1, 43, (1996).
- [Teter 1996] D.M. Teter R.J. Hemley, *Science* 271, 53, (1996).
- [Wang 1999] En Wang, *Adv. Materials* 11(13), 1129, (1999).
- [Wallace 1947] P.R. Wallace, *Phys. Rev.* 71(9), 622, (1947).
- [Xiong 2005] Y.J Xiong, Z.Q Li, Q.X Guo, Y Xie, *Inorg. Chem.* 44, 6506, (2005).
- [Zhang 2005] Y. Zhang, J. Tan, H. Stormer, P. Kim, *Nature* 438, 201, (2005).
- [Zhong 2002] Z. Zhong, F. Qian, D. Wang, C. Lieber, *Nano Lett.* 3(3), 343, (2002).
- [Zimmerman 2001] J.L. Zimmerman, R. Williams, V.N Khabashesku, J.L Margrave, *Nano Lett.* 1, 731, (2001).

CAPÍTULO 1

NANOTUBOS DE CARBONO



2 CAPÍTULO 1 NANOTUBOS DE CARBONO

2.1 INTRODUCCIÓN A LOS NANOTUBOS DE CARBONO

2.1.1 Estructura de los nanotubos de carbono

Existen dos tipos de nanotubos de carbono. Por un lado están los denominados nanotubos de pared múltiple (en inglés MWCNTs), descubiertos por Iijima en 1991,^[Iijima 1991] y por otro lado están los nanotubos de pared única (en inglés SWCNTs) observados también por Iijima en 1993 por (HRTEM).

Los estudios realizados tras el descubrimiento de los CNTs pusieron de manifiesto el potencial de este material por sus propiedades mecánicas,^[Calvert 1999] eléctricas^[Collins 1997] y químicas,^[Dresselhaus 2001] así como sus potenciales aplicaciones como emisores de campo,^[Talapatra 2006] el desarrollo de nuevos composites y recubrimientos conductores,^[Li 2007] en almacenamiento de gases,^[Futaba 2006] materiales con propiedades térmicas^[Saito 1998] y soportes catalíticos^[Lordi 2001].

La estructura del nanotubo de carbono se puede entender fácilmente teniendo en cuenta la lámina de grafeno. En el grafeno, los átomos de carbono presentan todos hibridación sp^2 y se sitúan en una disposición hexagonal, adquiriendo una estructura laminar. La estructura de los nanotubos de pared única, puede explicarse de una manera sencilla como cilindros formados a partir de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma como muestra la figura 2.1. Es el ángulo con el que queda enrollada la lámina de grafeno, lo que define las propiedades eléctricas y mecánicas del nanotubo.^[Saito 1998] Si nos fijamos en los nanotubos de pared múltiple, su estructura se puede entender como cilindros concéntricos de varias láminas de grafeno.

Un nanotubo de carbono puede definirse por tres parámetros distintos: diámetro, quiralidad y número de paredes. Los SWCNTs son los que despiertan un mayor interés científico, por sus extraordinarias propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, químicas y biomédicas, entre otras.

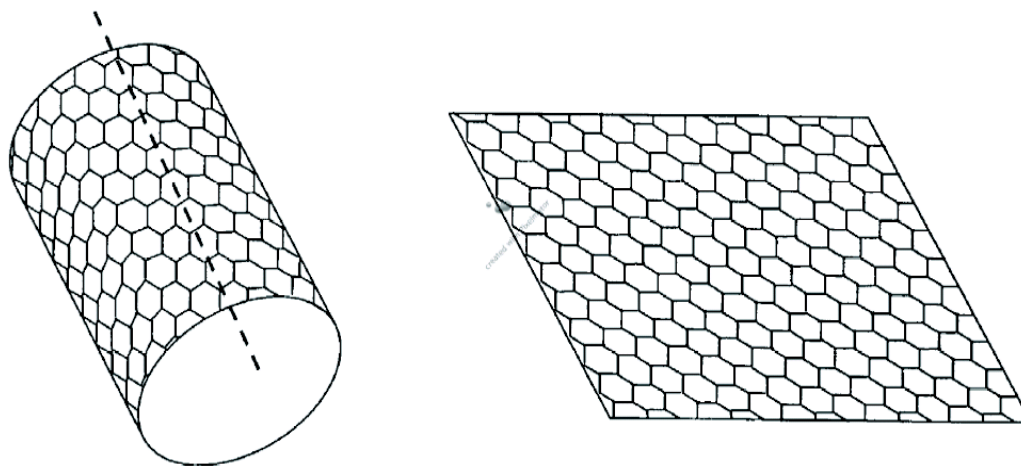


Figura 2.1 Enrollamiento virtual de una lámina de grafeno para generar un nanotubo de carbono de pared única.

La circunferencia de cualquier nanotubo de carbono se puede expresar en términos de lo que se denomina vector quiral^[Dresselhaus 1992]

$$C_h = na_1 + na_2 \quad (2.1)$$

Este vector, conecta dos posiciones equivalentes en una lámina de grafeno imaginaria, denotando la posición relativa de un par de átomos en la lámina de grafeno, (figura 2.2). Usando los índices (n, m) y los vectores de la base hexagonal a_1 y a_2 se define el ángulo quiral (θ), ángulo formado entre el vector quiral y la dirección zigzag ($\theta=0$). Se pueden generar tres tipos distintos de nanotubos por el enrollamiento de la lámina de grafeno, como muestra la figura 2.3. Los nanotubos aquirales que son, los zig-zag ($m=0, n>0$) y los “armchair” ($n=m$), corresponden respectivamente a los ángulos de $\theta=0$ y 30° ; y los nanotubos quirales ($0 < m, 0 < n$) corresponden a ángulos entre 0 y 30° . ^{[Dresselhaus 1992], [Mintmire 1992], [Hamada 1992]} El vector quiral

es perpendicular al eje del nanotubo y tiene un módulo $|C_h|$ igual a la circunferencia del tubo L . Y se puede calcular desde la siguiente ecuación:

$$L = C_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.2)$$

Donde $a = |a_1| = |a_2| = 1.42x\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$. Desde aquí se puede calcular el diámetro del nanotubo, d_t :

$$d_t = \frac{L}{\pi} \quad (2.3)$$

Y si lo queremos expresar en términos de los índices n y m :

$$d_t = \sqrt{\frac{3a_{c-c}}{\pi}} \times \sqrt{n^2 + nm + m^2} = \frac{C_h}{\pi} \quad (2.4)$$

Donde $a_{c-c} = 1.41 \text{ \AA}$ y se refiere a la distancia de enlace C-C dentro de una lámina hexagonal. Es entonces cuando se puede expresar el ángulo quiral en función de los índices n y m como:

$$\theta = \tan^{-1} \sqrt{\frac{3n}{2m+n}} \quad (2.5)$$

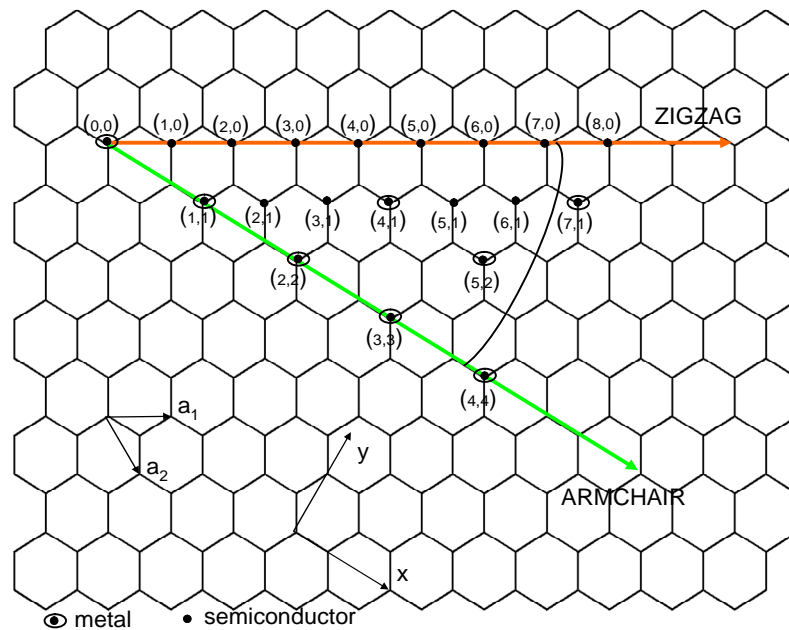


Figura 2.2 Posibles vectores especificados para los pares de índices (n, m) con nanotubos en general, incluyendo zigzag, armchair, y nanotubos quirales. Los círculos rodeados denotan nanotubos metálicos, mientras los no rodeados serían semiconductores.

Desde la ecuación (2.5), se deduce el tipo de nanotubo en función de su ángulo de enrollamiento, así si $\theta = 30^\circ$ recibe el nombre de “armchair”, dado a la dirección definida por índices iguales, (n, n) . Si $\theta = 0^\circ$, el nanotubo es tipo “zig-zag”, debido a la dirección que describen los enlaces de carbono en esa estructura, y se define con índices $(n, 0)$. Tanto los nanotubos “armchair” como los “zig-zag”, presentan un plano de simetría y los hexágonos forman anillos perpendiculares al eje del tubo que se consideran aquirales. Para los nanotubos con ángulos entre 0 y 30° los hexágonos giran en espiral al eje del tubo.

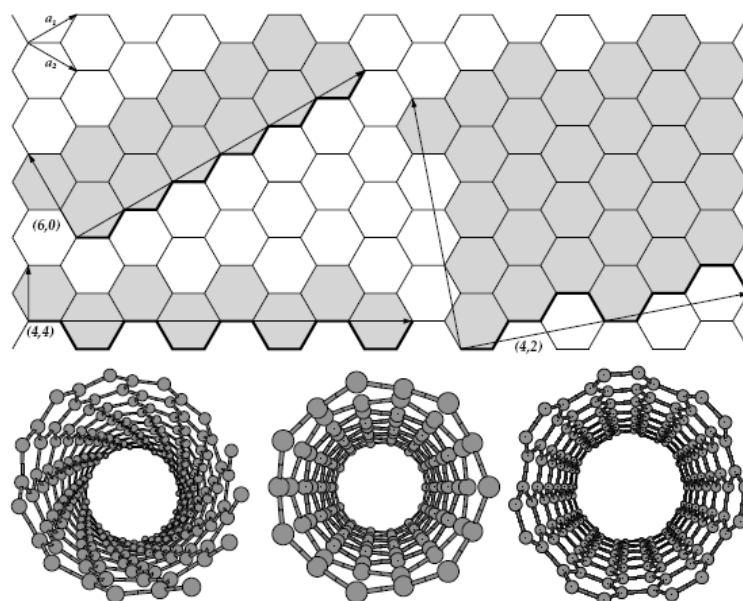


Figura 2.3. (Arriba): Lámina de grafeno con sus vectores unitarios denominados a_1 y a_2 . Las flechas largas son los vectores quirales, es decir, son la repetición de los vectores unitarios a lo largo del tubo y perpendicular al eje del tubo. Indica la dirección de enrollamiento para un nanotubo zigzag (6,0), un nanotubo armchair (4,4) y un nanotubo quiral (4,2). Los hexágonos que forman la celda unidad y que se repiten en el espacio están marcados en oscuro. (Abajo) Vista en perspectiva de un tubo quiral (8,4), (izquierda), un tubo “zigzag” (7,0) (centro) y un tubo armchair (7,7), (derecha).

En la figura 2.2 se pueden observar algunos ejemplos donde se diferencia qué nanotubos son semiconductores y aquellos que son metálicos.^[Dresselhaus 1996] Existen numerosos cálculos teóricos que demuestran que las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono son muy sensibles a la estructura geométrica^{[Chico 1996], [Saito 1992]}. La razón de su comportamiento electrónico se puede entender desde la estructura electrónica del grafeno. Aunque el grafeno es un semiconductor con un ancho de banda prohibida de cero, los cálculos desarrollados predicen que los nanotubos de carbono pueden ser metálicos o semiconductores con diferentes tamaños de ancho de banda prohibida, dependiendo sensiblemente del diámetro y helicidad es decir, de sus índices n y m .

2.1.2 Estructura electrónica de los SWCNTs

Existen cálculos teóricos donde se relacionan las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono con su helicidad y diámetro.^{[Mintmire 1992], [Blase 1994]} La estructura de bandas de los nanotubos de carbono, se deduce de la del grafeno. Para el grafeno, en el nivel de Fermi hay dos bandas cercanas, una ocupada y otra vacía (banda de conducción y banda de valencia). Estas dos bandas, se cortan en el nivel de Fermi solo en dos de los seis puntos K de la primera zona de Brioullin. La superficie de Fermi de una lámina ideal de grafeno consiste en seis puntos K. Estos puntos especiales denominados por convención puntos K, se corresponden a las seis esquinas de la primera zona de Brioullin (PZB). La PZB se construye desde planos bisectrices perpendiculares a todos los vectores de la red recíproca. Cuando se forma un nanotubo, hay unas condiciones impuestas en la dirección de la circunferencia, lo que provoca un fuerte confinamiento de los electrones en la dirección perpendicular al eje del tubo. Esto supone que al enrollar la lámina de grafeno para generar la estructura tubular, se induce un fuerte confinamiento de los electrones en la dirección transversal (figura 2.5 (a)). Por ello, los electrones que viajan a lo largo de la circunferencia del nanotubo quedan cuantizados; de tal manera:

$$\pi D K_{\perp} = 2\pi j \quad (2.6)$$

Donde D es el diámetro del nanotubo, K_{\perp} son los momentos perpendiculares al eje del nanotubo y j es un número entero. Esto reduce el número de estados asequibles en un nanotubo, es decir, solo hay un cierto número de estados de la lámina de grafeno permitidos para los nanotubos de carbono. Cuando estos estados incluyen el punto K de la zona de Brioullin, el sistema es metálico, nanotubo de carbono de un ancho de banda prohibida igual a cero. Aún sabiendo que el diámetro de un nanotubo de capa única es bastante pequeño (1 nm), el espaciado entre los momentos K_{\perp} es grande. La función de onda electrónica perpendicular al eje del tubo está cuantizado como K_{\perp} . Debido a esta cuantización de K_{\perp} , no todos los puntos en la banda de grafeno son accesibles a los nanotubos. Las energías de bandas de un nanotubo están limitadas a una serie de sub-bandas con unos valores constantes

de K_{\perp} . Sin embargo en la dirección a lo largo del eje del tubo, los electrones no están cuantizados, viajan libremente, lo que hace que la componente K_{\parallel} sea continua. Este continuo de estados K_{\parallel} para cada K_{\perp} bandas se denominan bandas energéticas unidimensionales.

La línea discontinua representada en la figura 2.4 es a lo largo de la dirección de \mathbf{K}_{\parallel} y el ángulo que forma con $\Gamma\mathbf{K}$ es el ángulo quiral θ . Las líneas continuas, las cuales son perpendiculares a la línea discontinua son valores constantes de K_{\perp} . La energía de estas sub-bandas se rige por el alineamiento de K_{\perp} con los puntos \mathbf{K} de la lámina de grafeno, que son los puntos donde confluyen la banda de valencia y la banda de conducción en la lámina de grafeno. Si una de estas K_{\perp} pasa por encima de un punto \mathbf{K} el nanotubo es metálico.

Las líneas paralelas representadas en la figura 2.5 (b) representan los estados permitidos en un nanotubo de carbono. Cada línea es una sub-banda unidimensional diferente. El espacio interlineal en la figura 2.5 (b) se traduce como una gran diferencia de energía entre las sub-bandas.

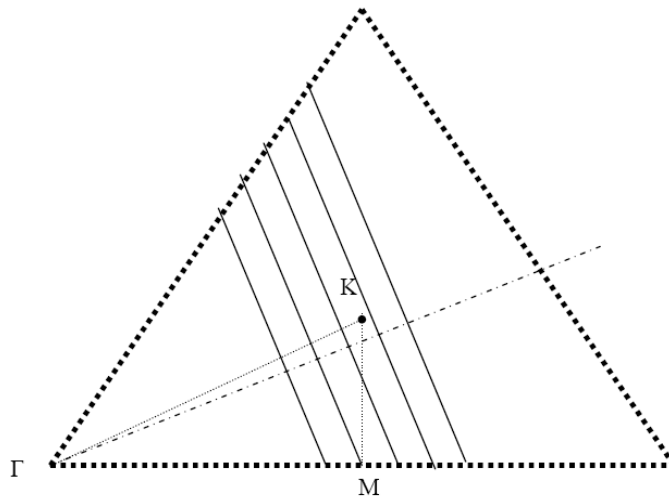


Figura 2.4 Estructura de bandas de los nanotubos extraído desde la del grafeno.

Si los estados permitidos incluyen al punto \mathbf{K} (donde se tocan la banda de valencia y la banda de conducción del grafeno), el nanotubo tiene un comportamiento metálico, la

dirección del eje del nanotubo coincide con una de las direcciones metálicas del grafeno, de no ser así, el nanotubo será semiconductor.

Teóricamente solo los nanotubos tipo “armchair” (n,n) tendrían comportamiento metálico, pero algunas otras configuraciones son prácticamente metálicas a temperatura ambiente ya que sus estados permitidos pasan cerca de puntos K del grafeno. Y eso se cumple de manera matemática cuando se cumple que la diferencia de n y m es múltiplo entero de tres:

$$(n - m) = 3N \quad (2.7)$$

Donde N es un número entero. Los nanotubos zigzag y quirales pueden llegar a ser semi-metálicos si $n-m = 3N$ siendo $n \neq m$ o semiconductores en el resto de los casos. El ancho de banda prohibida para un semi-metálico y un semiconductor se escala con el inverso del diámetro del nanotubo, ^(Kataura 1992) (ecuación 2.4).

En resumen y como mencionaba al principio de esta sección, la estructura electrónica de un nanotubo es la de una lámina de grafeno enrollada con una condición adicional impuesta por estar enrollada en forma de cilindro, lo cual cuantifica las funciones de onda electrónicas alrededor del tubo. En el grafeno, las bandas de valencia y conducción tocan en determinados puntos, la dispersión es lineal alrededor de cada punto K y forman un cono. Al enrollarse en un tubo, la condición de cuantización adicional causa un corte a través de los conos (figura 2.5 (c)). Este corte es en la dirección en la cual los electrones viajan a lo largo del tubo. Las deformaciones sobre el nanotubo, al afectar a la distancia de enlace C-C que son por tanto las que fijan la periodicidad de la cuantización y los cambios en la sección cónica que define la estructura de banda, hacen que el ancho de banda prohibida pueda aumentar o disminuir. Todo ello es lo que se denomina propiedades electromecánicas desde donde derivan aplicaciones tales como el comportamiento de piezoresistencia.

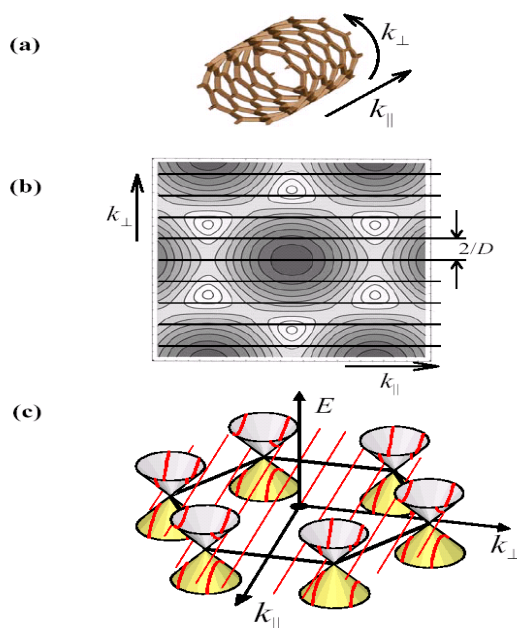


Figura 2.5 Cuantización de los estados de onda sobre una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. (a) Los ejes paralelo y perpendicular de un nanotubo. (b) Contorno esquematizado de la banda de valencia del grafeno para un nanotubo con ángulo quiral $\theta = 0^\circ$. Las líneas paralelas espaciadas a $2/D$ indican los vectores k que están permitidos para la disposición cilíndrica. Cada línea es una sub-banda 1-D, y el número de estas bandas depende del diámetro y la helicidad del tubo (c) los estados electrónicos cerca de E_F están definidos por la intersección de los permitidos k con la dispersión cónica de los puntos k .

2.1.3 Propiedades eléctricas de los SWCNTs

Como ya hemos indicado en la descripción de las estructuras de bandas de los nanotubos de carbono de pared única, en función del ángulo de enrollamiento, es decir, en función de su quiralidad, los nanotubos de pared única pueden comportarse como metálicos o semiconductores.

Se ha comprobado experimentalmente que a bajos voltajes, el transporte eléctrico en nanotubos de tipo metálico se produce en régimen balístico en longitudes del nanotubo que pueden alcanzar escalas de nivel micrométrico.^[Sundqvist 2007] El transporte balístico supone que los electrones no sufren dispersión a lo largo de su recorrido. Esto es posible, porque la dispersión generada por los fonones acústicos (estados cuantizados de los modos normales de vibración de un sólido) es excepcionalmente débil en la dirección unidimensional del conductor, presentando momentos menores al de los electrones en el nivel de Fermi y dado el carácter unidimensional del nanotubo, las desviaciones en la trayectoria de los electrones es mínima. Solo unos pocos defectos actúan como centros resonantes de dispersión. Mientras que a altos voltajes, los electrones tienen energía necesaria para emitir fonones ópticos, los electrones chocan fuertemente con los fonones ópticos. Estos fonones tienen la energía necesaria (>200 meV)^[McEuen 2004] para desviar la trayectoria de los electrones que viajan a través del nanotubo. Esto se refleja en una disipación de energía en el nanotubo de carbono y una saturación de corriente.^[Yao 2000]

Con respecto a los nanotubos de carbono semiconductores, a día de hoy la industria dedicada a la fabricación de dispositivos electrónicos basados en materiales semiconductores, está realizando fuertes inversiones en el diseño y fabricación de dispositivos basados en nanotubos de carbono tipo semiconductor, los denominados nanotubos tipo transistor de efecto campo (FET) ya que poseen interesantes y excepcionales propiedades tales como, alta movilidad de cargas, alta densidad de corriente, y fácil escalado.

A continuación realizaré una descripción diferenciada respecto a la propiedad de transporte electrónico del nanotubo tipo metálico y el tipo semiconductor.

2.1.3.1 Nanotubos de carbono tipo metálicos

El hecho de que el comportamiento metálico sea observable en nanotubos con diámetros de 1 nm no es algo trivial. La mayoría de los materiales unidimensionales exhiben lo que se denomina inestabilidad de Peierls, efecto que genera un aumento del ancho de banda prohibida del material transformándose de conductor metálico a aislante.^[Peierl 1955] La inestabilidad de Peierls ocurre porque la energía total de una cadena unidimensional puede frecuentemente ser reducida doblando su celda unidad. Una deformación estática crea una banda de energía prohibida en la superficie de Fermi, rebajando, por tanto, la energía de los electrones por debajo de dicha banda. Los nanotubos de carbono no presentan la inestabilidad de Peierls, incluso a muy bajas temperaturas, debido a la gran fortaleza del enlace C-C, típico de un material puramente grafitico, y a la disposición cilíndrica de los átomos.

La resistencia de un conductor unidimensional de longitud corta es independiente de su composición o de la longitud y solo es función del número de canales de conducción y la transmisión de los contactos.^{[Landauer 1957], [Landauer 1988]} Si imaginamos un conductor unidimensional con un único canal de conducción y con contactos 100 % transparentes desde el punto de vista eléctrico la resistencia cuántica es una constante universal dada por:

$$R_Q = h / e^2 \approx 26K\Omega \quad (2.8)$$

Donde h es la constante de Planck y e es la carga del electrón. Este comportamiento se denomina conducción en régimen balístico, donde los electrones viajan entre los dos contactos sin ningún tipo de evento dispersivo. Hay que decir que la resistencia de un conductor balístico no es cero aunque no haya dispersión a través del canal de conducción, y retrodispersión para los electrones que salen del conductor. La resistencia cuántica (o resistencia de contactos) se origina por un mal emparejamiento en los contactos macroscópicos y en donde la corriente se distribuye sobre unos pocos modos electrónicos (sub-bandas unidimensionales) presentes en el conductor unidimensional.^[Datta 1995]

Al final la resistencia total se resuelve como:

$$R = R_Q \cdot L / l_m \quad (2.9)$$

Donde L es la longitud del conductor, l_m momento de dispersión en longitud y R_Q es la resistencia de contacto. La estructura de bandas de baja energía de un nanotubo de carbono metálico consiste en cuatro bandas lineales que cortan en dos puntos distintos K .^[Saito 1998] En cada punto K , una banda lleva los electrones que se mueven hacia delante mientras que la otra lleva los electrones de vuelta. Además cada banda tiene degeneración de spin y hay un total de cuatro canales de conducción que llevan los electrones hacia delante en un nanotubo metálico.

Sabiendo que la conductancia es:

$$G = 1 / R_Q \quad (2.10)$$

El límite teórico para la conductancia a través de un SWCNT es:

$$G = 4 \times e^2 / h \quad (2.11)$$

Lo cual corresponde con una resistencia de $6.5 \text{ K}\Omega$, pero experimentalmente se pueden encontrar valores para potenciales bajos con resistencias entre 10 y $100 \text{ K}\Omega$.^{[Yao 2000], [Tans 1997]} Se ha podido comprobar experimentalmente que los contactos de paladio en un crecimiento por (CVD) ha sido la mejor opción utilizada.^{[Javey 2003], [Mann 2003]}

2.1.3.2 Nanotubo de carbono tipo semiconductor

Los nanotubos de carbono tipo semiconductor, presentan valor de ancho de banda prohibida inversamente proporcional a la magnitud de su diámetro, $E_g = 0.84 \text{ eV/d(nm)}$.^[O'Connell 2006] La conducción a través de los nanotubos de carbono (CNTs) semiconductores, depende tanto de la posición exacta del nivel de Fermi con respecto al límite de las bandas, como de

los posibles dopamientos químicos o electrostáticos que pueden ocasionar un cambio en la conductividad de manera significativa. Por ejemplo, CNTs altamente dopados proporciona que el nivel de Fermi se posicione sobre la banda de valencia, estos nanotubos pueden conducir tan bien incluso como los nanotubos tipo metálicos, con cuatro posibles canales: Dos bandas de valencia cuasi-degeneradas, cada una de las cuales con un spin, uno hacia arriba y otro hacia abajo. La conducción a bajos voltajes puede ser en régimen balístico, en distancias de 100 nm de longitud. La máxima corriente alcanzable a través de ellos con canales ideales es de 20 μA , similar a lo observado en los nanotubos metálicos.^[O'Connell 2006] La fuerte dependencia de la conductividad con los potenciales electroquímicos puede aprovecharse para la fabricación de dispositivos. Esto es bien conocido en la industria de los semiconductores FET.^[Tans 1998] Este efecto básicamente consiste en que se puede cambiar la cantidad de corriente que fluye a través del nanotubo semiconductor hasta en un factor de 10^5 , por medio de cambios en el voltaje aplicado a la entrada (V_G).^{[Shockley 1948], [Hahng 1960]}

2.1.4 Métodos de síntesis de los CNTs

El número de publicaciones y patentes acerca de la síntesis de SWCNTs, incrementa año a año de manera exponencial. Hay muchos desafíos en la síntesis de nanotubos de carbono que quedan por completar y que necesitan ser explicados. Uno de ellos, y muy importante, es la producción a gran escala con alta pureza y bajo coste. Otro campo de interés y hasta ahora no sujeto por completo al conocimiento de los investigadores, es el control simultáneo de la orientación y una preselección de las propiedades eléctricas eligiendo el tipo de comportamiento eléctrico (metálico o semiconductor) por parte de los nanotubos sintetizados. En definitiva se busca, un control en la quiralidad de los nanotubos crecidos. Nuestro entendimiento acerca de los mecanismos de crecimiento se ha ampliado rápidamente, pero aún quedan numerosas consideraciones por explorar en toda la variedad de experimentos realizados y tipos de crecimiento observados.

En términos generales, hay tres principales tipos de técnicas desarrolladas para producir SWCNTs de alta pureza, estos son:

- Síntesis por arco de descarga ^[Bethunne 1993]
- Síntesis por ablación láser ^{[Thess 1996], [Journet 1997]}
- Síntesis por deposición química desde la fase vapor (CVD). ^{[Cassel 1999],[Liu 2004]}

Las técnicas de síntesis por ablación láser y por arco de descarga, se podrían englobar dentro de las técnicas denominadas deposición física de la fase vapor (PVD). Estas técnicas requieren de la condensación de un gas atómico caliente carbonoso. Sin embargo, los requerimientos necesarios en instrumentación y las grandes cantidades de energía consumida en estos procesos, hacen a estas técnicas poco asequibles para cualquier laboratorio que se quiera dedicar a la producción de SWCNTs. Además, grandes cantidades de impurezas acompañan a la formación de los nanotubos de carbono, debido sobre todo a las altas temperaturas alcanzadas en los procesos, con lo que el control del producto final se hace dificultoso.

2.1.4.1 Síntesis por CVD

La primera noticia que se tiene del uso de la técnica CVD como método de síntesis, data de 1880, en la producción de lámparas incandescentes para proporcionar una mayor resistencia de los filamentos por recubrimientos sobre ellos con carbono o metal. Pero no es hasta 1973 cuando John Blocher introduce el término CVD en un simposium de deposición de vapor celebrado en Houston sugiriendo el término de “deposición de vapor químico” con vista a distinguir métodos empleados en reacciones químicas de aquellas que no lo son.^[Blocher 1973] En lo relacionado a la síntesis de nanotubos de carbono, el primer trabajo se refiere a la producción de nanotubos de pared múltiple en 1993 por Endo.^[Endo 1993] Es en 1996, cuando Dai, desde el grupo del profesor Smalley consigue por primera vez sintetizar nanotubos de pared única, empleando CVD con monóxido de carbono como fuente de carbono.^[Dai 1996] La técnica CVD engloba un amplio rango de técnicas, desde la producción en escala de gramos por medio de la técnica HiPCo (síntesis a alta presión de monóxido de carbono), a la formación de SWCNTs aislados y alineados de manera vertical u horizontal para la fabricación de dispositivos electrónicos. La principal ventaja de la técnica CVD frente a las técnicas por ablación láser y arco de descarga radica en la energía térmica empleada. Para el CVD las temperaturas de síntesis son bajas o medias (desde 500° hasta 1200° C), mientras que en las técnicas de deposición física de vapor (PVD) se alcanzan temperaturas por encima de los 1500° C. Esto garantiza para el CVD una elevada pureza en los nanotubos de carbono obtenidos frente a las otras técnicas. Es importante también destacar que, gracias a la sencillez del método y a la posibilidad de abaratamiento del proceso, se ha podido desarrollar la comercialización de esta técnica desde hace 10 años.

La técnica CVD, consiste en una deposición irreversible de un sólido desde una fase gas o una mezcla de gases, a través de una reacción química heterogénea. Esta reacción, tiene lugar en la interfase gas-sólido (substrato), y dependiendo de las condiciones de deposición, el proceso de crecimiento puede ser controlado bien por difusión, o bien por control cinético. Esto se tratará en mayor detalle al explicar el mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono por CVD (sección 2.1.5).

El CVD es un proceso continuo, y es la mejor técnica conocida hasta día de hoy para obtener buenos rendimientos y baja producción de impurezas en la síntesis de CNTs. En definitiva, con el CVD se puede conseguir un buen control del tamaño de los SWCNTs (diámetro y longitud), y forma del ordenamiento en superficie de los mismos (alineados, horizontal, vertical). Tanto el tamaño como la forma de crecerlos dependen de un cuidadoso estudio a la hora de elegir y depositar el catalizador metálico o semilla metálica.

En el CVD se utilizan como precursores de carbono: benceno, etileno, metano, monóxido de carbono, metanol, etanol... en definitiva, compuestos con presencia abundante de átomos de carbono enlazados a átomos de hidrógeno. El proceso se desarrolla a unas temperaturas entre 550-1200° C en presencia de hidrógeno gas, sobre catalizadores metálicos como hierro, cobalto, níquel, y otros menos utilizados como rutenio, rodio, molibdeno o mezcla de ellos, generalmente depositados previamente sobre el sustrato. A la hora de emplear el catalizador hay dos maneras de crecer SWCNTs, todo ello, en función de cómo se introduce el catalizador en el sistema CVD. Una manera poco empleada, es con el catalizador entrando en fase vapor en la zona de calentamiento o zona de crecimiento. Esta modalidad se conoce como aproximación con catalizador vaporizado. El precursor más típico es el ferroceno. La segunda modalidad, más empleada, es depositando el catalizador sobre un sustrato sólido y a continuación introducirlo en el horno.

2.1.5 Mecanismos de crecimiento en los CNTs

Desde el primer crecimiento de SWCNTs realizado por CVD,^[Dai 1996] numerosos trabajos teóricos y empíricos se han llevado a cabo para proponer innumerables mecanismos de crecimiento. Hay una serie de principios básicos asumidos tras muchos trabajos publicados, que pueden enumerarse de la siguiente manera:

1° Es necesario la presencia de nanopartículas catalíticas activas y con accesibilidad para tomar contacto con la fuente de carbono, algo esencial para la eficiente formación de los nanotubos de carbono. Los metales más efectivos para el crecimiento de nanotubos de carbono se han comprobado que son hierro,^[Wang 2000] níquel y cobalto.^[Lee 2000]

2° Idealmente, una vez que el nanotubo de carbono comienza a crecer, el diámetro queda fijado y no cambia mientras el crecimiento continúa.

3° Al finalizar el crecimiento, la partícula catalítica que queda como semilla y el nanotubo de carbono que ha crecido desde ella, presenta un tamaño similar en lo que respecta al diámetro,^{[Choi 2002], [Li 2001]} lo cual lleva a asumir el cuarto principio.

4° Una partícula lleva a crecer a un único nanotubo de carbono durante el proceso de crecimiento realizado, siempre claro está en una única fase.

Por supuesto hay excepciones a cada uno de estos principios generales. Por ejemplo, para el primer principio es importante destacar que se ha conseguido crecer nanotubos de carbono sin presencia de nanopartículas metálicas, en concreto desde nanopartículas de carbono gráfico calentadas a una elevada temperatura sobre soportes de silicio.^[Botti 2002]

Respecto al 2° principio, hay casos en los cuales al conseguir nanotubos de gran longitud, se han presentado cambios en la quiralidad, debido a la presencia de algún defecto.^[Doom 2005] Los postulados 3° y 4°, han sido a veces desdichos sobre todo en lo que se refiere a la síntesis de SWCNTs en disposición tipo paquete, con diámetros de 1-3 nm desde nanopartículas de tamaño 10-30 nm, algo ya explicado.^[Gavillet 2001]

El desarrollo de nanotubos de carbono por CVD, puede ser entendido desde dos tipos de crecimiento en función de la localización de la partícula catalítica, estos son, crecimiento en fase gas y crecimiento sobre sustrato sólido. En el crecimiento en fase gas, la formación del catalizador y el crecimiento del nanotubo de carbono suceden literalmente en el aire o suspendidos ambos. En el crecimiento sobre sustrato sólido, el precursor metálico está depositado sobre un sustrato tal como SiO₂ o sobre un sólido. El entendimiento químico para ambos métodos que llevan a la formación de nanotubos desde nanopartículas metálicas es similar, y ambos pueden ser clasificados en: *Difusión de carbono en superficie* y *difusión de carbono en masa*.

1. *Difusión de carbono en superficie*: La partícula metálica permanece como un sólido durante todo el proceso, el carbono que proviene de la ruptura de su precursor en fase gas, difunde a lo largo de la superficie de la partícula metálica. El nanotubo continúa creciendo mientras los átomos de carbono puedan seguir accediendo a la superficie

catalítica. Este es un mecanismo común usado para explicar crecimientos a bajas temperaturas, sobre todo con nanopartículas de níquel. [Seidel 2004]

2. *Difusión de carbono en masa:* Como en el anterior método, los átomos de carbono que conforman los nanotubos de carbono, provienen de la ruptura de enlaces C-H desde la fuente de carbono gaseosa. La nanopartícula metálica, disuelve el carbono hasta que alcanza la saturación. En esta situación, el metal puede mantenerse como un sólido o llegar a ser un líquido en forma de nanogota. En el caso donde llega a ser un líquido, hay que imaginar que la gota disuelve los átomos de carbono hasta llegar a estar saturada. En este punto, el nanotubo comienza a extrudir y la continua disolución de carbono facilita el siguiente proceso: hidrocarburo (vapor) \rightarrow metal-carbono (líquido) \rightarrow nanotubo de carbono (sólido cristalino), modelo vapor-líquido-sólido (VLS).

Este modelo se propuso originariamente para explicar la formación de “whiskers” de silicio y germanio en 1960 [Wagner 1964] y fue extendido para explicar la formación de nanotubos de carbono por Saito. [Saito 1995]

Ambos mecanismos, han sido indirectamente observados mediante HRTEM, donde que uno u otro método esté favorecido, dependerá de la temperatura empleada, tipo de catalizador metálico y tipo de fuente de carbono empleada. En el crecimiento sobre substrato sólido, una vez que el nanotubo comienza a crecer, bien por difusión de carbono en masa o bien por difusión de carbono en superficie, presentará un crecimiento desde la base o desde la punta del nanotubo (figura 2.6). En el crecimiento desde la base, la partícula catalítica permanece anclada a la superficie del substrato, y el nanotubo es extruido en el aire (figura 2.6 (a)) provocando un crecimiento en vertical o en horizontal) Si el crecimiento es desde la punta del nanotubo (figura 2.6(b)), el final del nanotubo queda anclado al substrato, la partícula catalítica sale disparada al aire en la parte opuesta del final por donde sale extruido el nanotubo de carbono tanto en crecimiento vertical como crecimiento en horizontal.

Estos dos mecanismos, han sido propuestos y observados indirectamente para el crecimiento de fibras de carbono, nanotubos de pared múltiple y nanotubos de pared única.

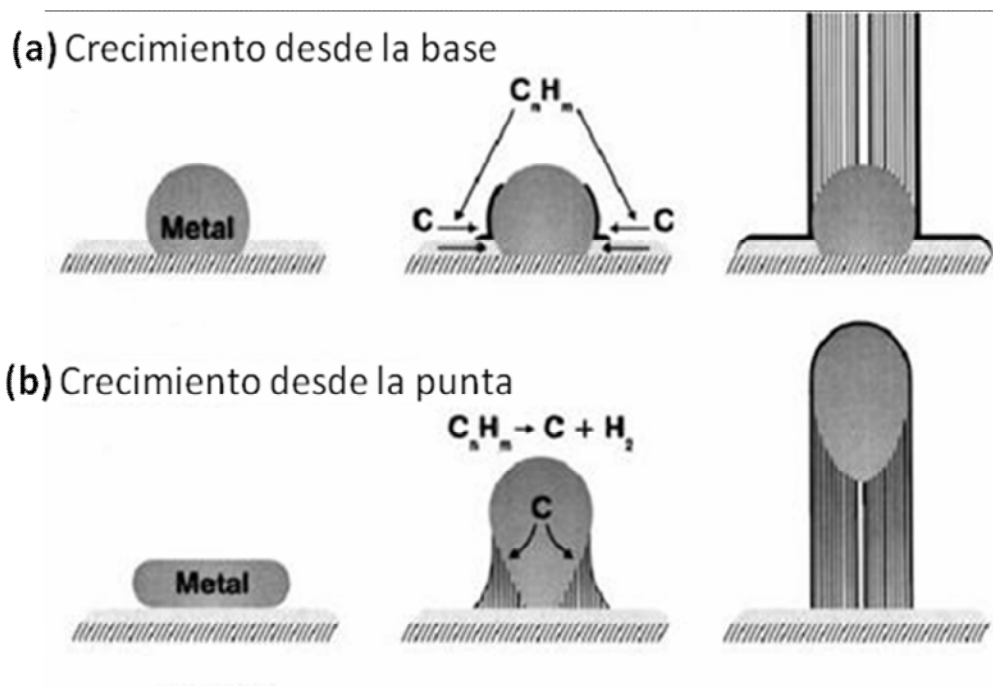


Figura 2.6. Esquema de los dos tipos de crecimiento posibles para los CNTs. (a) Crecimiento desde la base. (b) Crecimiento desde la punta.

Un experimento realizado por Huang y colaboradores empleando un método de calentamiento rápido reduce la interacción de la partícula al sustrato.^[Dai 2002] Como consecuencia de este experimento, los investigadores llegan a la conclusión de que la partícula es como si saltase desde el sustrato mientras el nanotubo crece, llevado todo ello a una situación de crecimiento desde la punta del nanotubo. Si se calienta de manera lenta durante el proceso, la partícula tiene más posibilidades de permanecer pegada a la superficie y el tubo crece desde ahí, un ejemplo de crecimiento tipo desde la base.

Para partículas catalíticas sin cambios de tamaño durante el proceso, el crecimiento de los nanotubos continuará hasta que el hidrocarburo sea cortado en el sistema. Esto puede ocurrir, bien porque se elimina la alimentación de la fuente de carbono, o bien por la formación de carbono amorfo o carbono tipo grafitico que cubra completamente la partícula, bloqueando el acceso de ella de los átomos de carbono. Adicionalmente, en el caso de darse un crecimiento tipo desde la base, el crecimiento se irá ralentizando o incluso parando debido

a una baja difusión de los átomos de carbono hacia la partícula al final del nanotubo de carbono. En realidad, hay reacciones que compiten entre ellas en la superficie de la partícula, tales como la formación de paredes gráficas y la deposición de carbono amorfo. Como resultado, en una situación no óptima para el desarrollo del nanotubo, el carbono amorfo puede llegar a cubrir la nanopartícula, evitando el contacto directo partícula- fuente de carbono. Es en ese caso, cuando se denomina envenenamiento del catalizador.

Alternativamente, si el nanotubo sale de la partícula catalítica bajo una situación de excesiva fuerza externa, la energía necesaria para formar un nanotubo de carbono excedería la energía necesaria para formar láminas de carbono gráficas por lo cual la partícula se cubriría de láminas de carbono impidiéndose el contacto con la fuente de carbono. Esto es más dramático en el caso de tratarse de un crecimiento en horizontal, en este caso la energía necesaria para formar un nanotubo de carbono se incrementa repentinamente una vez que el nanotubo contacta con la superficie. El nanotubo de carbono se resiste a moverse a lo largo del sustrato por interacción con la superficie del sustrato y posiblemente esto conlleva la formación de láminas de carbono gráficas sobre la partícula (figura 2.7). Por consiguiente el impedimento de acceso de la fuente de carbono a la partícula queda patente.

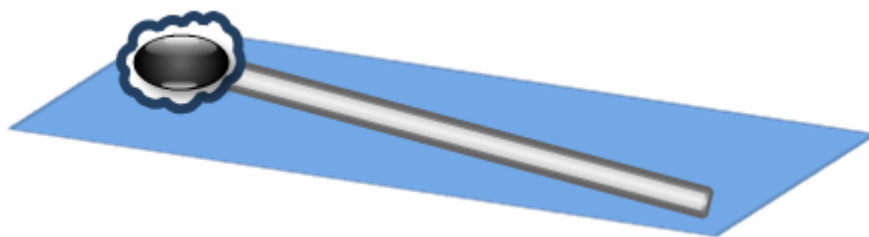


Figura 2.7. Esquema de crecimiento desde el sustrato en disposición horizontal, en este caso, el crecimiento se ve impedido por la interacción nanotubo-sustrato. Quedando cubierta la partícula catalítica por láminas gráficas.

2.1.6 Crecimiento ordenado de nanotubos de carbono empleando moldes porosos

Los nanotubos de carbono, son hilos moleculares que han demostrado ser unos excelentes candidatos para integrarse en dispositivos electrónicos moleculares por sus excelentes propiedades eléctricas.^{[Avouris 2002], [Zheng 2002], [Ouyang 2002], [Wind 2002]} Esta integración, estaría facilitada si los nanotubos de carbono pudiesen ensamblarse para originar las arquitecturas deseadas. De los métodos de síntesis empleados hasta ahora para obtener nanotubos de carbono, solo la técnica CVD ofrece un exacto control *in-situ* sobre la posición y orientación.^{[Zheng 2001], [Li 1996], [Li 1999], [Cassel 2001], [Joselevich 2001]} Algunos resultados se han conseguido por medio de la aplicación de campos eléctricos externos.^{[Zhang 2001], [Zhu 2002]} Otra manera de aproximarse al resultado final, es mediante el ensamblaje asistido con moldes o patrones,^{[Li 1999],[Cassel 2001]} o gracias a las interacciones tipo van der Waals entre el nanotubo de carbono y el patrón o molde; como por ejemplo la utilización de pilares de óxido de silicio.^{[Cassel 1999], [Harutyunyan 2002]}

Se han conseguido resultados excelentes empleando soportes con una alta superficie específica, como por ejemplo alúmina anodizada u óxido de silicio,^{[Harutyunyan 2002], [Alberius 2002], [Zhao 1998]} donde los nanotubos de carbono crecen sin defectos empleando la técnica CVD sobre partículas catalíticas metálicas, como por ejemplo hierro, alojadas en los poros y depositadas previamente al crecimiento de los nanotubos.

Entendemos, que si se emplea un molde térmicamente estable, de estructura porosa ordenada y con un tamaño de poro uniforme y equivalente a los diámetros de los nanotubos de carbono, las partículas metálicas alojadas en el interior de los poros pueden dar lugar a nanotubos de carbono de diámetro controlado y disposición ordenada. Por tanto, el proceso CVD dará como resultado nanotubos de carbono crecidos a través de los poros de diámetro y orientación controlada, presentando potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos moleculares. El tamaño de poro en el molde determina el diámetro de partícula metálica que puede alojarse en su interior, con lo que al final se controla el diámetro del nanotubo de carbono crecido. Se han realizado trabajos^{[Dresselhaus 2001], [Sun 2002]} con moldes de sílica de un

tamaño de poro de 2-6 nm; en los que al final se ha llegado al crecimiento ordenado de nanotubos de carbono de pared única sobre el soporte poroso con una orientación preferente a la cara (100) del silicio. También se ha obtenido, empleando alúmina anodizada porosa, el crecimiento de MWCNTs a través de sus poros.^[Cassel 2001]

En cuanto a la adsorción de las partículas metálicas en la superficie porosa, el método más empleado es el método sol-gel que, tras calcinación da lugar a óxidos de metal de tamaño nanométrico alojados en los canales mesoporosos.^[Zheng 2002] Otro método menos empleado, es mediante el método PVD, consistente en el recubrimiento con un metal depositado en forma de lámina fina sobre el substrato poroso, realizando posteriormente un tratamiento térmico de percolación a través de los poros, quedando alojado en su interior una cantidad determinada de catalizador metálico en estado cero-valente.^[Lopez 2009]

Por último destacar, que para que el efecto molde de un substrato mesoporoso tenga efectividad, la estabilidad térmica del material por encima de 800° C es algo indispensable a la hora de obtener crecimiento ordenado de CNTs.

2.1.7 Crecimiento vertical de SWCNTs empleando fuentes de carbono no tradicionales

El crecimiento de CNTs alineados es de suma importancia para la futura explotación de sus aplicaciones como emisores de campo,^[Talapatra 2006] composites y recubrimientos conductores,^[Li 2007] almacenamiento de gases^[Futaba 2006] materiales con propiedades térmicas^[Saito 1998] o como soportes catalíticos,^[Lordi 2001] que radican en sus excepcionales propiedades mecánicas,^[Calvert 1999] eléctricas,^[Collins 1997] y químicas.^[Dresselhaus 2001] Esta es la razón por la que durante los últimos años, numerosos grupos han estado interesados en el diseño de nuevas técnicas para controlar la morfología de los CNTs. Hasta hace poco, el alineamiento de SWCNTs se lograba mediante el uso de fuertes campos electromagnéticos.^[Joselevich 2002] Recientemente, Hata y colaboradores han publicado la síntesis de SWCNTs altamente alineados y de longitudes milimétricas, por CVD en presencia de vapor de agua.^[Hata 2004] Hasta la fecha dos métodos de fabricación diferentes se han desarrollado para obtener CNTs altamente alineados, estos son: crecimiento directo por CVD térmico catalítico (TCCVD)^[Yamada 2006] y mediante la tecnología denominada “screen-printing” desde una mezcla de CNTs.^[Jung 2007] De todos modos, estas aproximaciones tienen claras limitaciones y, en el caso de la técnica “screen-printing”, el uso de aditivos orgánicos es un serio impedimento en tecnología opto-electrónica. Sin embargo, uno de los más prometedores procedimientos para obtener SWCNTs alineados ha sido logrado por el profesor Maruyama,^[Murakami 2003] en el cual una mezcla de sales de Co y Mo es usada como catalizador, y el crecimiento por CVD utiliza como fuente de carbono alcoholes, técnica conocida como deposición química de vapor catalítico con alcohol (ACCVD). En este método, se emplea como substrato zeolitas impregnadas en una disolución bimetálica de Fe-Co como catalizadores, y el vapor de alcohol como fuente de carbono, creciendo SWCNTs de una elevada pureza. La alta pureza obtenida es atribuible a los radicales OH los cuales remueven el carbono amorfo formado durante el crecimiento, ralentizando así el

envenenamiento del catalizador. También se ha comprobado que los alcoholes son una fuente de carbono más limpia si lo comparamos a los hidrocarburos empleados en la técnica CVD clásica. En el caso de utilizar alcohol, la producción de hollín es muy baja frente a los hidrocarburos.^[Warnatz 2001] El compromiso siempre existente entre la formación de SWCNTs y la aparición de carbono amorfo, es la llave para la obtención de nanotubos de carbono de alta pureza. La baja temperatura empleada en esta técnica y la alta pureza de los SWCNTs sintetizados, hacen del ACCVD una técnica atractiva dada la fácil escalabilidad y los bajos costes de producción. Por todo ello, el ACCVD se convierte en una poderosa herramienta a la hora de incorporar SWCNTs en dispositivos semiconductores.

2.1.8 Funcionalización de SWCNTs

Los nanomateriales basados en carbono están actualmente bajo una profunda y activa investigación encaminada a producir materiales innovadores, “composites” y dispositivos electrónicos con un tamaño reducido.^[Yao 2003] Los SWCNTs son excelentes transportadores de carga, que pueda ser transportada bajo condiciones ideales a lo largo del eje del nanotubo. La funcionalización de los SWCNTs ha recibido una significativa atención desde hace años y se han empleado dos principales modalidades: (i) funcionalización covalente y (ii) funcionalización supramolecular. La funcionalización covalente ha sido ampliamente investigada, y se ha generado multitud de estructuras basadas en la modificación estructural de los SWCNTs empleando pequeñas moléculas y/o polímeros.^{[Liu 2004], [Liu 2005], [Li 2005], [Strano 2003], [Zurek 2004]} Sin embargo, esta estrategia perturba significativamente el sistema π conjugado del nanotubo, debido a los cambios dramáticos en su estructura variando consecuentemente sus propiedades electrónicas.^{[Chen 2001], [Nakashima 2002]} Por consiguiente, las modificaciones covalentes sobre SWCNTs no son útiles en aplicaciones donde lo que se pretende es sacar el máximo provecho de las propiedades eléctricas o mecánicas de estos nanotubos de carbono. Por otro lado, el método supramolecular, que implica la adsorción física de moléculas a la pared del SWCNT a través de interacciones tipo π o tipo van der Waals, es realmente eficaz a la hora de potenciar las propiedades de los SWCNTs.

Esta estrategia en muchos casos, preserva la integridad estructural y electrónica de los SWCNTs, permitiendo el uso de ambas propiedades eléctricas y mecánicas para eventuales aplicaciones. Hasta la fecha, numerosos sistemas supramoleculares basados en la interacción no covalente de numerosas especies aromáticas sobre los SWCNTs han sido investigadas.^{[Petrov 2003], [Liu 2003], [Currant 1998], [Dalton 2000], [Star 2001]} Los resultados más notables en este sentido se han conseguido con polímeros conjugados tales como poly(fenilenevinileno)^[Star 2001] ^{[Chen 2002], [Gomez 2003]} y poly(arilenevinileno)^[Zhang 2003] así como moléculas aromáticas tales como pireno,^[whang 2002] antraceno^[Murakami 2003] y ftalocianina,^[Li 2004] unidos a SWCNTs a través de interacciones supramoleculares, llegando a producirse en muchos casos, cambios en la solubilidad y/o en las propiedades electrónicas del nanotubo. Más recientemente, la funcionalización supramolecular de nanotubos de carbono con porfirinas, se ha investigado profundamente.^{[Chen 2005], [Hasobe 2005], [Satake 2005], [Guldi 2005], [Kadish 1999]} Estos macrociclos que poseen una estructura aromática plana e interesantes propiedades fotofísicas y electroquímicas, son compuestos ideales para la interacción tipo π con la pared del SWCNT.^[McKeown 1998]

Similarmente a las porfirinas, las ftalocianinas son macrociclos aromáticos que presentan excepcionales propiedades ópticas^[de la torre 2007] y eléctricas,^[Echegoyen 1998] lo que las convierten en perfectos bloques de construcción para incorporarlas en materiales multifuncionales.^[Fukuzumi 2004] Por otro lado, las buenas propiedades electro-aceptor de la molécula C_{60} ^[Mauron 2002] junto con su baja energía de reorganización^[Terrado 2006] la convierten en una inmejorable opción para formar, junto con la ftalocianina, sistemas moleculares foto- y electro-activos.

La combinación de SWCNTs con unidades dadores tales como ferroceno,^[Assano 2007] porfirinas^[Guldi 2005] o tetratrafalvaleno (TTF)^[Herranz 2006] ha permitido preparar nuevos materiales dador-aceptor basados en la fotoexcitación que implican procesos de transferencia electrónica. Entre toda esta amplia variedad de dadores electrónicos, las ftalocianinas^[Morandeira 2007] exhiben la característica de una intensa absorción en la región espectral del infrarrojo cercano al rojo, donde las porfirinas fallan apreciablemente.

2.2 OBJETIVOS

La primera meta a cubrir en relación con los nanotubos de carbono durante esta Tesis fue diseñar, construir y poner a punto un sistema CVD no comercial. La elección del sistema CVD como técnica de síntesis se debe a la ausencia de impurezas durante el crecimiento. Todo ello nos permitiría disponer de una amplia versatilidad para desarrollar distintos tipos de crecimientos en SWCNTs. A continuación nuestro primer objetivo desde el punto de vista sintético, fue el de sintetizar SWCNTs en distintas disposiciones (horizontal y vertical), con vistas a controlar longitud, pureza y diámetro de los nanotubos de carbono.

Una vez construido el sistema CVD y con todos los parámetros ajustados, nos propusimos conseguir controlar la longitud y diámetro de los SWCNTs en disposición horizontal. Observando todas las teorías relacionadas con el modo de crecer los SWCNTs, nos basamos en la teoría de crecimiento desde la punta empleando precursores catalíticos convencionales con vistas a detectar variables típicas de un crecimiento CVD que pudieran afectar a la longitud de los SWCNTs. Desde ese momento, vimos la posibilidad de emplear superficies litografiadas para suspender SWCNTs de gran longitud con el objetivo de realizar a continuación caracterización de propiedades físicas, sin la interferencia de la interacción substrato-SWCNT.

El siguiente objetivo fue conseguir crecimientos en disposición vertical de nanotubos de carbono. Para ello pensamos en la utilización de soportes porosos donde poder alojar partículas metálicas catalíticas y a la vez obtener un orden de los SWCNTs verticales crecidos. Durante estos experimentos entendimos que es difícil controlar un diámetro óptimo y morfología regular para SWCNTs. Dado la dificultad de obtener moldes porosos de diámetros próximos a 2-4 nm, buscamos una alternativa por medio de la técnica ACCVD.

Desde nuestro sistema CVD “clásico”, diseñamos un sistema más versátil, que nos permitiría emplear fuentes de carbono no convencionales en el crecimiento de nanotubos de carbono, garantizando así una elevada pureza de los CNTs sintetizados. Para ello lo primero fue ajustar todas las variables relacionadas con el nuevo sistema, presión de vacío, temperatura de crecimiento, tipo de precursor catalítico, modo de deposición, tipo de

substrato, flujo de gas burbujeando sobre el alcohol, etc... Una vez que fuimos capaces de controlar todas las variables del nuevo sistema, intentamos crecer SWCNTs de alta calidad en disposición vertical y ordenada. Durante el último año de tesis decidimos adentrarnos en la funcionalización supramolecular de SWCNTs con moléculas que pudiesen proporcionar propiedades electrónicas de interés como son las ftalocianinas. El objetivo fue por un lado ser capaces de adsorber las moléculas sobre las paredes de los SWCNTs de manera ordenada y a continuación observar cambios en las propiedades físicas de dichos nanotubos.

De manera resumida, los objetivos planteados en lo que respecta a los nanotubos de carbono durante esta tesis quedan de la siguiente manera:

1. Sintetizar SWCNTs controlando diámetro y longitud.
2. Sintetizar nanotubos de carbono en una disposición ordenada, empleando para ello membranas porosas de óxido de aluminio.
3. Producción de SWCNTs sobre diferentes tipos de superficies litografiadas, para posteriores caracterizaciones eléctricas y mecánicas.
4. Crecimiento vertical de agregados de SWCNTs empleando para ello fuentes de carbono no tradicionales en CVD como son alcoholes.
5. Funcionalización supramolecular de SWCNTs sintetizados por CVD en disposición horizontal con ftalocianinas como un nuevo material híbrido orgánico-inorgánico para aplicación en dispositivos electrolumínicos.

2.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

2.3.1 Control de longitud y diámetro de SWCNTs en superficie sintetizados por CVD.

El hierro es uno de los metales catalizadores más empleados y que mejores resultados proporciona, para la síntesis de SWCNTs por CVD. El procedimiento seguido típicamente para el crecimiento de SWCNTs aislados sobre una superficie, se basa en el uso como precursor de la partícula catalizadora una disolución que contenga una sal de hierro(III) con una adsorción adecuada sobre un substrato sólido.^{[Karlsson 2005],[Veintemillas 2003]} Sin embargo, el control del tamaño de la partícula adsorbida sobre la superficie es crítico con vistas a garantizar un rango de diámetros uniforme en lo que respecta a los nanotubos de carbono sintetizados. Además, muchas otras consideraciones son relevantes a la hora de conseguir un crecimiento homogéneo, por ejemplo, la densidad de las partículas adsorbidas en superficie (número de partículas por unidad de superficie) y la naturaleza del precursor catalítico.

Con todo ello, nuestro principal objetivo fue el de comparar las propiedades de dos precursores catalíticos de hierro distintos: el nitrato de hierro(III) y el pentacarbonilo de hierro. Este último precursor, ha sido elegido porque presenta hierro en estado de oxidación cero, y su descomposición térmica (alrededor de 325 °C) lleva directamente a nanopartículas de Fe⁰ y a monóxido de carbono. El Fe(CO)₅ ha sido utilizado previamente como catalizador introducido desde la fase vapor para generar partículas de hierro de un tamaño de 13-24 nm.^{[Yang 1985], [Lee 2001]} Hay que recordar, que este precursor ha sido empleado en numerosas ocasiones para la obtención de SWCNTs por otros grupos de investigación,^{[Eres 2004], [Lee 2002]} pero siempre en fase gas (vaporizado), nunca se ha desarrollado una síntesis adsorbido previamente a una superficie.

La figura 2.8 muestra imágenes topográficas de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) correspondientes a la adsorción sobre una superficie de SiO₂ de disoluciones de los

dos precursores de hierro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La adsorción por deposición en gota de disoluciones 0.5 mM de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 2-propanol, produce alta densidad de partículas sobre la superficie, 6.6 partículas/ μm^2 , y partículas de alturas 4.5 ± 0.9 nm (figura 2.8 (a)). Altas densidades del precursor catalítico conlleva la formación de agregados, lo que supone superficies no aptas para el crecimiento de SWCNTs.

En la figura 2.8 (b) y (c) se muestra la adsorción del precursor de disoluciones de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en 2-propanol, a concentraciones más bajas, sobre SiO_2 . Es fácil advertir que la densidad de partículas adsorbidas en la superficie es significativamente menor que en el caso anterior, llega a ser de 0.3, 0.4 y 0.6 partículas/ μm^2 para 6, 95 y 475 mM respectivamente. Los valores en altura del catalizador son 4.6 ± 1.7 , 5.7 ± 1.4 y 5.8 ± 2.4 nm, para las tres concentraciones respectivamente.

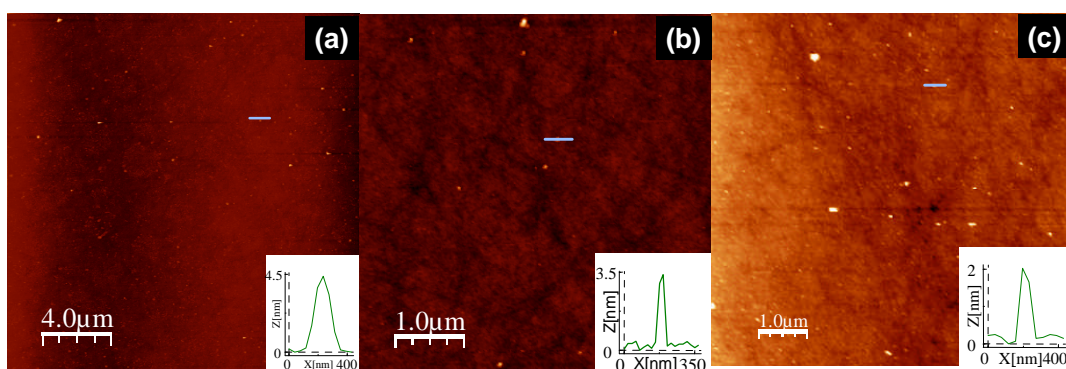


Figura 2.8. Imagen topográfica tomada por AFM de una distribución de tamaño homogénea para el precursor catalítico adsorbido sobre superficie de SiO_2 . En cada una de las imágenes se inserta el perfil de la altura topográfica de las partículas metálicas en nm. (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.5 mM, (b) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 6 mM, (c) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 475 mM.

Así mismo, el uso de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como precursor, origina superficies más limpias para el crecimiento dado su adecuada descomposición térmica esperada en el proceso CVD. Además, la adsorción por gota depositada directamente sobre el soporte de SiO_2 , produce una distribución heterogénea de las partículas, observándose grandes clusters en regiones locales de la superficie con alturas por encima de los 100 nm.

Cada uno de los dos precursores, una vez depositado en superficie, e introducido en el sistema CVD, fue sometido al paso de un flujo de H₂ a una temperatura de 850-900° C, para producir la reducción del hierro y originar metal en su estado nativo o estado cero-valente. Este proceso, en el caso del Fe(NO₃)₃·9H₂O es esencial para asegurar la completa reducción de los átomos de hierro y en el caso del Fe(CO)₅ solo sería necesario para impedir la presencia de trazas de óxido de hierro superficial.

Adicionalmente, se ha estudiado el efecto que tiene la temperatura en el crecimiento de los nanotubos de carbono de pared única usando Fe(NO₃)₃·9H₂O como precursor catalítico en un rango de temperaturas comprendido en 800-950° C, fluyendo etileno sobre una superficie de SiO₂ que contiene una distribución homogénea de nano-partículas metálicas de hierro. La distribución homogénea de las partículas de hierro alcanza con una concentración de 0.5 mM. Se ha empleado un tiempo de reducción de 10 min. a 700 °C, para evitar la aglomeración de las partículas de hierro por difusión sobre el sustrato.

El resultado final del proceso de crecimiento de SWCNTs, se ilustra en la figura 2.9. De acuerdo con esta figura, la longitud de los SWCNTs se incrementa considerablemente desde unas pocas micras con una temperatura de crecimiento de 800 °C, a varias decenas de micras aplicando 950 °C, (figura 2.9 y 2.10). Se debe destacar, que la variación en los diámetros de los SWCNTs es moderada variando en un rango de 1-3 nm (figura 2.9). Es remarcable, la gran longitud alcanzada para los SWCNTs aislados alcanzando una longitud por encima de las 70 μm y diámetro constante de 2.4 nm, a una temperatura de crecimiento de 950° C (figura 2.10).

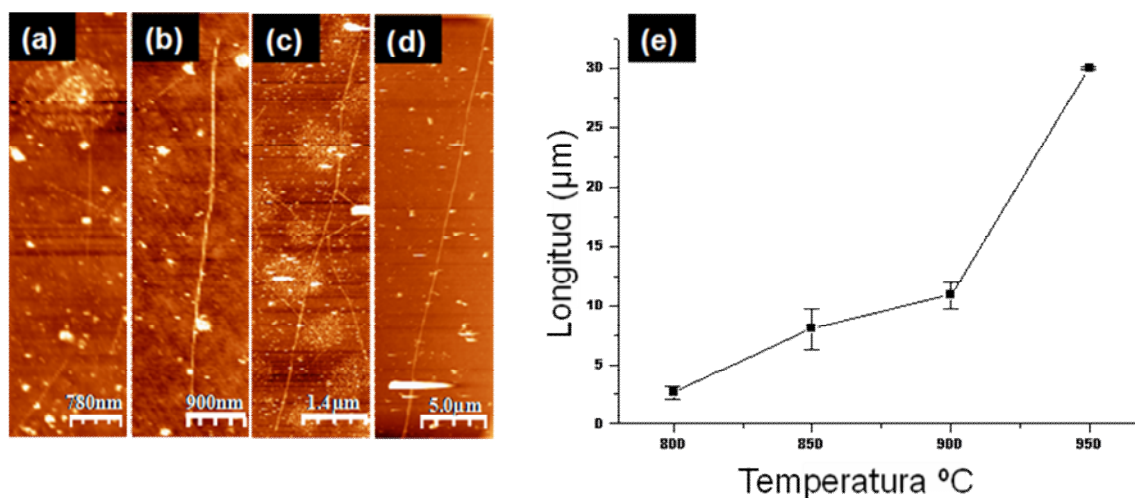


Figura 2.9. Imagen topográfica tomada por AFM de SWCNTs crecidos sobre substratos de SiO_2 usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas: **(a)** 800°C con una longitud de $2.63 \pm 0.55 \mu\text{m}$, y altura de $1.7 \pm 0.6 \text{ nm}$; **(b)** 850°C con una longitud de $8.03 \pm 1.73 \mu\text{m}$ y altura de $1.7 \pm 0.7 \text{ nm}$; **(c)** 900°C con una longitud de $10.87 \pm 1.17 \mu\text{m}$ y altura de $2.1 \pm 0.9 \text{ nm}$ y **(d)** 950°C longitudes superiores a las $60 \mu\text{m}$ y alturas de $3 \pm 0.3 \text{ nm}$. **(e)** Representación de la longitud de los SWCNTs frente a la temperatura del proceso.

Una posible explicación al hecho del incremento de la longitud con el aumento de la temperatura de crecimiento, es el incremento del gradiente de temperatura creado sobre la nano-partícula entre la zona más expuesta a la descomposición exotérmica del hidrocarburo etileno y la zona más inaccesible, aquella que está en contacto directo con el substrato SiO_2 , donde se produce el proceso endotérmico de cristalización del nanotubo de carbono.^[Emmenegger 2003] Este alto gradiente, permite una mayor difusión de los átomos de carbono sobre la superficie del catalizador que es la fuerza impulsora^[Amelinckx 1994] que posibilita el crecimiento más rápido del nanotubo. Con ello se alcanza una mayor longitud antes de que la partícula metálica quede inactiva o envenenada.

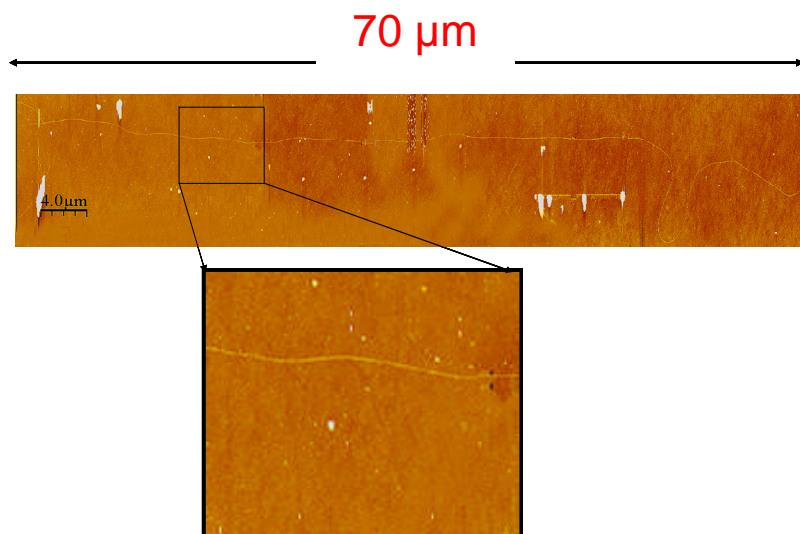


Figura 2.10. Imagen topográfica tomada por AFM de un SWCNT aislado sobre SiO_2 con una longitud mayor de $70 \mu\text{m}$ crecido a $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

En lo que respecta al crecimiento de SWCNTs empleando como precursor catalítico $\text{Fe}(\text{CO})_5$, las imágenes por AFM muestran superficies mucho más limpias (figura 2.11) si lo comparamos a las obtenidas con el precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esto es probablemente debido a que la degradación térmica del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, conlleva solo la formación de Fe^0 y CO (este último arrastrado por el flujo de gases aplicado en el sistema CVD) en vez de óxidos de hierro. Cabe destacar que crecimientos similares en CVD desarrollados en el mismo rango de temperaturas que los usados para el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ no muestran el esperado efecto de incremento en la longitud de los SWCNTs cuando se emplea $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Creemos que esto es consecuencia de la menor densidad de nanopartículas para el caso del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ respecto al $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Es conocido que para el crecimiento de nanotubos tipo MWCNTs hay un aumento en la longitud de los nanotubos a medida que se incrementa la densidad de las partículas catalíticas presentes en la superficie.^[Emmenegger 2003] En este trabajo se afirma que el incremento en la densidad del catalizador, supone no solo un incremento en la densidad de los nanotubos sino también un incremento en su longitud. Aportan como explicación a este fenómeno que el incremento en la densidad de las partículas, puede servir para promocionar en mayor medida la pirolisis del hidrocarburo. Esto supone un incremento en la difusión de los átomos de carbono a lo largo

de la superficie del nanotubo, obteniendo una mayor longitud en los MWCNTs. En nuestro trabajo, los SWCNTs crecidos utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en tres distintas concentraciones muestran similares diámetros con respecto a los obtenidos con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Algo que está de acuerdo con el trabajo publicado por Emmenegger, es que hemos sido capaces de observar usando $\text{Fe}(\text{CO})_5$, un aumento de la longitud de los SWCNTs a medida que incrementamos la concentración del precursor, es decir, al aumentar la densidad de partículas metálicas se consiguen incrementos en la longitud de los nanotubos de carbono. Así, a bajas concentraciones de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, por ejemplo, una concentración de 6 mM, las longitudes en SWCNTs son de $1.48 \pm 0.53 \mu\text{m}$, pero este valor se incrementa hasta $4.7 \pm 1.27 \mu\text{m}$ para una concentración de 475 mM (figura 2.11).

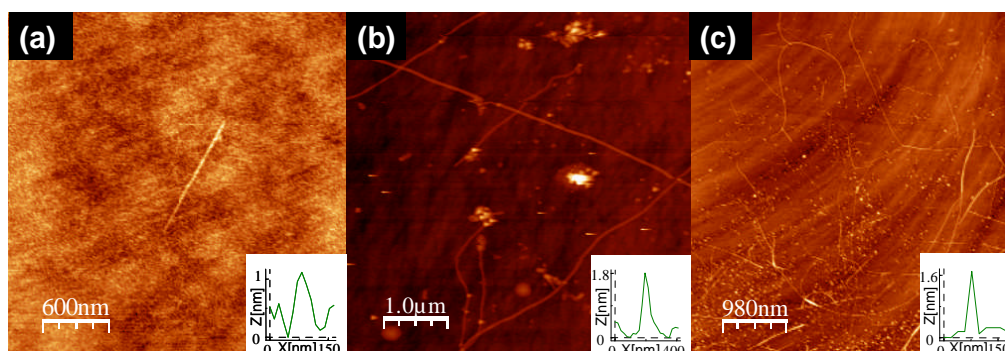


Figura 2.11. Imágenes topográfica por AFM tomadas de SWCNTs obtenidos por CVD desde disoluciones del precursor $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a diferentes concentraciones. En todas las imágenes se inserta la altura topográfica de los SWCNTs tomados como ejemplo. (a) $1.5 \pm 0.3 \text{ nm}$ de altura $1.48 \pm 0.3 \mu\text{m}$ de longitud para una concentración de 6 mM. (b) $1.9 \pm 0.6 \text{ nm}$ de altura y $2.94 \pm 0.94 \mu\text{m}$ de longitud para una concentración de 95 mM. (c) $1.8 \pm 0.6 \text{ nm}$ de altura y $4.37 \pm 1.27 \mu\text{m}$ de longitud para una concentración de 475 mM.

Este hecho indirectamente sugiere que hay una mínima cantidad de partículas catalíticas necesarias para incrementar la longitud de los SWCNTs antes de que la superficie quede colapsada por las partículas metálicas. Por ello, para el caso del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se consigue un buen control del diámetro de los SWCNTs y superficies limpias.

En conclusión, podemos asegurar que somos capaces de crecer SWCNTs en superficie, por CVD, en un rango de temperaturas entre 800 y 950° C, empleando dos tipos distintos de precursores catalíticos de hierro. Los experimentos han revelado que la temperatura empleada y/o la densidad de partículas son factores críticos para determinar la longitud de los SWCNTs crecidos en horizontal.

Así, cuando se emplea $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en bajas densidades, no se muestra un efecto aparente de la temperatura sobre la longitud de los SWCNTs, solo se consigue dicho aumento al incrementar la densidad de las partículas. Sin embargo, al usar como precursor catalítico el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hay un efecto significativo de la temperatura sobre la longitud de los SWCNTs. Con todo ello, estos estudios ponen de manifiesto que la elección correcta de un precursor catalítico de hierro y su concentración juega un papel clave en el proceso de crecimiento de SWCNTs por CVD a la hora de controlar la longitud de los nanotubos y la limpieza de la superficie. Esto es esencial, como un paso previo a la hora de desarrollar otros experimentos posteriores sobre los SWCNTs.

2.3.2 Síntesis de nanotubos de carbono empleando membranas porosas de óxido de aluminio.

Como un primer paso para integrar a gran escala, en diferentes dispositivos, nanotubos de carbono con una organización ordenada, se han desarrollado numerosos métodos para depositar, de manera selectiva, nanopartículas catalíticas con un tamaño adecuado y una distribución regular y repetitiva en el espacio. Esto garantiza un patrón regular a lo largo de la superficie, sobre el cual sea posible, en una segunda fase, crecer nanotubos de carbono de manera ordenada. Un método muy empleado es el de la litografía óptica, pero presenta el inconveniente de que las dimensiones obtenidas en el patrón son demasiado grandes para el tamaño de nanopartícula a depositar, que son las responsables, tras tratamientos químicos por CVD de nuclear nanotubos de carbono con un diámetro controlado.

Una posible alternativa al método de litografía óptica sería emplear un molde con oquedades o agujeros de talla nanométrica, los cuales puedan rellenarse de catalizador metálico y, tras un tratamiento en CVD, conseguir crecer nanotubos de carbono cuyo diámetro estuviera determinado por el tamaño de boca del poro. En nuestro trabajo hemos elegido como molde de poros, óxido de aluminio anodizado (AAO) para el crecimiento de nanotubos de carbono de manera ordenada.^[Lin 2007] Esta membrana se caracteriza por poseer una distribución hexagonal y homogénea de poros (ver figura 2.12), y soportar las temperaturas necesarias para el tratamiento del catalizador y el crecimiento de los nanotubos de carbono. La idea es sublimar una capa de hierro con un espesor controlado que actuará como catalizador, esperando que tras un tratamiento térmico consigamos percolar el hierro a través de los poros, generando nanopartículas metálicas cuyo diámetro vendrá determinado por el tamaño del poro.

Se observa que tras la deposición del hierro catalizador, la estructura porosa del patrón se sigue manteniendo, aunque se detecta una ligera disminución del diámetro del poro. Este efecto, se produce como consecuencia de la incorporación del hierro, no solo sobre la superficie de la membrana, sino también a las paredes internas de los poros. Por ello, la cantidad de hierro o espesor de la lámina depositado sobre la membrana AAO es crítico a la hora de obtener un tamaño de partícula catalítica idónea. Para nuestros experimentos el espesor ideal de la lámina de hierro a depositar sobre la membrana AAO es de 30 nm.

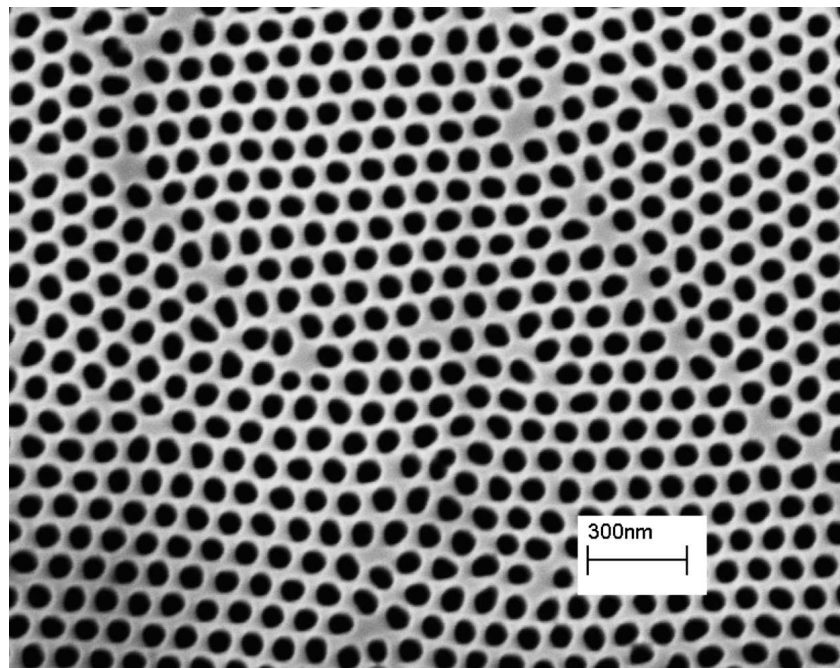


Figura 2.12. Membrana de alúmina anodizada (AAO) observada por microscopía electrónica de barrido (SEM).

En 1871 lord Kelvin ya se preguntó si la temperatura de fusión de una pequeña partícula metálica podía depender de su tamaño. En 1976 se comprobó experimentalmente sobre nanopartículas de oro con la ayuda de un microscopio de transmisión, observando una disminución de 638 K en la temperatura de fusión del oro para la talla nanométrica.^[Bufatt 1976] En condiciones normales, la temperatura de fusión del hierro es próxima a los 1500° C. Sin embargo, para láminas de hierro de espesor nanométrico, el comportamiento varía. A todo ello hay que sumar las condiciones extremadamente reductoras que se mantienen en el proceso de preparación del catalizador, gracias a una corriente de H₂ que fluye constantemente por todo el sistema CVD. Bajo esta atmósfera reductora la lámina de hierro de espesor controlado de 30 nm experimenta el proceso de fusión, percolando a través de los poros de la membrana AAO, cubriendo el interior de los agujeros y sus paredes internas ver figura 2.13.

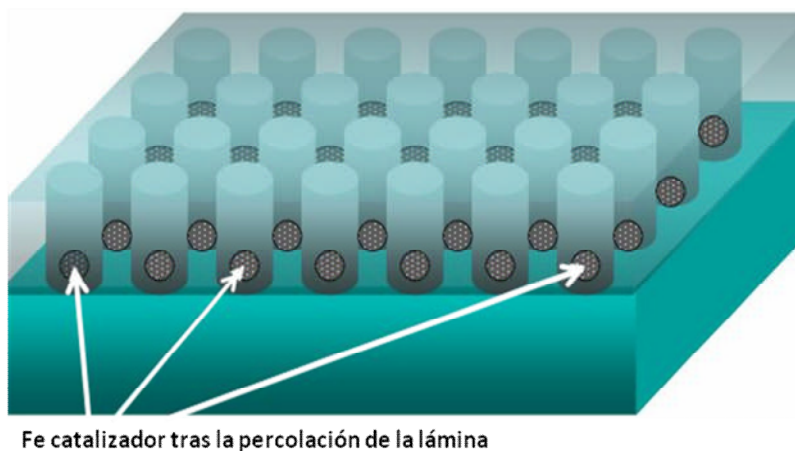


Figura 2.13. Representación del sistema AAO-lámina de hierro tras el tratamiento térmico de percolación a través de sus poros.

Como se ilustra a continuación en la figura 2.14, la idea es conseguir que los nanotubos de carbono nucleen a partir de los clusters de hierro alojados en el interior de los poros de la membrana AAO, gracias a la descomposición exotérmica del etileno a una temperatura de 900 °C, consiguiendo un orden a lo largo de la superficie de los nanotubos de carbono. Después de la cual se enfría el sistema CVD hasta alcanzar la temperatura ambiente.

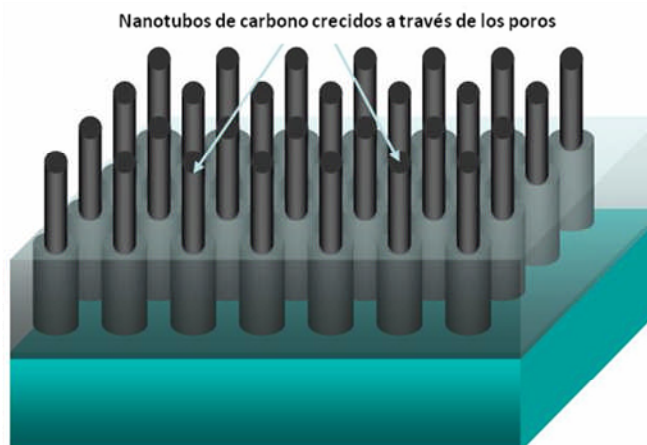


Figura 2.14. Representación del crecimiento de nanotubos de carbono a través de la membrana AAO rellena previamente con hierro metálico percolado desde una lámina de espesor controlado.

Con el intento de demostrar la influencia del efecto patrón que ejerce la membrana AAO sobre el crecimiento ordenado de nanotubos de carbono, se llevaron a cabo dos experimentos basándonos en los siguientes puntos en común:

1. Una vez colocada la membrana AAO entre el sustrato de silicio y la lámina de hierro con un espesor de 30 nm (sistema Si/AAO/Fe), se lleva a cabo el tratamiento térmico de percolación del hierro a través de los poros de la membrana. A continuación se retira cuidadosamente en medio acuoso la membrana AAO antes del crecimiento de los nanotubos de carbono. De esta forma, el hierro percolado, queda depositado en forma de clusters de tamaño nanométrico de manera homogénea y ordenada a lo largo de la superficie de silicio, quedando un sistema Si/Fe antes del tratamiento CVD, ver figura 2.15.
2. El sistema Si/AAO/Fe se trata directamente en un crecimiento típico de CVD.

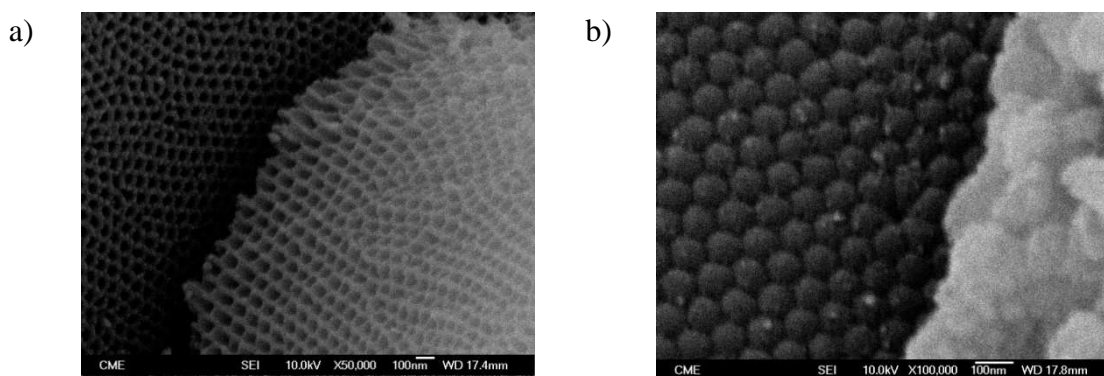


Figura 2.15. (a) Imagen SEM de la membrana AAO antes de depositar la lámina de hierro. (b) Imagen SEM de la superficie de silicio tras haber retirado la membrana AAO quedando los cluster de hierro ordenados a lo largo del sustrato.

2.3.2.1 Crecimiento de CNTs empleando el sistema Si/Fe

En un primer experimento CVD, y una vez removida la membrana AAO en medio acuoso, se obtienen partículas de hierro organizadas sobre la superficie de silicio (figura 2.15

(b)). A continuación se procede al tratamiento en CVD para crecer nanotubos de carbono. En la figura 2.16, se muestra un ejemplo del resultado final. Como se puede ver, se detecta una elevada densidad de nanotubos de carbono que podría asociarse a la alta concentración de partículas metálicas que actúan como centros de nucleación.

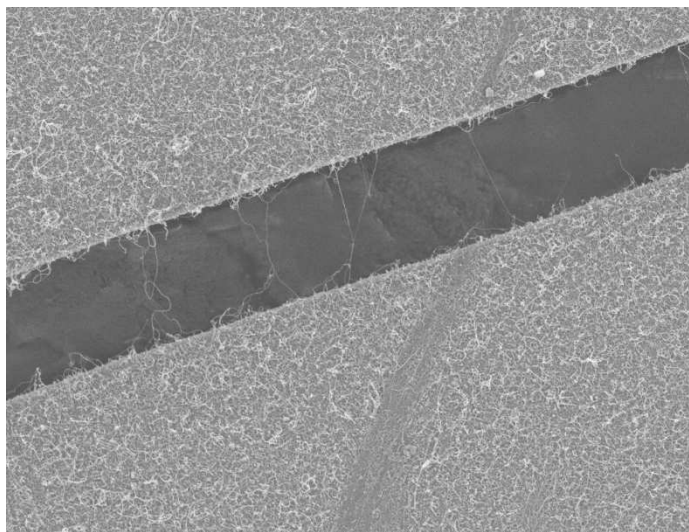


Figura 2.16. Imagen tomada en SEM del sistema Fe/Si con nanotubos de carbono tras el tratamiento en CVD.

En la figura 2.17 se muestra una imagen topográfica de AFM del sistema Fe/Si tras un tratamiento térmico similar al crecimiento de nanotubos de carbono, en lo que respecta a tiempo y temperatura empleados pero sin flujo de etileno. El objetivo de este experimento, es comprobar lo importante que es mantener la membrana AAO durante el tratamiento de CVD para garantizar un orden en los nanotubos finalmente crecidos. Así, sin membrana y debido a la difusión térmica que alcanzan las partículas de hierro sobre la superficie de silicio, el patrón de las partículas conseguido por el efecto de la membrana AAO es ahora inexistente, con lo que se producirá un crecimiento masivo de nanotubos de carbono sin orden aparente a lo largo del sustrato.

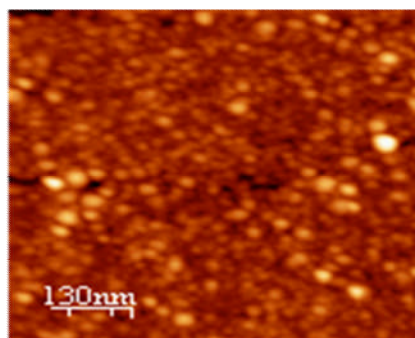


Figura 2.17. Imagen tomada en AFM del sistema Fe/Si tras un tratamiento térmico similar al utilizado en CVD para crecer nanotubos de carbono en lo que se refiere a la temperatura empleada y tiempo total de duración del experimento sin pasar fuente de carbono.

2.3.2.2 Crecimiento de CNTs empleando el sistema Si/AAO/Fe

El crecimiento masivo de nanotubos de carbono sin un orden específico puede ser controlado cuando la membrana AAO se mantiene soportada sobre el silicio durante el tratamiento CVD. Esto se comprueba en un segundo experimento, en el cual la membrana permanece albergando en sus poros el hierro percolado previamente durante todo el proceso de crecimiento de nanotubos de carbono. En la figura 2.18 (a), se muestra una imagen tomada por AFM de la superficie de la membrana AAO sobre silicio donde algunos poros están rellenos de hierro. Tras la deposición de hierro, el diámetro del poro de la membrana experimenta una reducción de aproximadamente un 10 % respecto a su tamaño original. En la figura 2.20 (b), se muestra una imagen tomada por SEM del sistema Si/AAO/Fe una vez sometido al tratamiento de crecimiento de nanotubos de carbono por CVD. Se comprueba fácilmente, que en este caso, comparado con el sistema Si/Fe, la densidad de nanotubos de carbono crecidos es mucho menor. La membrana AAO con el tratamiento CVD se despegaba del sustrato de silicio, seguramente durante el proceso de enfriamiento, aunque no tenemos certeza segura de ello. La presencia durante el crecimiento de los nanotubos de carbono se comprueba por la existencia de clusters de hierro sobre el sustrato cumpliendo un patrón de

orden regular (marcadas en rojo en la figura 2.18 (b)) al contrario de lo ocurría en el sistema Fe/Si.

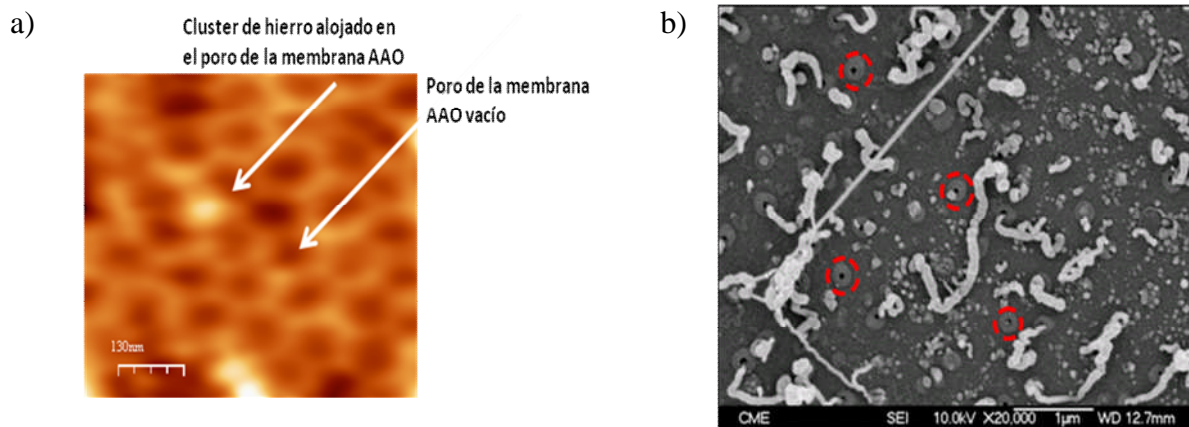


Figura 2.18. (a) Imagen tomada por AFM del sistema Si/AAO/Fe tras el tratamiento térmico en el que ha percolado el hierro a través de algunos de los poros de la membrana AAO. (b) Imagen tomada en SEM del sistema Si/AAO/Fe tras un tratamiento en CVD para crecer nanotubos de carbono. Se observan nanotubos de carbono emergiendo de los clusters de hierro (en rojo marcados dichos clusters).

Como se observa en la figura 2.18 (b), los clusters de metal hierro observados por SEM, se caracterizan por un núcleo oscuro en el centro y rodeados por un anillo gris más claro.

Tras estas consideraciones, se puede asegurar que el crecimiento de los nanotubos de carbono se genera exclusivamente desde las partículas de hierro alojadas en el interior de los poros. El tamaño de los clusters metálicos observados tras el tratamiento en CVD es mayor que lo esperado por el efecto molde de los poros. Esta observación se puede justificar por el hecho de que la adherencia de la membrana AAO sobre el soporte de silicio no es completa durante el tratamiento térmico, produciéndose un esparcimiento del cluster metálico sobre la superficie de silicio. Por otro lado, el hierro depositado sobre la membrana AAO penetra de manera no homogénea a lo largo de los poros mostrando diferente actividad catalítica para el crecimiento de las nanoestructuras de carbono. Por esta razón, no todos los clusters alojados

dentro de los poros son igualmente efectivos frente al crecimiento o nucleación de nanotubos de carbono. De hecho, si observamos la figura 2.19, se puede detectar la presencia de nanotubos de carbono largos creciendo desde los clusters metálicos junto con pequeñas partículas de carbono que se correspondería a nanotubos de carbono en un estado muy inicial de su nucleación. En la misma figura 2.19, se puede también detectar nanotubos de carbono con una morfología conocida como “bamboo-like”.

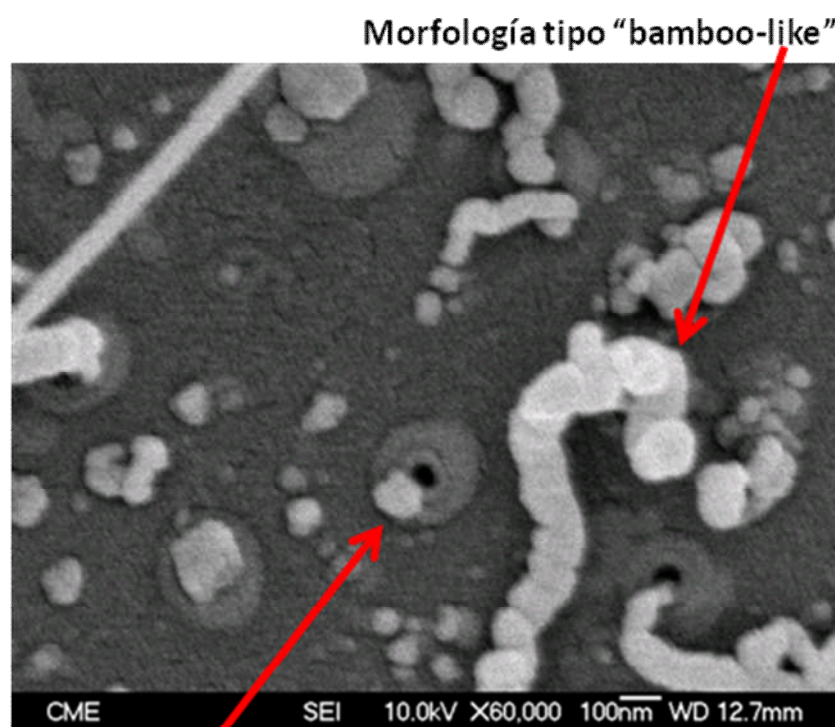


Figura 2.19. Imagen tomada por SEM del sistema Si/AAO/Fe tras el tratamiento térmico en el que ha percolado el hierro a través de algunos de los poros de la membrana AAO y se ha realizado un crecimiento de nanotubos de carbono por CVD. En esta figura se observan para los nanotubos de carbono morfologías tipo “bamboo-like” y también se observa cómo no todos los clusters alojados en los poros son igualmente efectivos en el crecimiento de morfologías tubulares de carbono

Normalmente, la formación de estas estructuras es consecuencia de la morfología de la partícula catalítica responsable de su crecimiento y de la precipitación de láminas de carbono

desde la disolución metal-carbono formado durante el proceso CVD. Estas estructuras se asocian con una extrusión no homogénea del carbono deformándose elásticamente dando lugar a estructuras no uniformes.^[Dai 2000]

Con respecto a otras morfologías minoritarias detectadas en el crecimiento, señalar que se observa la formación de nanotubos de carbono largos y rectos, con longitudes en la escala de la micra. En la figura 2.20, se muestra un análisis detallado de diferentes estructuras tubulares todas minoritarias y particulares obtenidas por el mismo tratamiento CVD en presencia de la membrana AAO frente a los nanotubos rectos y largos mayoritarios. La figura 2.20 (a) muestra otro ejemplo visto desde arriba de una estructura tipo “bamboo-like” emergiendo desde un cluster metálico. La figura 2.20 (b) proporciona en detalle la presencia de nanotubos rectos de varias micras de longitud. La presencia de defectos tales como pentágonos y heptágonos en la estructura gráfica de los nanotubos de carbono, pueden ser responsables de que los nanotubos de carbono se doblen durante el proceso de crecimiento.^{[Modi 2003], [Fan 1999]} Un ejemplo de este hecho se observa en las figuras 2.20 (c) y (d), donde se muestran nanotubos helicoidales y tipo gancho respectivamente.

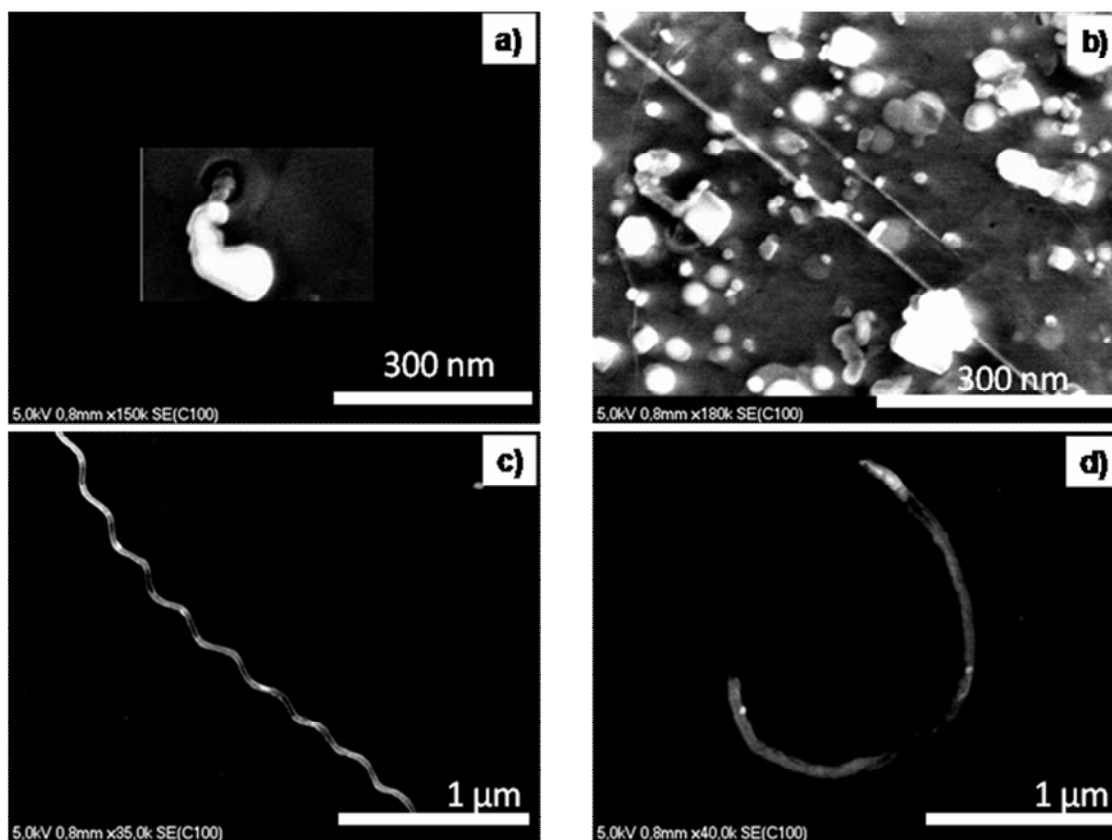


Figura 2.20. Imágenes tomadas por SEM de los diferentes tipos de estructuras obtenidas por CVD en presencia de la membrana AAO. (a) Estructura típica en este tipo de crecimientos por CVD con tipología “bamboo-like” emergiendo desde un cluster metálico. (b) Nanotubo de carbono recto y largo de más de 2 micras. (c) Nanotubo de carbono tipo muelle de varias micras de longitud. (d) Nanotubo de carbono doblado en forma de gancho debido quizás a la presencia de pentágonos y heptágonos en su estructura hexagonal.

2.3.3 Crecimiento de SWCNTs sobre diferentes tipos de superficies litografiadas.

Uno de nuestros primeros y principales objetivos dentro del campo de los nanotubos de carbono fue el de ser capaces de crecer nanotubos de carbono de pared única con gran longitud (en magnitudes de micra) y suspendidos sobre superficies que habían sido litografiadas previamente.

El esfuerzo por obtener SWCNTs suspendidos, resulta de interés ya que permite una caracterización relativa a las propiedades ópticas y eléctricas, y con ello construir dispositivos con interesantes funciones eléctricas, electromecánicas y químicas. Es indispensable para ello, crecer SWCNTs que no estén soportados sobre ningún sustrato salvo sus extremos; así las propiedades medidas no se verán afectadas por la interacción puesta en juego entre el nanotubo de carbono y el sustrato.

En la mayoría de los trabajos publicados el método más corriente para suspender SWCNTs, se basa en la colocación controlada de catalizador empleando máscaras de poli-metil metacrilato (PMMA) o poli-dimetil siloxano (PDMS) sobre pilares de SiO₂ litografiados. A continuación se estampa el precursor catalítico quedando solo sobre los pilares. Por último se arranca la máscara, evitando así la presencia de catalizador en otras zonas que no sean los pilares y se procede al crecimiento de SWCNTs (figura 2.21).^{[Franklin 2000],[Cassel 1999]}

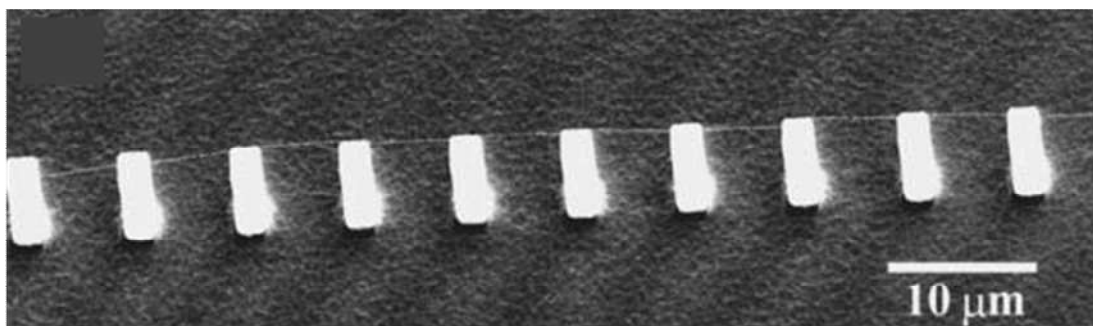


Figura 2.21. SWCNT ultra-largo atravesando varios pilares de SiO₂.^[Franklin 2000]

En nuestro caso, decidimos proceder de una manera más sencilla, depositando directamente el precursor catalítico sobre la superficie litografiada.

Con todo ello, una vez conseguida la superficie litografiada, procedemos a observar por microscopio óptico las zonas donde se ha realizado la litografía; decidiendo qué zona vamos a caracterizar por AFM antes y después del tratamiento de crecimiento de nanotubos de carbono de pared única por CVD (figura 2.22).

Tras recoger las imágenes, colocamos el precursor catalítico mediante deposición por gota de 20 μL desde una disolución 1 mM de nitrato de hierro (III) en isopropanol. Se realiza entonces, una calcinación a una temperatura de 700 °C en presencia de aire, que garantiza la formación de óxidos de hierro. Después, tras cerrar el sistema CVD, se genera una atmósfera suficientemente reductora para conseguir la formación de nanopartículas de hierro en estado cero-valente. A continuación, hacemos pasar etileno, originando el crecimiento de SWCNTs.

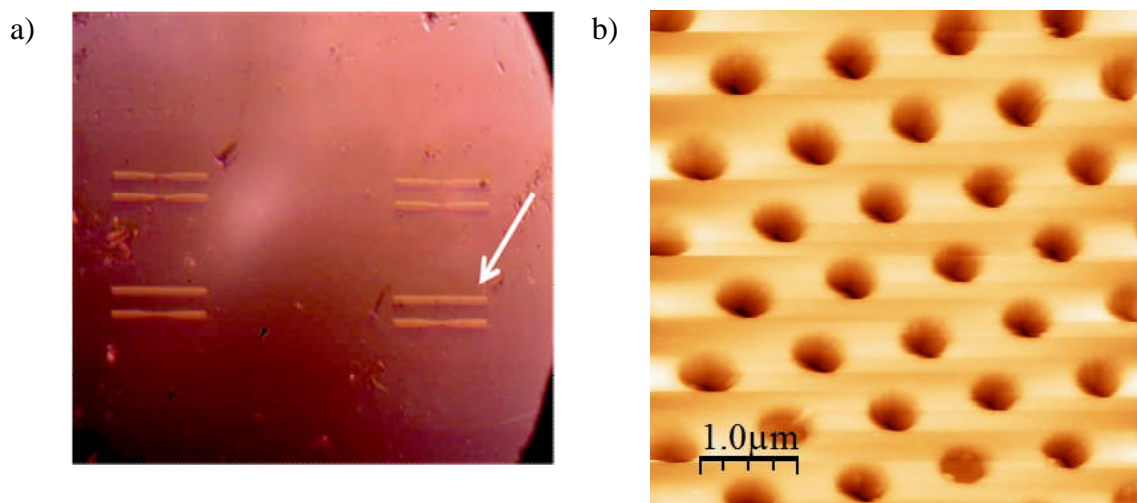


Figura 2.22. (a) Imagen tomada por microscopio óptico de la superficie de SiO_2 litografiada. Con la flecha se marca la zona a caracterizar por microscopía AFM. (b) Imagen tomada por AFM de la zona designada para caracterizar tras el crecimiento de los SWCNTs.

Tras el enfriamiento del sistema, se retira la muestra y se caracteriza por AFM. En la figura 2.23 se muestran imágenes de AFM tomadas antes y después del crecimiento de SWCNTs sobre la misma zona en una superficie de SiO_2 litografiada con agujeros de un diámetro de 300 nm. En la figura 2.24 (a) se detalla la presencia de nanotubos de pared única sobre agujeros litografiados por microscopía SEM y las figuras 2.24 (b), (c) y (d) muestran SWCNTs suspendidos a través de zanjas litografiadas sobre un sustrato de SiO_2 .

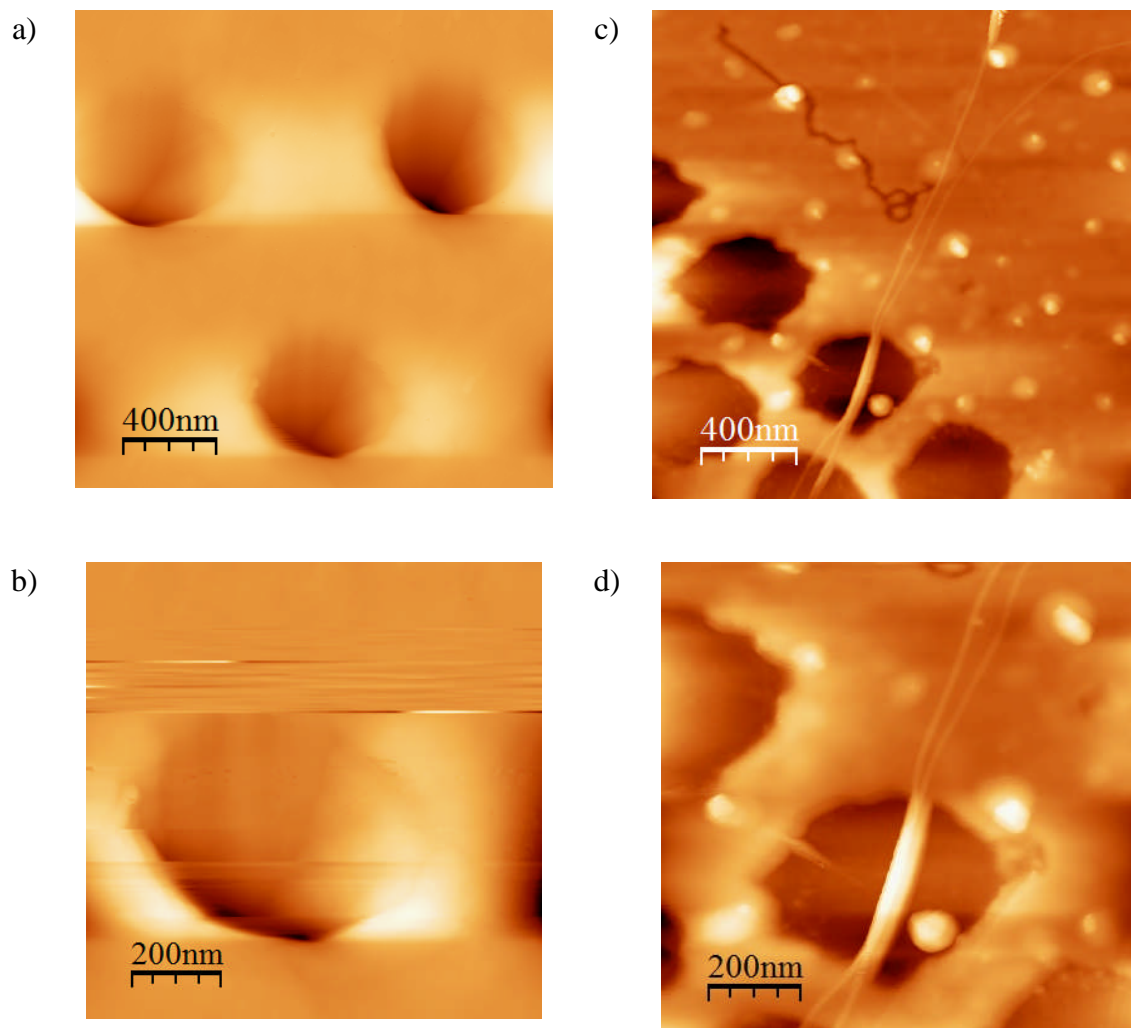


Figura 2.23. (a) Imagen tomada por AFM de la superficie de SiO₂ litografiada antes del crecimiento por CVD. (b) Imagen tomada por AFM ampliada de la misma superficie antes del crecimiento. (c) Imagen tomada por AFM de la misma zona tras el crecimiento de SWCNTs, se puede observar como dos SWCNTs consiguen atravesar el agujero litografiado. (d) Imagen tomada por AFM de la misma zona que en (c) pero ampliada.

Como se observa en las figuras 2.24 (c) y (d), al tomar imágenes de AFM de SWCNTs suspendidos sobre las zanjas, se observan artefactos extraños. En realidad estos artefactos son producto de la imposibilidad por parte de la punta de AFM de realizar un escaneo óptimo de la morfología de la muestra. Las zanjas presentan profundidades de hasta 1 μm . Una vez que la punta de AFM llega al borde de la zanja, no le da tiempo a levantarse antes de acabar el

barrido de la zona. El resultado a simple vista parece más bien que el nanotubo está tocando el fondo de la zanja (figura 2.24 (d)), o bien que vibra como la cuerda de una guitarra (figura 2.24 (c)).

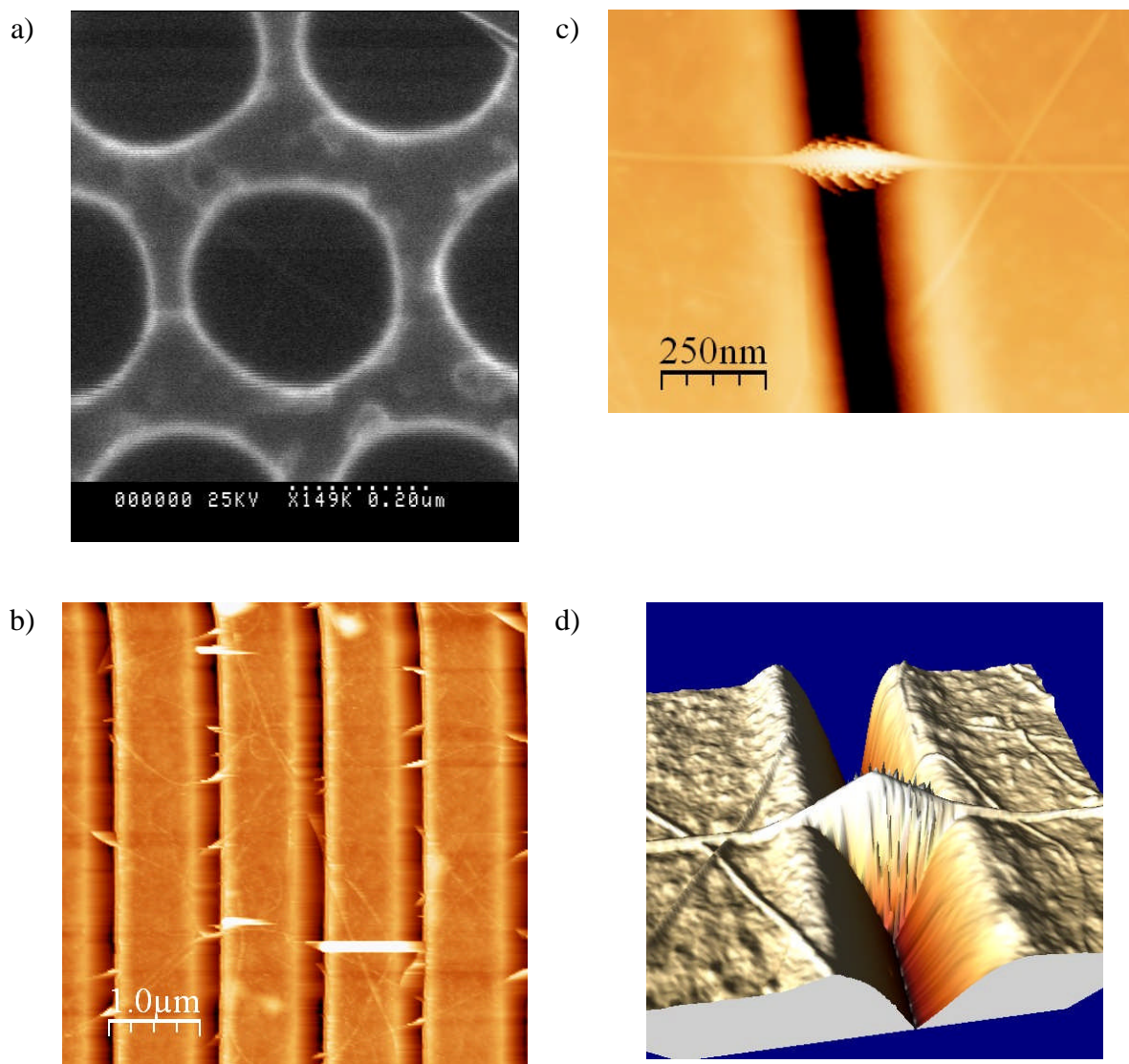


Figura 2.24. (a) Imagen tomada por SEM de la superficie de SiO_2 litografiada tras el tratamiento por CVD. (b) Imagen tomada por AFM ampliada de un substrato de SiO_2 litografiado con zanjas de una anchura de 100 nm tras el crecimiento de SWCNTs sobre ella. (c) Imagen tomada por AFM de la misma zona ampliada donde se observa un único SWCNT atravesando la zanja. (d) Imagen de AFM tratada con el programa WSxM de la imagen (c) el relleno que se observa dentro de la zanja se debe a un error del artefacto al vibrar el SWCNTs cuando contacta la punta de AFM sobre él.

2.3.4 Crecimiento vertical de agregados de SWCNTs empleando para ello fuentes de carbono no tradicionales en CVD.

A continuación nos proponemos sintetizar sobre sustratos de cuarzo y SiO_2 SWCNTs en disposición vertical, en alta densidad y con una elevada pureza. Obtener una producción masiva de nanotubos de carbono de alta pureza sobre un sustrato, supone disponer de ellos de manera vertical, en concreto lo que se conoce en la bibliografía de manera coloquial como síntesis de SWCNTs en “cepillo” o “alfombra”. Nuestro interés en crecer SWCNTs en disposición vertical se centra en el beneficio que esto supondrá en el estudio futuro de sus propiedades físicas y a los posibles efectos sinérgicos que pueden derivarse de la condición de anisotropía impuesta por el crecimiento vertical, como por ejemplo en sus propiedades ópticas.^[Murakami 2004]

El crecimiento vertical y alineado de MWCNTs ha sido ampliamente reportado.^{[Wei 2002], [Zhang 2001], [Fisher 2003]} Sin embargo, en el caso de la síntesis de SWCNTs en disposición vertical, tradicionalmente se ha conseguido siempre bajo la aplicación de fuertes campos eléctricos y magnéticos.^{[Zhang 2001], [de los Arcos 2002], [Jorio 2002]} Recientemente, se ha reportado un nuevo método que conduce a una síntesis eficiente de SWCNTs de alta pureza en disposición vertical, utilizando para ello CVD e incorporando en la síntesis vapor de agua.^[Hata 2004] En nuestro caso, tratamos de crecer SWCNTs en disposición de “cepillo” con longitudes dentro de la escala de la micra por un proceso térmico, desarrollando una técnica de síntesis directa de SWCNTs y, concretamente, sobre una superficie de silicio y cuarzo como sustratos sin ningún soporte intermedio. Este método no usa una deposición convencional del catalizador sobre el soporte, como sería por técnica de deposición de lámina fina de metal. En nuestro caso se emplean como precursores catalíticos metálicos acetato de molibdeno y acetato de cobalto de manera combinada, desde disoluciones de las sales que impregnan de manera homogénea, empleando la técnica de deposición “dip-coating”. Esta técnica de deposición,

consiste en la inmersión sobre una disolución de un substrato en disposición vertical a una velocidad controlada y constante. La función del acetato de molibdeno tras la generación de óxidos de molibdeno por calcinación, no es la de nucleación de los nanotubos de carbono, sino evitar la aglomeración de las partículas metálicas de cobalto que actúan como catalizadores o semillas de los nanotubos de carbono de pared única en disposición vertical. Esta técnica de deposición de catalizadores, combinado con unas temperaturas bajas de crecimiento, y empleando como fuente de carbono un alcohol, es lo que se conoce como proceso ACCVD.^[Maruyama 2002] Pero la cuestión que nos planteamos es por qué utilizar bajas temperaturas de crecimiento, cuando las temperaturas utilizadas en los procesos CVD convencionales funcionan.

El substrato elegido para crecer los SWCNTs en disposición vertical es preferentemente el silicio. Actualmente se tiene conocimiento de que es crucial diseñar técnicas de crecimiento eficaces para incorporar SWCNTs en disposición vertical a substratos de silicio u otros materiales sólidos como sería el cuarzo, para el diseño y construcción de dispositivos y componentes electrónicos. Sin embargo, hay un problema intrínseco a todo esto, y es la formación de siliciuros metálicos o lo que es lo mismo, la reacción que se produce entre el substrato y las partículas metálicas que actúan como puntos de nucleación para los nanotubos de carbono, dado las elevadas temperaturas alcanzadas (900-1000° C) en los procesos CVD convencionales. Lo que en definitiva deteriora las funciones catalíticas de los metales.^[Guldi 2003]

Por ello, es necesario rebajar esa temperatura de trabajo, que es la temperatura por la cual se facilita la descomposición exotérmica de las fuentes de carbono convencionales empleadas en CVD (hidrocarburos). Entendemos, que utilizando alcohol como fuente de carbono es posible rebajar esa temperatura de crecimiento, o lo que es lo mismo, imposibilitar la formación de siliciuros metálicos consiguiendo incorporar átomos de carbono para generar SWCNTs en disposición vertical. Además, y como se apuntaba en la sección 2.1.7, el alcohol al descomponer genera una mínima cantidad de hollín, con lo que dificultamos la formación de carbono amorfo durante el proceso de crecimiento.

Las imágenes tomadas por SEM de campo cercano (FESEM) (figura 2.25), demuestran la presencia en alta densidad de nanotubos de carbono en disposición vertical

formando lo que se denomina una disposición en “cepillo”, con un diámetro medio de 30 nm. La longitud media medida de los nanotubos es de 5 μm .

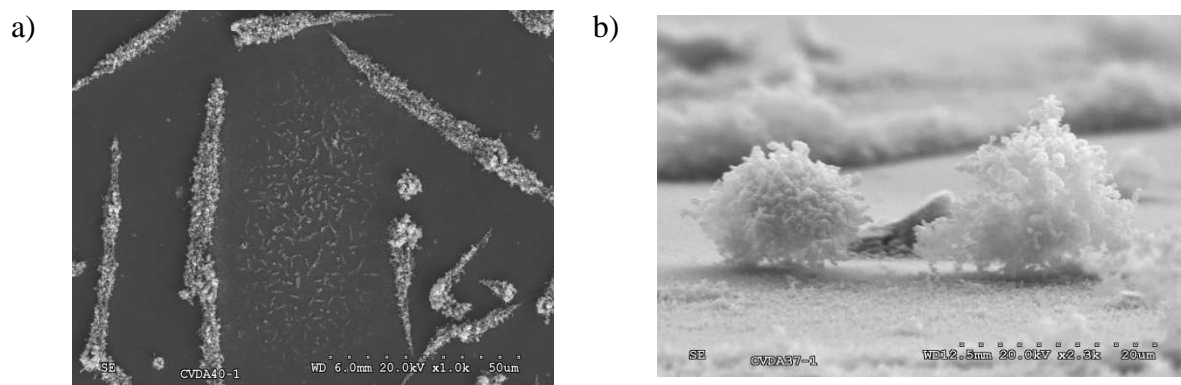


Figura 2.25. (a) Imagen tomada por SEM a bajos aumentos de una superficie de silicio donde se observan colonias de cepillos de nanotubos de carbono tras el tratamiento por ACCVD. (b) Imagen tomada por SEM a grandes aumentos donde se observa aglomeraciones cuasi-esféricas de nanotubos de carbono depositadas sobre una alfombra o manto de nanotubos de carbono.

El siguiente aspecto a resolver es si se trata de MWCNT o agregados uniformes de SWCNT que no se habían reportado hasta el momento. Para ello empleamos HRTEM y Raman en superficie.

Antes de proceder a los análisis por HRTEM, es indispensable arrastrar la muestra crecida en el soporte de silicio y depositarla en una superficie adecuada para la observación bajo microscopía electrónica de transmisión. Para ello se realiza un tratamiento basado en aplicación suave de ultrasonidos (evitando la formación de defectos estructurales en los nanotubos arrastrados) en un disolvente como el etanol, que no interfiere en la composición de los posibles SWCNTs. Desde la suspensión obtenida, se deposita una gota en la superficie deseada para su correcta observación en TEM.

La estructura de SWCNTs alineada en forma de agregados y en ausencia de nanotubos de carbono de pared doble o múltiple, queda demostrada tras la exploración por HRTEM. En la figura 2.26 se muestra una imagen de HRTEM donde se observan SWCNTs alineados

longitudinalmente. Además se confirma que los agregados de SWCNTs se mantienen rodeados de una pared de carbono amorfo que los confina actuando como “envoltorio”, dando lugar a esas agrupaciones de nanotubos de pared única.

En la figura 2.27 se observa una imagen de HRTEM a altos aumentos de uno de los agregados de SWCNTs. En esta figura se puede diferenciar el diámetro (1.2 nm) de uno de los SWCNTs embebidos.

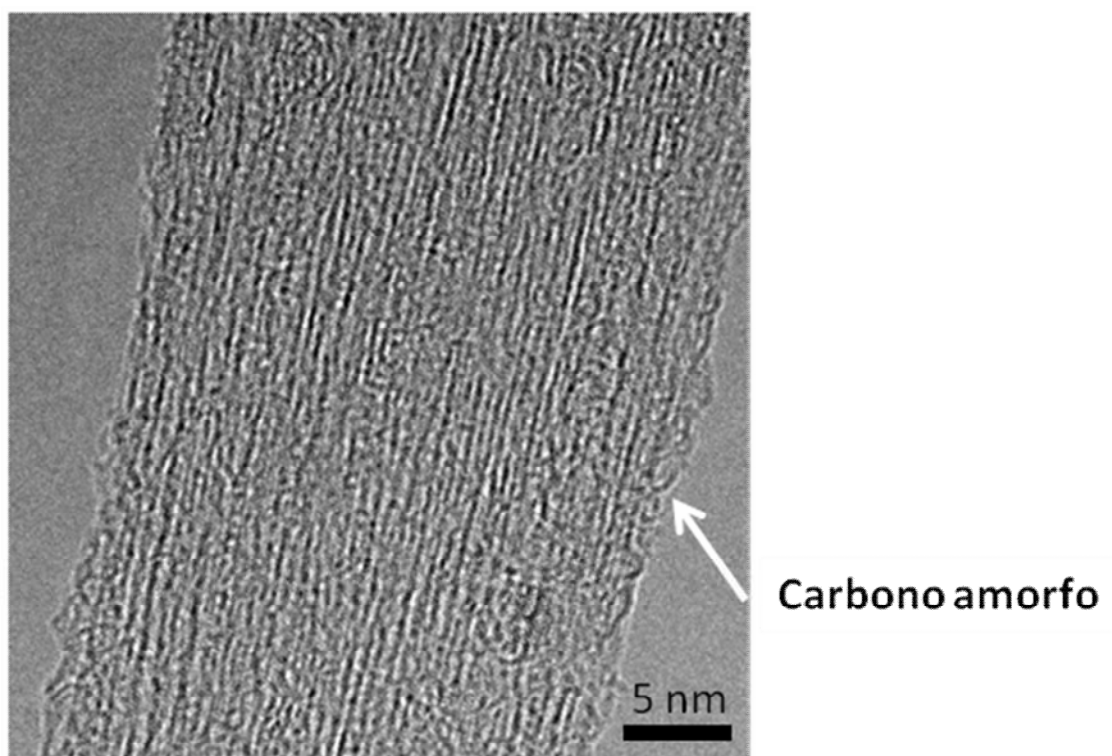


Figura 2.26. Imagen tomada por HRTEM donde se comprueba la existencia de agregados de SWCNTs embebidos en carbono amorfo.

Los diámetros medidos se corresponden a nanotubos de carbono de pared única. Esto se corrobora tras un proceso de aplicación de ultrasonidos más energética que nos permite destruir la pared de carbono amorfo y liberar los SWCNTs (ver figura 2.28).

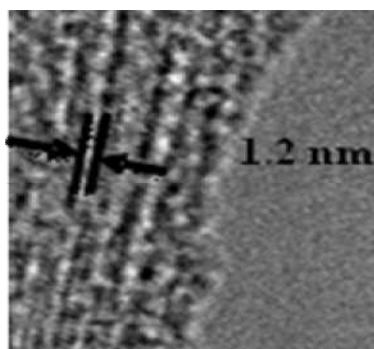


Figura 2.27. Imagen ampliada de la figura 2.26 donde se observa el diámetro (1.2 nm) de un SWCNT embebido dentro del paquete de nanotubos.

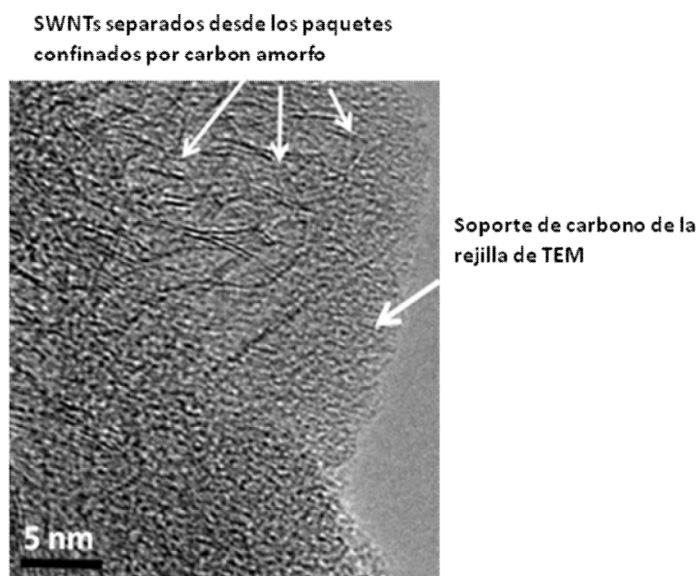


Figura 2.28. Imagen tomada por TEM tras un proceso de separación basado en aplicación de ultrasonidos enérgica en etanol. Se observa la presencia de SWCNTs aislados sobre el soporte de carbono de la rejilla de TEM.

Las dimensiones de los SWCNTs sintetizados fueron también evaluadas a partir de isothermas tipo BET de nitrógeno a 77 K. La isoterma de adsorción representada, la cual es la media de dos isothermas experimentales, se muestra en la figura 2.29. Con la intención de aplicar a un dato de adsorción real la ecuación BET, es habitual usar la ecuación BET en forma lineal en la región $0.05 < x < 0.4$, de la isoterma, donde

$$x = \frac{P}{P_0} \quad (2.12)$$

Que es la relación entre la presión de equilibrio de adsorción, (P) y la presión de vapor del adsorbato, (P_0).^[Roque 2007] El área de superficie específica se calcula por medio de la ecuación BET representada en la figura 2.29. La distribución del tamaño de poro de los SWCNTs sintetizados, corresponde a la teoría funcional de densidad no local, mostrada en la figura 2.30

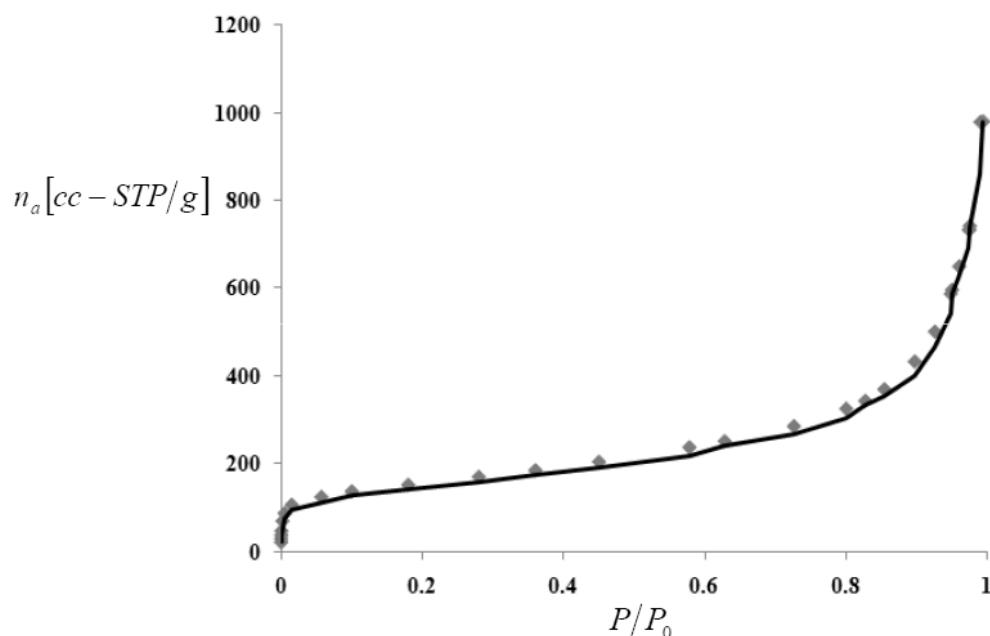


Figura 2.29. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K de los agregados de SWCNTs sintetizados.

En la Tabla 2.1 se muestran los datos de adsorción, donde se comprueba que los SWCNTs analizados exhiben una superficie área específica relativamente grande. En resumen, el volumen de microporo calculado es $W_{MM} \approx 0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$. La distribución de tamaño de poro calculado, indica que los SWCNTs presentan una distribución de poro ligeramente

heterogénea, con un diámetro medio de 1.35 nm. Los resultados también demuestran, la ausencia de mesoporosidad en la muestra. Este resultado refuerza lo observado por HRTEM.

La alta pureza de los SWCNTs puede inferirse de los datos de adsorción de nitrógeno dado que este material presenta una distribución de tamaño de poro mucho más estrecha que para aquellos materiales que contienen cantidades apreciables de otras estructuras carbonosas (tabla 2.1).

Muestra	S^{BET} [m^2/g]	$W_{MP}^{Dubinin}$ [cm^3/g]	W_{MP}^{LT} [cm^3/g]	D_{mode}^{SF} [nm]	D_{mode}^{NLDFT} [nm]
C-Nanotubo	530	0.22	0.20	1.3	1.4

Tabla 2.1 Parámetros de adsorción medidos.

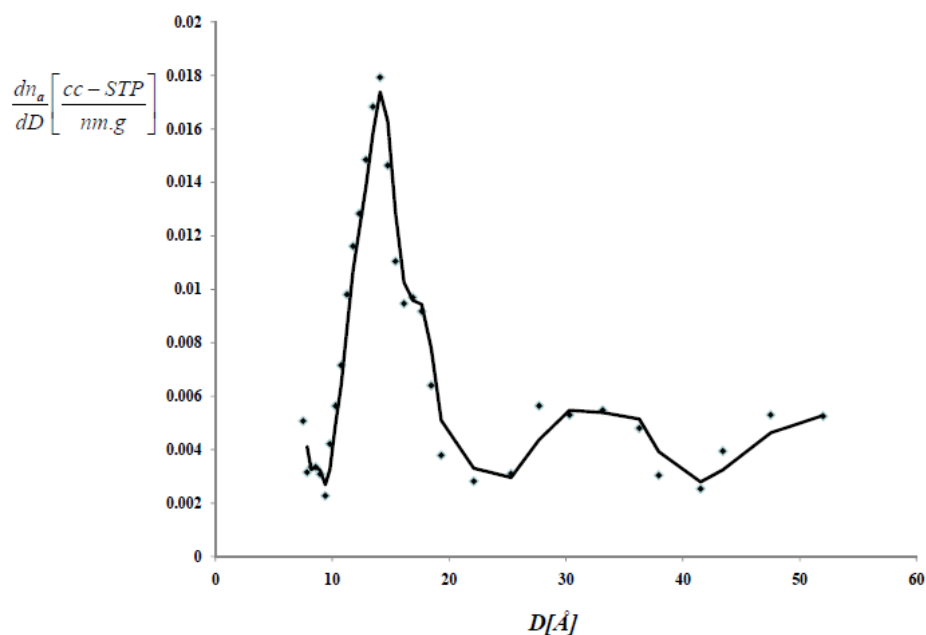


Figura 2.30. Distribución de tamaño de poro de los SWCNTs sintetizados empleando la teoría funcional de densidad no local.

La presencia de baja cantidades de impurezas en el material sintetizado (carbono amorfo) se puede confirmar también a partir del análisis termogravimétrico (figura 2.31). Donde se observa que la pérdida de peso es mucho menor en un amplio rango de temperaturas (100-650 °C), lo que indica una mínima cantidad de carbono amorfo presente.

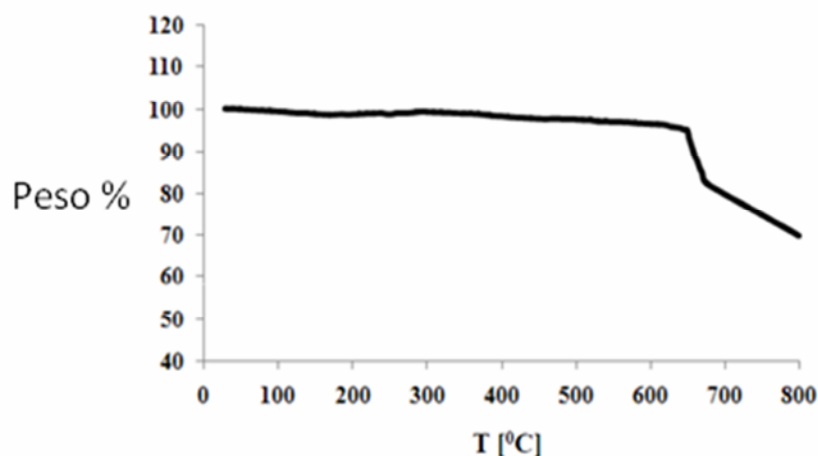


Figura 2.31. Perfil termogravimétrico de los SWCNTs sintetizados.

Las medidas de espectroscopia Raman confocal (figura 2.32) fueron realizadas usando un láser de argón a 514.5 nm. El espectro Raman representado, está tomado bajo cinco medidas en distintas localizaciones de la superficie de silicio. Como puede verse, la intensidad del pico a 1592 cm^{-1} (banda G) y la alta intensidad de esta banda con respecto al pico cercano a 1350 cm^{-1} (banda D), nos indica una elevada pureza de los SWCNTs sintetizados.^[Domingo 2007] La banda G se corresponde a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial, es decir, las oscilaciones en el plano de los átomos de carbono que conforman la pared gráfica de los SWCNTs. La banda D (“disorder induced”) es una banda no permitida en Raman en el caso de una lámina perfecta e infinita de grafito, pero la presencia de vacantes, defectos, tamaño finito de red, etc..., en suma la pérdida de simetría, hace que pueda observarse.^{[Domingo 2007],[Saito 1998]}

Respecto a la zona de respiración radial (RBM), la dependencia de la frecuencia en esta zona para un SWCNT con el diámetro es simple, encontrándose teóricamente la relación:

$$d(nm) = \frac{248}{\nu(cm^{-1})} \quad (2.13)$$

Donde d es el diámetro (nm) y ν es la frecuencia de vibración (cm^{-1})^[Li 2004] La forma de los picos pertenecientes a la zona RBM fijados por debajo de 300 cm^{-1} , fue obtenida a partir de espectros con láseres a distinta energía en el rango de 1-3 eV, ya que a cada energía de excitación solo se observan los SWCNTs que tienen alguna transición electrónica E_{ii} resonante con la misma. Las señales de la zona RBM muestran picos a 210, 216, 225, 235 y 270 cm^{-1} . Estos picos quedan relacionados con el diámetro aplicando la ecuación 2.12, obteniéndose un rango de diámetros pequeño comprendido entre 0.9-1.2 nm que está acorde con lo observado por HRTEM.

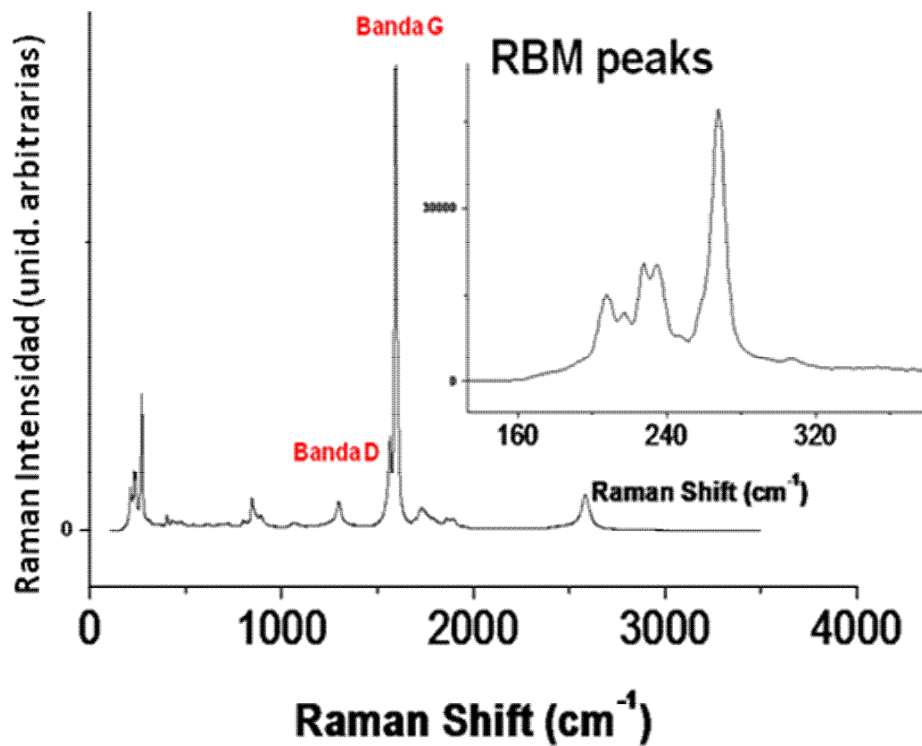


Figura 2.32. Espectro Raman en superficie de la muestra de SWCNTs crecidos por ACCVD, donde se detectan las bandas D y G y se puede observar por la imagen insertada la zona RBM con la cual se ha calculado el diámetro de los SWCNTs.

2.3.5 Funcionalización Supramolecular de SWCNTs con una diada Pc-C₆₀ fullereno

Las ftalocianinas (Pcs) han sido ampliamente utilizadas en la preparación de diadas en sistemas dador-aceptor en combinación con C₆₀ fullerenos (figura 2.33 (b)), siendo este último, (fullereno C₆₀) un excelente aceptor de electrones.^[Guldi 2002]

La mayoría de estas diadas conjugadas Pc-C₆₀ han sido estudiadas tanto en disolución como en el estado sólido observándose en todos los casos, separación de cargas fotoinducido, de larga duración.^{[Torres 2007], [Guldi 2005]} Un estudio reciente realizado una diada conjugada Pc-C₆₀ (figura 2.33 (a)) ha demostrado que este sistema es capaz de adsorberse y organizarse sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) dando lugar a la formación de fibras y láminas (figura 2.34 (a) y (b)).^[Bottari 2008]

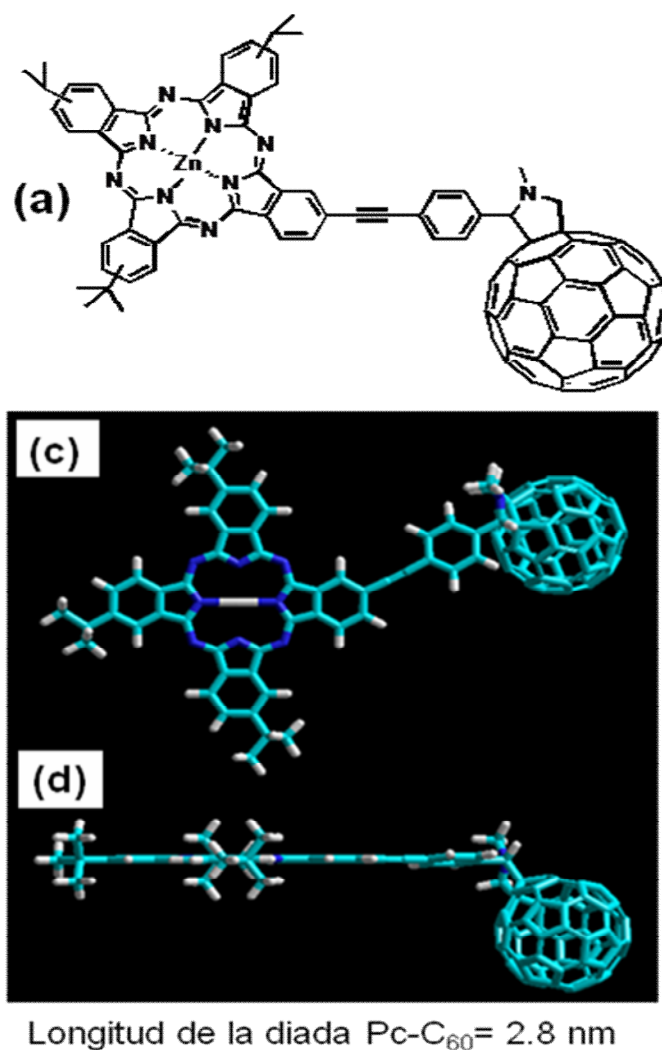


Figura 2.33. (a) Estructura molecular de la diada conjugada Pc-C_{60} que presenta un espaciador rígido fenil-etenil entre las unidades de la ftalocianina y el fullereno C_{60} . (b) Representación por Hyperchem (campo de fuerza MM^+) de la diada Pc-C_{60} , vista desde arriba. (c) Representación por Hyperchem (campo de fuerza MM^+) de la diada Pc-C_{60} vista lateral, donde se observa la forma plana de la parte aromática de la ftalocianina. Longitud total de la diada (2.8 nm), calculada por Hyperchem (campo de fuerza MM^+).

La diada Pc-C_{60} empleada en este estudio, presenta un espaciador rígido fenil-etenil con una longitud total de la diada conjugada de 2.8 nm (figura 2.33 (c)) Esta distancia ha sido estimada optimizando la estructura con el programa Hyperchem (campo de fuerza MM^+).

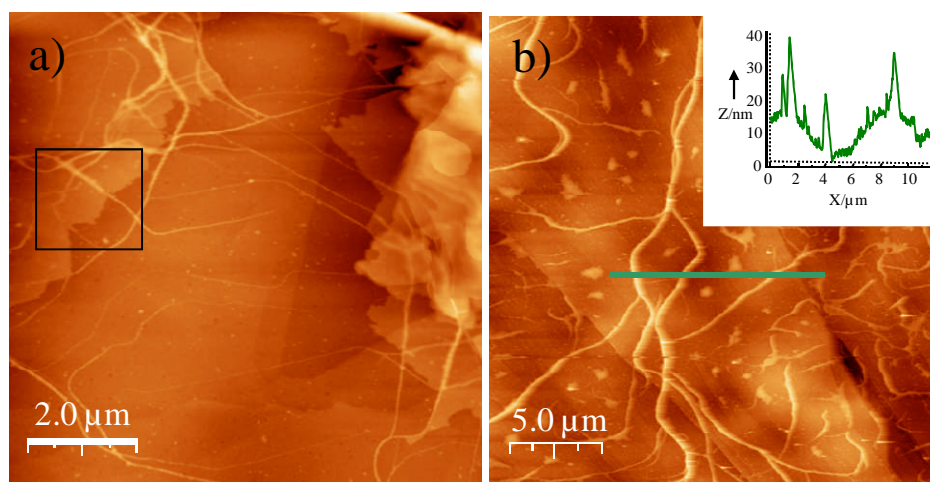


Figura 2.34. Imágenes topográficas tomadas por AFM de la diada Pc-C₆₀ depositada desde disolución por gota sobre HOPG.^[Bottari 2008] (a) Deposición desde una concentración a 10⁻⁵ M (a) y 10⁻⁶ M (b). En (a) se muestra en la región resaltada una fibra de la diada "enterrada" bajo láminas formadas desde de la misma diada Pc-C₆₀. (b) Se observa el perfil de altura topográfica de varias fibras depositadas sobre HOPG.

Este estudio realizado por Bottari *et al* nos llevó a plantear la posibilidad de una funcionalización supramolecular entre la diada Pc-C₆₀ y la pared de SWCNTs sintetizados por CVD en disposición horizontal sobre superficie aislante de SiO₂. Con ello se intentaría aprovechar la posible de tipo tipo π entre el fullereno C₆₀ y la pared del nanotubo de carbono. Además, una vez adsorbida la diada a la pared del SWCNT, la distancia total de 2.8 nm que presenta la diada conjugada, no se vería modificada, ya que el espaciador localizado entre el fullereno y la ftalocianina es rígido, con lo que no cabe la posibilidad de plegamientos del sistema al adsorberse en la superficie del nanotubo.

Una vez sintetizados los SWCNTs y habiendo observado la morfología de varios de ellos por AFM se adsorbe la diada Pc-C₆₀ sobre la pared del nanotubo de carbono utilizando la técnica de deposición por gota ("drop-casting") (figura 2.35). En todos los casos, se observa un incremento de altura equivalente a la distancia de la diada conjugada Pc-C₆₀ (2.8 nm). Esto confirmaría la funcionalización supramolecular sobre la pared gráfita del nanotubo.

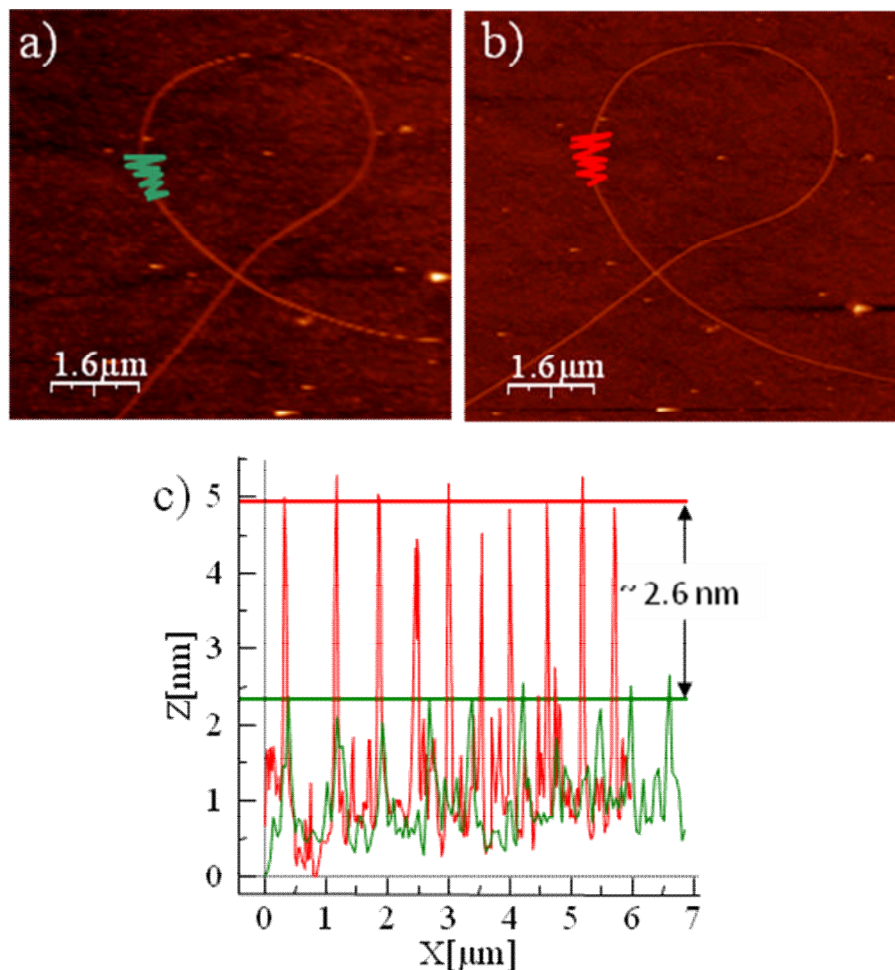


Figura 2.35. Imágenes topográficas tomadas por AFM de un mismo SWCNT (a) antes y (b) después de la deposición por “drop-casting” de la diada conjugada Pc-C₆₀ a una concentración de 10^{-9} M sobre una superficie de SiO₂ con SWCNTs crecidos por CVD. (c) Perfil topográfico tomado por AFM de las líneas en zig-zag en (a) verde y en (b) rojo. Las líneas verde y rojo, representan respectivamente la altura media del SWCNT y del SWCNT con diada conjugada depositada, a lo largo de la región examinada.

Con el fin de obtener más detalle acerca del tipo de organización de la diada Pc-C₆₀ sobre el SWCNT vía fullereno C₆₀, y que además se produce una interacción tipo π entre las ftalocianinas, se realizan tres experimentos distintos. El primero es el estudio morfológico de

los nanotubos de carbono sobre los cuales ha sido depositada una disolución de las componentes que constituyen la diada conjugada por separado. El segundo es la funcionalización diada-SWCNT en presencia de piridina. Y el tercer experimento es la funcionalización sobre el mismo SWCNT, observándose un incremento de altura equivalente a la distancia de la diada, para a continuación lavar con tolueno esperando la completa redisolución de la diada y la recuperación de la altura original del SWCNT.

En el primer experimento en un intento de demostrar los factores claves que influyen en la organización supramolecular de la diada conjugada Pc-C₆₀ sobre la pared del nanotubo de carbono, se deposita sobre un substrato de SiO₂ con SWCNT crecidos por la técnica CVD en disposición horizontal, disoluciones de los dos componentes por separado. Estos son: etenil-benzaldehido de la ftalocianina sustituida (figura 2.36 (a)) y N-metil-3,4-fullerenopirrolidina (figura 2.36 (b)).

Ambas componentes, fueron preparadas por separado en disoluciones a concentraciones de $10^{-9} M$ y depositadas por gota sobre los SWCNTs crecidos. Se observa por AFM, la inexistencia de organización supramolecular sobre los SWCNTs de cada una de las dos componentes, (figura 2.36 (e)) para el caso de la fracción etenilbenzaldehido de la ftalocianina sustituida y (figura 2.36 (f)) en el caso de la componente N-metil-3,4-fullerenopirrolidina.

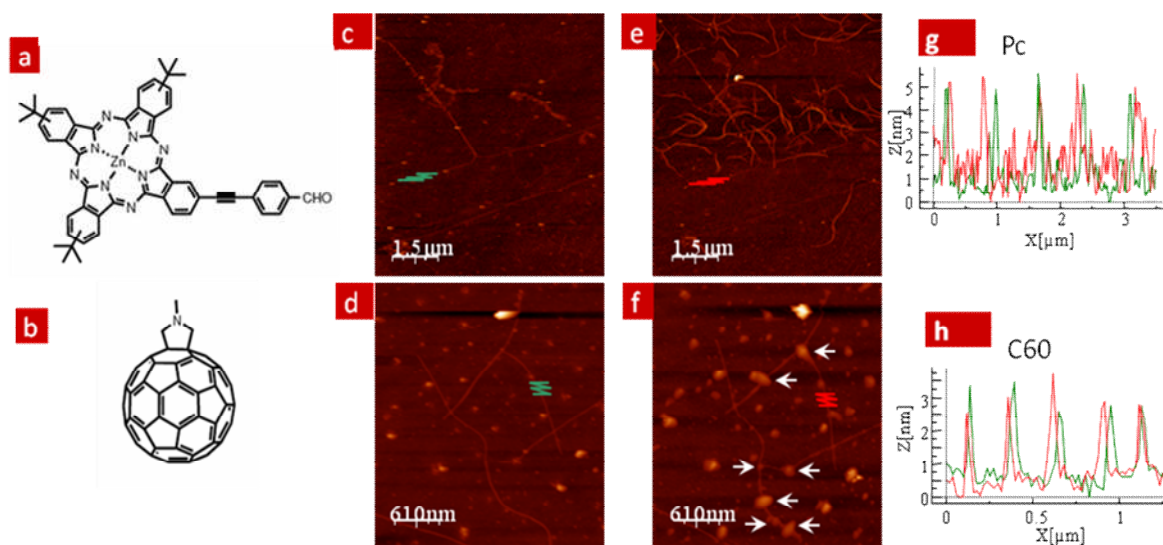


Figura 2.36. Organización de la ftalocianina aldehído sustituida y del fullereno C_{60} sobre SWCNT crecidos por CVD sobre sustrato de SiO_2 . (a) Estructura molecular de Tri(terc)butil(benzaldehído-4-etinil) ftalocianato de Zn (II). (b) Estructura molecular de N-metil-3,4-fuleropirrolidina. Imágenes topográficas tomadas por AFM de (c) antes y (e) después de la deposición por “drop-casting” de la ftalocianina aldehído sustituida a una concentración de $10^{-9} M$. En (e) la formación de fibras de Pc organizadas en forma de fibras es observada sobre el sustrato de SiO_2 , mientras que el perfil topográfico en AFM (g) de las líneas en zig-zag en (c) verde y en (e) rojo revelan que no existen cambios apreciables en la altura de los SWCNTs. Imágenes topográficas tomadas por AFM en (d) antes y (f) después de la deposición por “drop-casting” del fullereno C_{60} a una concentración de $10^{-9} M$. Las flechas en (f) indican la presencia de agregados que están localizados sobre la superficie de los SWCNTs. Los perfiles topográficos tomados por AFM (h) de las líneas en zig-zag verde (d) y rojo (f) detectan en algunos casos, incrementos de 1 nm en altura para los SWCNTs.

Como se observa en la figura 2.36 (e) en el caso de la ftalocianina aldehído sustituida, se produce interacción tipo apilamiento π - π entre las Pcs, generando fibras en las inmediaciones del nanotubo de carbono. La altura medida antes y después de la deposición de la Pc sobre el SWCNT es la misma, lo que indica que no hay interacción sobre la pared gráfica. Para el caso del fullereno sustituido, las imágenes tomadas por AFM en la figura 2.36 (f) muestran que las moléculas C_{60} no se localizan tampoco de manera específica sobre el SWCNT, generándose en la mayoría de los casos agregados en las inmediaciones de los SWCNTs.

Posteriores estudios realizados también por AFM sobre la propiedad de organización de la diada sobre SWCNT fueron llevados a cabo en presencia de piridina. La piridina es una molécula conocida por promover la disgregación en Pcs de Zn (II) a través de la coordinación axial de su átomo de nitrógeno con el metal central del macrociclo.^[Guldi 2002] La presencia de piridina en una disolución de la diada conjugada Pc-C₆₀ en tolueno a una concentración de 10⁻⁹ M suprimiría la organización de la diada sobre la parte del nanotubo de carbono, induciendo un alto grado de desorden. En la figura 2.37 se muestran los resultados obtenidos por microscopía en AFM, donde se puede observar que no existe incremento de altura para un mismo SWCNT antes y después de la deposición.

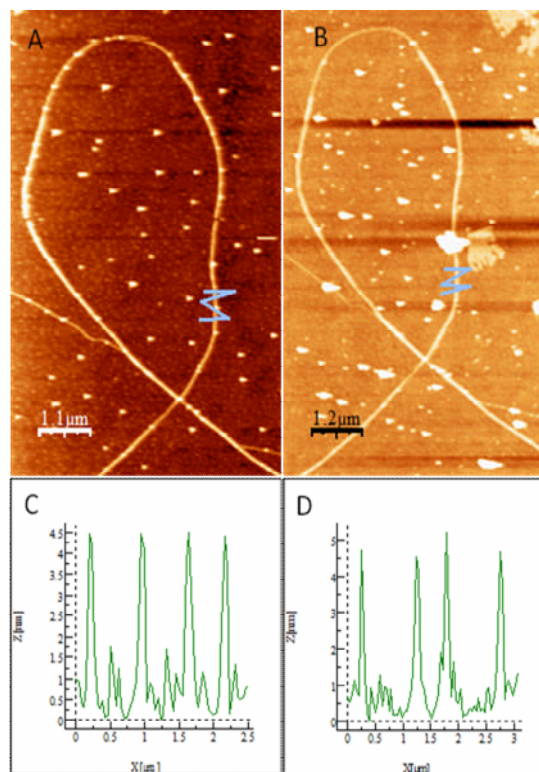


Figura 2.37. Imagen topográfica tomada por AFM de un mismo SWCNT antes (a) y después (b) de la deposición por “drop-casting” de la disolución Pc-C₆₀ a una concentración de 10⁻⁹ M y piridina a una concentración de 10⁻² M . El perfil topográfico sobre el mismo nanotubo de carbono antes (c) y después (d) de la deposición, muestra que no hay incremento de altura al depositar disolución de la diada conjugada.

El tercer experimento se realiza depositando por “drop-casting” la diada conjugada Pc-C₆₀ a una concentración de $10^{-5} M$ sobre una muestra de SWCNT crecidos por CVD. Los resultados mostrados en la figura 2.38, revelan un aumento en altura equivalente a la distancia calculada para la diada en varios nanotubos de carbono (figura 2.38 (a) antes y (b) después de la deposición. A continuación se lava con tolueno sumergiendo el substrato durante 24 h. En la figura 2.38 (c) se observa que tras el tratamiento de la superficie sumergida en disolvente tolueno, se recupera la altura original de los SWCNTs estudiados, comprobándose la desorción completa de la diada volviendo el nanotubo de carbono a su altura original.

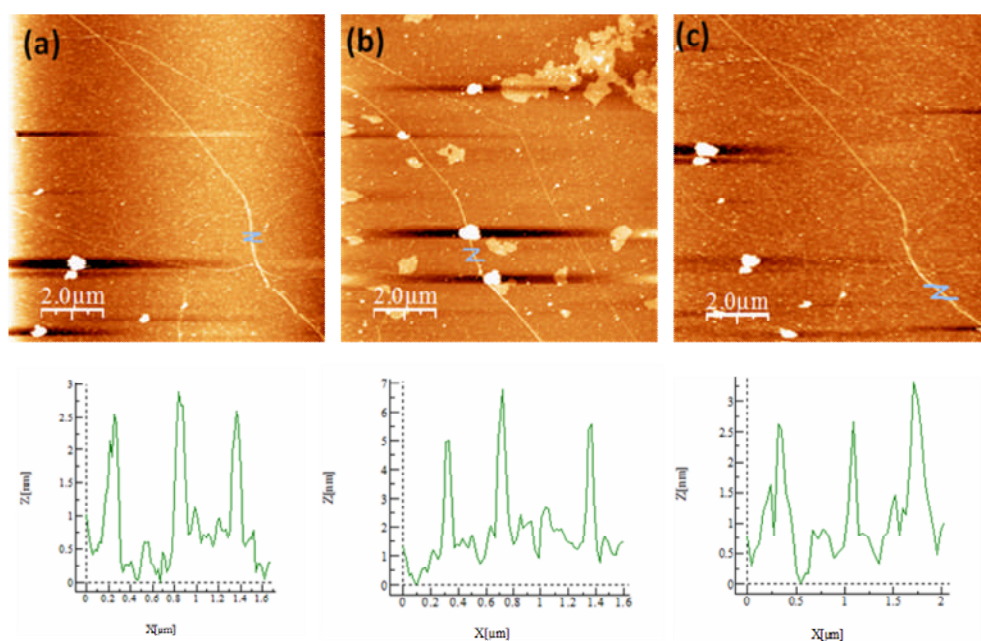


Figura 2.38. Ejemplo de tres imágenes tomadas por AFM de un mismo SWCNT sintetizado por CVD sobre SiO₂ antes y después del drop-casting y tras sumergir el substrato en tolueno. (a) Antes del “drop-coasting” la altura topográfica medida es aproximadamente de 2nm. (b) Después del “drop-casting” se observa un incremento de unos 3 nm. (c) Después de lavar con tolueno se recupera la altura original del nanotubo SWCNT.

Con los datos observados, se propone un modelo de funcionalización supramolecular de la diada conjugada Pc-C₆₀ de manera longitudinal sobre la pared del SWCNT. Este modelo propuesto y representado en la figura 2.39 reúne las características comprobadas experimentalmente en los anteriores tres experimentos. Esto es: (i) cambio de altura del SWCNT que coincide con la altura calculada para la diada conjugada. (ii) las dos componentes por separado que constituyen la diada no se organizan sobre la pared del SWCNT. (iii) La interacción con el nanotubo de carbono es vía fullereno C₆₀ dado la tendencia por parte de la componente ftalocianina a interaccionar entre sí.

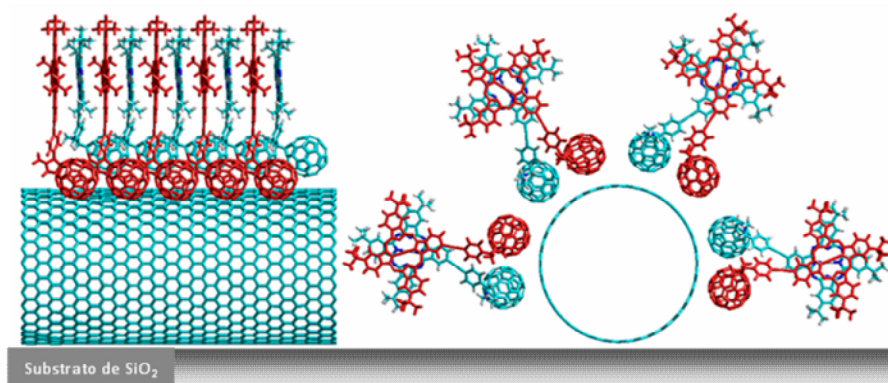


Figura 2.39. Modelo propuesto de organización supramolecular de la diada Pc-C₆₀ sobre la pared de un SWCNT.

Tras los experimentos realizados por deposición en modo “drop-casting” hemos observado como principal desventaja, que el recubrimiento, aún siendo homogéneo a lo largo del eje del nanotubo de carbono, no se produce en la totalidad de los SWCNTs crecidos por CVD. Esto es achacable al proceso de secado de la gota una vez depositada. Al secarse, existen zonas del sustrato donde se concentra la diada Pc-C₆₀ por la retirada paulatina del disolvente. Esto hace que muchos nanotubos queden sin posibilidad de adsorber las moléculas por no haber contacto directo entre nanotubo y molécula. Por ello, pensamos en métodos alternativos de deposición con la intención de obtener un recubrimiento homogéneo en todos los SWCNTs crecidos.

Nos proponemos realizar el mismo experimento empleando una deposición en modalidad “dip-coating”. Esto es, realizando la inmersión del sustrato de SiO₂ con SWCNTs crecidos, en una disolución de la diada conjugada Pc-C₆₀ en disolvente tolueno a una concentración de 10⁻⁵ M con una velocidad de inmersión controlada de 4 cm/min. Con ello se pretende conseguir la funcionalización homogénea a lo largo del eje del nanotubo de carbono, y que esto se produzca en la totalidad de los SWCNTs presentes en el sustrato. En la figura 2.40 se muestra imágenes obtenidas en deposición por “dip-coating”.

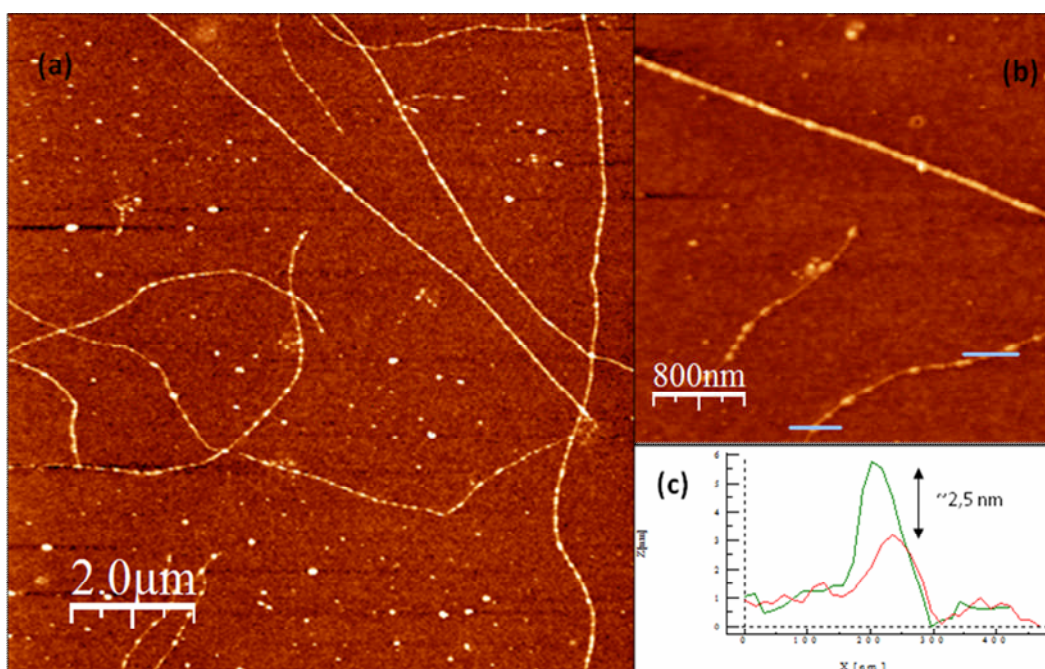


Figura 2.40. Imágenes topográficas tomadas por AFM de SWCNTs tratados por “dip-coating” en una disolución de Pc-C₆₀. (a) Imagen a bajos aumentos donde se observan varios SWCNTs decorados parcialmente por Pc-C₆₀ tras la deposición. (b) Imagen tomada a altos aumentos. En uno de los SWCNT se mide la altura topográfica con y sin la diada Pc-C₆₀. (c) Perfil de altura del SWCNT con y sin adsorción de la diada Pc-C₆₀. Se detecta incremento de altura que coincide con la longitud de la diada Pc-C₆₀.

Por último destacar que este sistema conjugado de manera supramolecular podría tener aplicaciones potenciales en dispositivos solares gracias a la separación de cargas que se produce en la diada Pc-C₆₀.

Habiéndose detectado la generación de estados de separación de cargas fotoinducidos en diadas Pc-C₆₀ tanto en disolución como en estado sólido, es de esperar que una vez fotoexcitada la diada conjugada en el rango espectral de la banda Q, 650-680 nm (figura 2.41), se produzca una transferencia de carga hacia el fullereno, quedando con carga positiva la Pc y con carga negativa el fullereno. A continuación se podría producir una transferencia de carga desde el C₆₀ hacia el SWCNT pudiendo disminuir el ancho de banda prohibida de los SWCNTs tipo semiconductor. Estudios de las propiedades eléctricas de los SWCNTs funcionalizados para la diada conjugada Pc-C₆₀ están todavía en curso. Nuestro objetivo, en cualquier caso, ha sido conseguir una buena organización supramolecular sobre las paredes de los SWCNTs para posteriores caracterizaciones eléctricas del sistema diada-SWCNT.

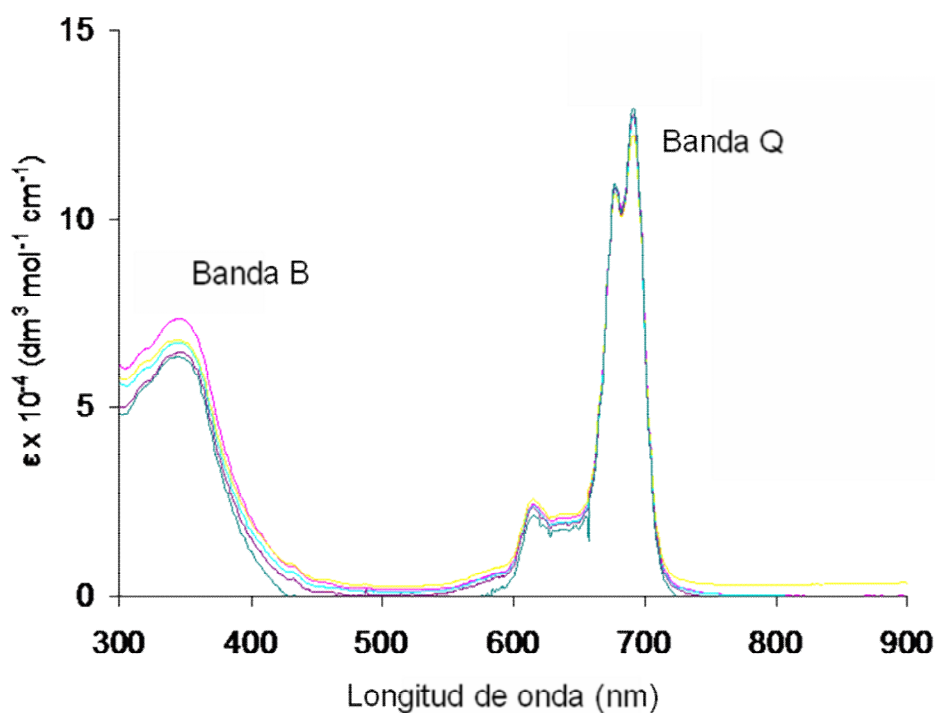


Figura 2.41. Espectro ultravioleta de la diada Pc-C₆₀.

2.4 CONCLUSIONES

El primer objetivo propuesto en esta tesis fue ser capaces de diseñar, construir y poner a punto nuestro sistema CVD, con la idea de que fuese un sistema de crecimiento de nanotubos de carbono versátil que nos permitiera acometer diferentes tipos de crecimiento. A partir de ahí, con los resultados cosechados y mostrados en este capítulo hemos demostrado que la manera de afrontar cada tipo de síntesis, depende de numerosas variables a ajustar. En el caso de la síntesis de SWCNTs en disposición horizontal, queda patente que la temperatura de crecimiento en el rango de 800-950 °C es una variable clave a la hora de controlar la longitud de los SWCNTs sintetizados. Pero en función del precursor catalítico empleado, la temperatura no afecta de igual manera. Algo comprobado para el caso de partículas catalíticas de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. A partir de los resultados, no se revela un efecto crítico de la temperatura sobre la longitud, pero sí un incremento al aumentar la densidad de las partículas de hierro. Sin embargo, utilizando partículas de hierro preparadas desde el precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, hay un efecto significativo de la temperatura sobre la longitud. En definitiva, estos estudios ponen de manifiesto, que la elección de un precursor catalítico, y no solo del tipo de metal empleado, es un factor clave para desarrollar un crecimiento por CVD controlando la longitud de los SWCNTs obtenidos.

Por otro lado, hemos demostrado la utilidad de la membrana tipo AAO como molde para obtener y organizar el catalizador, con el objetivo de crecer nanotubos de carbono. Tras retirar la membrana, se observa la obtención de una alta densidad de nanotubos de carbono por tratamiento en CVD. El resultado es totalmente distinto cuando la membrana de AAO permanece durante la síntesis por CVD. Además de la aparición de nanotubos de carbono, se observan conjuntamente a ellos, nanoestructuras de carbono con morfología variada. Hemos verificado el crecimiento simultáneo de nanotubos de carbono rectos con longitud del orden de la micra, junto con nanotubos de carbono con formas helicoidales y tipo “bamboo-like”. La distribución de especies carbonosas formadas, sugiere que los nanotubos de carbono crecen en localizaciones específicas siguiendo el patrón marcado por la membrana AAO.

Con vistas a la búsqueda de alternativas al sistema CVD clásico, hemos querido aumentar nuestra capacidad en síntesis de SWCNTs utilizando etanol como fuente de carbono y nanopartículas de cobalto y molibdeno como catalizador a presión atmosférica para producir SWCNTs en disposición vertical. Se han investigado diferentes parámetros para dar con las mejores condiciones en relación a la densidad y pureza, comprobando que burbujeando directamente sobre etanol y arrastrándolo a una temperatura de 800 °C, conseguimos SWCNTs en disposición vertical sin el riesgo de la formación de siliciuros metálicos. Hemos simplificado el método de obtención al compararlo con lo descrito por Maruyama *et al.* [Maruyama 2002], y hemos comprobado que es posible obtener SWCNTs de una elevada pureza sin la adición conjunta de vapor de agua, proceso empleado por otros grupos de investigación. [Hata 2004] Tras las observaciones de las imágenes obtenidas por SEM, se comprueba que los SWCNTs aparecen en disposición de agregados, embebidos por una capa de carbono amorfo. Un tratamiento posterior basado en una aplicación de ultrasonidos suave en etanol, nos permite obtener los SWCNTs de manera aislada y observarlos por TEM. Entendemos, que los SWCNTs en forma de agregados y embebidos en carbono amorfo, es de por sí un material novedoso, con potenciales aplicaciones en nanotecnología.

Por ultimo, se ha llevado a cabo la funcionalización supramolecular de SWCNTs con la diada cpnjugada Pc-C₆₀. Esa adsorción selectiva y homogénea se da gracias a la interacción por apilamiento tipo π entre el fullereno de la diada y la pared del SWCNT. El material así obtenido resulta de alto interés por las potenciales aplicaciones fotoeléctricas que pueden derivarse, teniendo en cuenta la capacidad de fotoexcitación en la zona del infrarrojo cercano por parte de la ftalocianina de zinc empleada y la posibilidad de transferencia de carga vía fullereno C₆₀ hacia el SWCNT.

2.5 BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

- [Alberius] P.C.A. Alberius, K.L Frindell, R.C Hayward, E.J Kramer, G.D Stucky, B.F Chmelka, Chem. Mater. 14, 3284, (2002).
- [Alvarez 2001] W.E. Alvarez, B. Kitinayan, A. Borgna, D. Resasco Carbon 39, 547, (2001).
- [Amelinckx 1994] S. Amelinckx, Zhang, XB, Bernaerts, D, Zhang, XF, Ivanov, V, Nagy, JB, Science 265, 635, (1994).
- [Avouris 2002] Ph Avouris, Acc. Chem. Res. 35, 1026, (2002).
- [de los Arcos 2002] T. de los Arcos, F. Vonau, M. Garnier, V. Thommen, H. Boyen, P. Oelhafen, M. Duggelin, D. Mathis, R. Guggenheim, Appl. Phys. Lett. 80, 2383, (2002).
- [Asano 2007] Y. Asano, A. Muranaka, A. Fukasawa, T. Hatano *et al*, J. A. Chem. Soc. 129, 4516, (2007).
- [Bethune 1993] D. Bethune, C. Kiang, M. Gorman *et al*. Nature 363, 605, (1993).
- [Blase 1994] X. Blase, L. Benedict, E. Shirley, S. Louie Phys. Rev. Lett. 72, 1878, (1994).
- [Blocher 1973] J. M. Blocher, Jr. in *Proc. Fourth Int. Conf. Chem. Vapor Dep.*, G. F. Wakefield, J. M. Blocher, Jr., Eds., The Electrochemical Society Proceedings Series (Pennington, NJ), p 5 (1973).
- [Bottari 2008] G. Bottari, D. Olea, C. G. Navarro, F. Zamora, J. Gomez, T. Torres Angew. Chem. Int. Ed. 47, 2026, (2008).
- [Botti 2002] S. Botti, R. Ciardi, M.L. Terranova, S. Piccirillo, V. Sessa, M. Rossi, M. Vittori-Antisari, Appl. Phys. Lett. 80, 1441, (2002).
- [Buffat 1976] P. Buffat, J.P. Borel, Phys. Rev A 13, 2287, (1976).

- [Calvert 1999] P. Calvert, *Science* 399, 6733, (1999).
- [Cassel 1999] A.M. Cassel, J. Raymakers, J. Kong et al. *J. Phys. Chem. B* 103, 6484, (1999).
- [Cassel 1999] A.M Cassell, N.R Franklin, T.W Tomblor, E.M Chan, J. Han, H.J Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7975, (1999).
- [Cassel 2001] A.M Cassell, S. Verma, L. Delzeit, M. Meyyappan, J. Han, *Langmuir* 17, 260, (2001).
- [Chen 2001] R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 3838, (2001).
- [Chen 2002] R.J. Chen, H. Liu, W. Weimer et al *J. Am. Chem. Soc.* 124, 9034, (2002).
- [Chen 2005] R.J. Chen, C. Collier, *J. Phys. Chem. B* 109, 7605, (2005).
- [Chico 1996] L. Chico, V. Crespi, L. Benedict, S. Louie, M. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 76, 971, (1996).
- [Choi 2002] H.C. Choi, W. Kim, D.W. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* 106, 12361, (2002).
- [Collins 1997] P. Collins et al, *Science* 278, 5335, (1997).
- [Currant 1998] S. Currant, P. Ajayan, W. Blau, et al *Adv. Mater.* 10, 1091, (1998).
- [Dai 1996] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260, 471, (1996).
- [Dai 2000] H. Dai, *Phys. World* 13, 43, (2000).
- [Dai 2002] H. Dai, *Surf. Sci.* 500, 218, (2002).
- [Dalton 2000] A. Dalton, C. Stephan, J. Coleman, et al *J. Phys. Chem. B* 104, 10012, (2000).
- [Datta 1995] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems.* Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1995).

- [Doorn 2005] S.K. Doorn, M.J. O'Connell, L.X. Zheng, Y.T.T. Zhu, S.M. Huang, Liu, J. Phys. Rev. Lett. 94, 16802, (2005).
- [Dresselhaus 1992] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Phys. Rev. B 45, 6234, (1992).
- [Dresselhaus 1996] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund Academic New York. (1996).
- [Dresselhaus 2001] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris Ed Springer Berlin. (2001).
- [Domingo 2007] C. Domingo, G. Santoro, Opt. pura apl. 40(2), 175, (2007).
- [Echegoyen 1998] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, Acc. Chem. Res. 31, 593, (1998).
- [Emmenegger 2003] C. Emmenegger, J. M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Zuttel, L. Schlapbach, Carbon 41, 539, (2003).
- [Endo 1993] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, J. Phys. Chem. Solids 54, 1841, (1993).
- [Eres 2004] G. Eres, A. Puretzky, D.B. Geohegan, H. Cui, Appl. Phys. Lett. 84, 1759, (2004).
- [Fan 1999] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai, Science 283, 512, (1999).
- [Fisher 2003] J.E. Fischer, W. Zhou, J. Vavro, M.C. Llaguno, C. Guthy, R. Haggemueller, M.J. Casavant, D.E. Walters, R.E. Smalley, J. Appl. Phys. 93, 2157, (2003).
- [Franklin 2000] N. Franklin, H. Dai, Adv. Mater 12, 890, (2000).
- [Fukuzumi 2004] S. Fukuzumi, Org. Biomol. Chem. 1, 609, (2003).

- [Futaba 2006] D. Futaba et al, *Nat. Mater.* 5, 987, (2006).
- [Gavillet 2001] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, J.C. Charlier, *Phys. Rev. Lett.* 87, 275504, (2001).
- [Gomez 2003] F. Gomez, R. Chen, D. Wang et al *Chem. Commun.* 190, (2003).
- [Guldi 2002] D. Guldi, J. Ramey, M. Martinez, A. de la Escosura, T. Torres, M. Prato, *Chem. Commun.* 2774, (2002).
- [Guldi 2003] D. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci et al, *Angew. Chem. Int. Ed* 42, 4206, (2003).
- [Guldi 2005] D. Guldi, A. Gouloumis, P. VQzquez, T. Torres, V. Georgakilas, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 5811, (2005).
- [Guldi 2005] D. Guldi, H. Taieb, G. Rahman et al *Adv. Mater.* 17, 871, (2005).
- [Hahng 1960] D. Hahng M.M. Atalla, *Silicon-Silicon Dioxide Field Induced Surface Devices*, IRE Solid-State Device Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh. (1960).
- [Hamada 1992] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579, (1992).
- [Harutyunyan 2002] A.R Harutyunyan, B.K Pradhan, U.J Kim, G.G Chen, P.C Eklund, *Nano Lett.* 2, 525, (2002).
- [Hasobe 2005] T. Hasobe, S. Fukuzumi, P. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 11884, (2005).
- [Hata 2004] K. Hata, D. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* 306, 1362, (2004).
- [Height 2004] M.J. Height, J.B. Howard, J.W. Tester, J.B.V. Sande, *Carbon* 42, 2295, (2004).

- [Herranz 2006] M. Herranz, N. Martin, S. Campidelli, M. Prato, G. Brehm, D.M. Guldi *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4478, (2006).
- [Huang 2004] S. Huang, M. Woodson, R. Smalley, J. Liu, *Nano Lett.* 4, 1025, (2004).
- [Iijima 1991] S. Iijima, *Nature* 354, 56, (1991).
- [Iijima 1993] S. Iijima, T. Ichihashi *Nature* 363, 603, (1993).
- [Javey 2003] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature* 424, 654, (2003).
- [Jorio 2001] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1118, (2001).
- [Joselevich 2002] E. Joselevich, C.M Lieber, *Nano Lett.* 2, 1137, (2002).
- [Journet 1997] C. Journet, W.K. Maser, P. Barbier et al. *Nature* 388, 756, (1997).
- [Jung 2007] M. Jung, et al, *Adv. Func. Mater.* 18, (2007).
- [Kadish 1999] K. Kadish, K. Smith et al *The porphyrin Handbook* Academic press New York. (1999).
- [Karlsson 2005] M.N.A. Karlsson, K. Deppert, B. A. Wacaser, L. S. Karlsson, J. O. Malm, *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 80, 1579, (2005).
- [Kataura 1991] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezo, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba *Synthetic Metals* 103, 2555, (1991).
- [Landauer 1988] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* 1, 223 (1957); R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* 32, 306, (1988).
- [Lee 2000] C.J. Lee, J. Park, S. Kang, J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 323, 554, (2000).
- [Lee 2001] C.J. Lee, J. Park, Y. Huh and J. Y. Lee, *Chem. Phys.*

- Lett. 343, 33, (2001).
- [Lee 2002] C.J. Lee, S. Lyu, H. Kim, C. Park, C. Yang, Chem. Phys. Lett. 359, 109, (2002).
- [Li 1999] J. Li, C.; Xu, J.M Papadopoulos, M. Moskovits, Appl. Phys. Lett. 75, 367, (1999).
- [Li 2005] H.M. Li, F.O. Cheng, A.M. Duft, A. Adronov, J. Am. Chem. Soc. 127, 14518, (2005).
- [Li 2004] H. Li, B. Zhou, Y. Lin et al J. Am. Chem. Soc. 126, 1014, (2004).
- [Li 2004] H. Li, R. Martin, B. Harruff, R. Carino et al, Adv. Mater. 16, 896, (2004)
- [Li 2007] Z. Li et al, Appl. Phys. Lett. 91(5), 53115, (2007).
- [Li 1996] W.Z Li, S.S Xie, L.X Qian, B.H Chang, B.S. Zou, Zhou, W.Y Zou, R.A Zhao, G Wang, Science 274, 1701, (1996).
- [Li 2001] Y.M. Li, W. Kim, Y.G. Zhang, M. Rolandi, D.W. Wang, H.J. Dai, J. Phys. Chem. B 105, 11424, (2001).
- [Li 2004] X. Li, L. E. Links, B. Rybtchinsky, M. R. Wasielewski, J. Am. Chem. Soc. 126, 10810, (2004).
- [Lin 2007] C. Lin, K. Chang, F. Pan, C. Kuo, M. Liu, C. Mo, Diamond Relat. Mater. 16(4-7), 1388, (2007).
- [Liu 2004] J. Liu, S. Fan, MRS Bulletin V 29(4), 224, (2004).
- [Liu 2003] L.Liu, T. Wang et al Chem. Phys. Lett 367, 747, (2003).
- [Liu 2005] Y.Q. Liu, Z.L. Yao, A. Adronov, Macromolecules 38, 1172, (2005).
- [Liu 2004] Y.Q. Liu, A. Adronov, Macromolecules 37, 4755, (2004).
- [Lopez 2009] V. López, C. Morant, F. Márquez, F. Zamora, E.

- Elizalde, JNN 9, 1, (2009).
- [Lordi 2001] V. Lordi, N. Yao, J. Wei, Chem. Mater. 13(3), 733, (2001).
- [Mann 2003] D. Mann, A. Javey, J. Kong, et al, Nano Lett. 3, 1541, (2003).
- [Maruyama 2002] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiaschi, M. Kohno, Chem. Phys. Lett. 360, 229, (2002).
- [Mauron 2002] P. Mauron, C. Emmenegger, A. Züttel, C. Nutzenadel, P. Sudan and L. Schlapbach, Carbon 40, 1339, (2002).
- [McEuen 2004] P. McEuen, J.Y. Park, Mrs Bulletin 29(4), 272, (2004).
- [McKeown 1998] N. B. McKeown, Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge. (1998).
- [Mintmire 1992] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, Phys. Rev. Lett. 68, 631, (1992).
- [Modi 2003] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, P.M. Ajayan, Nature 424, 171, (2003).
- [Morandeira 2007] A. Morandeira, I. Lopez-Duarte, M. V. MartOnez-DOaz, B. OSRegan, C. Shuttle, N. A. Haji-Zainulabidin, T. Torres, E. Palomares, J. R. Durrant, J. Am. Chem. Soc. 129, 9250, (2007).
- [Murakami 2003] H. Murakami, T. Nomura et al, Chem. Phys. Lett. 378, 481, (2003).
- [Murakami 2004] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 385, 298, (2004).
- [Nakashima 2002] N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami, Chem.

- Lett.6, 638, (2002).
- [Nikolaev 1999] P. Nikolaev, M. Bronikowski, et al, Chem. Phys. Lett. 313, 91, (1999).
- [O'Connell 2006] M. J. O'Connell, Ed Taylor and Francis Group Boca Raton, Florida USA. (2006).
- [Ouyang 2002] M. Ouyang, J.L. Huang, C.M Lieber, Acc. Chem. Res. 35, 1018, (2002).
- [Peierls 1955] R.F. Peierl, Clarendon, Oxford, 108, (1955).
- [Petrov 2003] P. Petrov, F. Stassin, C. Pagnouille, R. Jerome, Chem. Comm. 2904, (2003).
- [Roque 2007] R. Roque-Malherbe, Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. (2007).
- [Saito 1998] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London, (1998).
- [Saito 1995] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi, Chem. Phys. Lett. 236, 419, (1995).
- [Saito 1992] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 60, 2204, (1992).
- [Satake 2005] A. Satake, Y. Miyajima, Y. Kobuke, Chem. Mater. 17, 716, (2005).
- [Seidel 2004] R. Seidel, G.S. Duesberg, E. Unger, A.P. Graham, M. Liebau, F. Kreupl, J. Phys. Chem. B 108, 1888, (2004).
- [Shockley 1948] W. Shockley, G.L. Pearson, Phys. Rev. 74, 232, (1948).
- [Sly 2005] J. Sly, P. KasQk, E. Gomar-Nadal, C. Rovira, L. Grrriz, P. Thordarson, D. B.Amabilino, A. E. Rowan,

- R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* 1255, (2005).
- [Star 2001] A. Star, J. Stoddart, D. Steurman, et al *Angew. Chem. Int. Ed* 40, 1721, (2001).
- [Strano 2003] M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H.W. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, R.E. Smalley *Science* 301, 1519, (2003).
- [Sun 2002] Y.P. Sun, K.F. Fu, Y. Lin, W.J. Huang, *Acc. Chem.Res.* 35, 1096, (2002).
- [Sundqvist 2007] P. Sundqvist, F.J. Garcia-Vidal, F. Flores, M.M. Moreno, C.G. Navarro, J.S. Bunch, J.G. Herrero, *Nano Lett.* 7(4), 2568, (2007).
- [Talapatra 2006] S. Talapatra et al *Nat. Nanotech.* 1, 112, (2006).
- [Tans 1997] S. Tans, M. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. Smalley, et al *Nature* 386, 474, (1997).
- [Tans 1998] S. Tans, R. Verscheuren, C. Dekker, *Nature* 393, 49, (1998).
- [Terrado 2006] E. Terrado, M. Redrado, E. Munoz, W. K. Maser, A. M. Benito and M. T. Martinez, *Diamond and Related Materials* 15, 1059, (2006).
- [Thess 1996] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev et al. *Science* 273, 483, (1996).
- [de la torre 2007] G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* 2000, (2007).
- [Torres 2007] T. Torres, A. Gouloumis, D. Sanchez-Garcia, J. Jayawickramarajah, W. Seitz, D. M. Guldi, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* 292, (2007).
- [Veintemillas 2003] S. Veintemillas-Verdaguer, O. Bomati, M. P. Morales, P. E. Di Nunzio and S. Martelli, *Mater. Lett.* 57, 1184, (2003).

- [Wang 2002] X. Wang, Y. Liu, W. Qiu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* 12, 1636, (2002).
- [Wang 2001] Y. Wang, J. Liu, *Chem. Mater.* 13, 1008, (2001).
- [Wagner 1964] R.S. Wagner, C. Doherty, W. Ellis *J. Metals* 16, 761, (1964).
- [Warnatz 2001] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble in *Combustion Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments Pollutant Formation* third Ed Springer Berlin. (2001).
- [Wei 2002] B.Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, P.M. Ajayan, *Nature* 416, 495, (2002).
- [Wind 2002] S.J Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, Ph Avouris, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3817, (2002).
- [Yamada 2006] T. Yamada, et al, *Nat. Nanotech.* 1, 131, (2006).
- [Yang 1985] R. T. Yang and K. L. Yang, *J. Catal.* 93, 182, (1985).
- [Yao 2003] Z. Yao, N. BRaidy, G.A. Botton, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 16015, (2003).
- [Yao 2000] Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2941, (2000).
- [Zhang 2003] J. Zhang, J. Lee, Y. Wu, R. Murray, *Nano Lett.* 3, 403, (2003).
- [Zhang 2001] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3155, (2001).
- [Zhao 1998] D.Y Zhao, P.D Yang, N. Melosh, J.L Feng, B.F Chmelka, G.D Stucky, *Adv. Mater.* 10, 1380, (1998).
- [Zheng 2002] F. Zheng, L. Liang, Y.F Gao, J.H Sukamto, C.L Aardahl, *Nano Lett.* 2, 729, (2002).
- [Zheng 2001] F. Zheng, H.W Zhu, C.L Xu, D.H Wu, B.Q Wei, R.

Vajtai, P.M Ajayan, *Science* 296, 884, (2002).

[Zheng 2001]

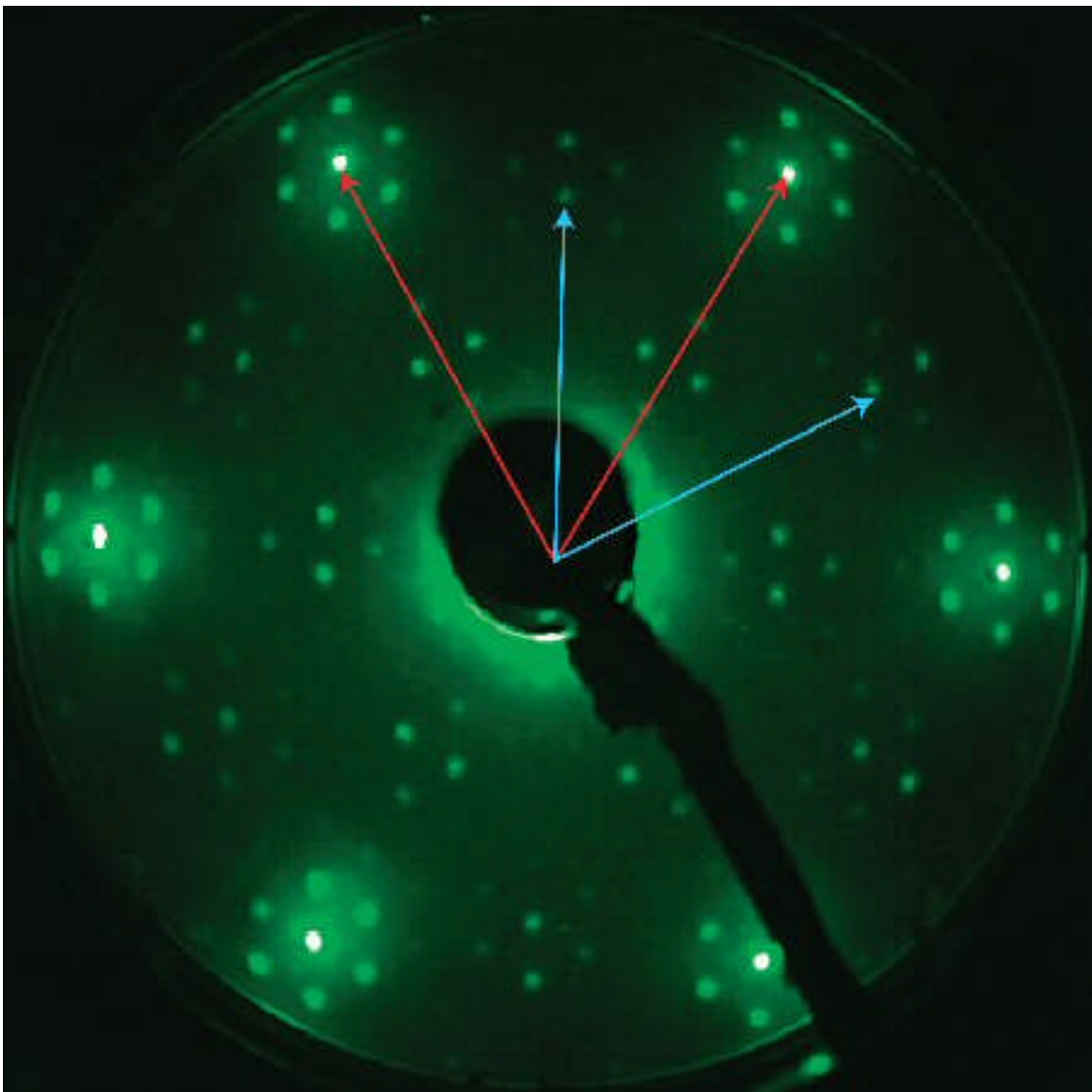
G.F. Zheng, H.G Zhu, Q. Luo, Y.M. Zhou, D.Y Zhao,
Chem. Mater. 13, 2240, (2001).

[Zurek 2004]

E. Zurek, J. Autschbach, *J. Am. Chem. Soc.* 126,
13079, (2004).

CAPÍTULO 2

GRAFENO



3 CAPÍTULO 2 GRAFENO

3.1 INTRODUCCIÓN AL GRAFENO

3.1.1 Estructura y propiedades del grafeno

Ha sido gracias a la teoría denominada “tight-binding-approximation”^[Ashcroft 1976] cuando se han podido identificar correctamente las bandas de valencia y conducción en el grafeno como dos puntos unidos en el espacio K, donde la dispersión de dichos puntos especiales es cónica. En la figura 3.1 se muestra el espacio real geométrico de una lámina de grafeno. En cada celda unidad, hay dos átomos de carbono denominados A y B. Los enlaces entre A y B forman una red hexagonal, donde cada átomo A está enlazado a otros tres átomos B y viceversa. Los enlaces están dirigidos a lo largo de los vectores ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 . Cada átomo de carbono, tiene 4 electrones de valencia, tres de ellos participan en el enlace σ C-C. El cuarto electrón, ocupa un orbital atómico p_z . Los orbitales p_z , se combinan entre sí originando estados electrónicos deslocalizados, lo que se denomina sistema Π_{p-p} , con un rango de energías que incluye el nivel de Fermi. Estos estados son los responsables de la conducción eléctrica del grafeno.

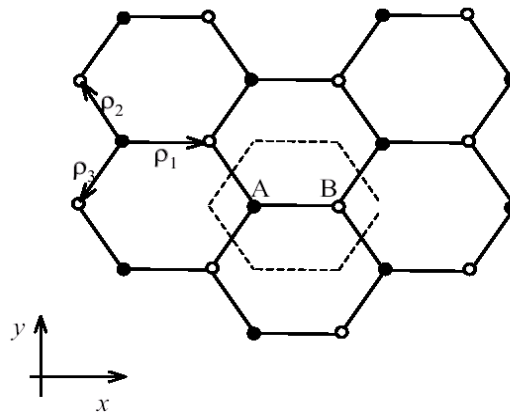


Figura 3.1 Geometría de una lámina de grafeno, la celda unidad indicada por línea discontinua contiene dos átomos nombrados como A (negro) y B (blanco). Los tres vectores de enlace están marcados como ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 . El eje x es paralelo a ρ_1 .

En una molécula diatómica, el estado energético más bajo (estado enlazante) tiene lugar cuando los orbitales atómicos vecinos se solapan entre sí constructivamente, mientras que el estado energético más alto (estado antienlazante) se alcanza cuando los orbitales vecinos se solapan destructivamente. En la figura 3.2 (a) se muestran los estados de alta energía y los estados de baja energía, que no son más que las bandas de conducción y valencia del grafeno. Desde esta representación, podemos ver que las bandas de conducción y valencia confluyen en ciertos puntos de la zona de Brillouin. Estos puntos especiales de confluencia hacen referencia a la degeneración de cada banda y se denominan puntos K. En la figura 3.2 (b) se muestran las regiones de contorno de los estados energéticos de la banda de valencia. El contorno circular alrededor de los puntos K refleja la forma cónica de la relación de dispersión cerca de ellos. Los estados electrónicos del grafeno, cerca del nivel de Fermi, se localizan sobre la dispersión cónica. Por lo tanto, la forma y posición de estos conos son críticos para describir las propiedades electrónicas del grafeno.

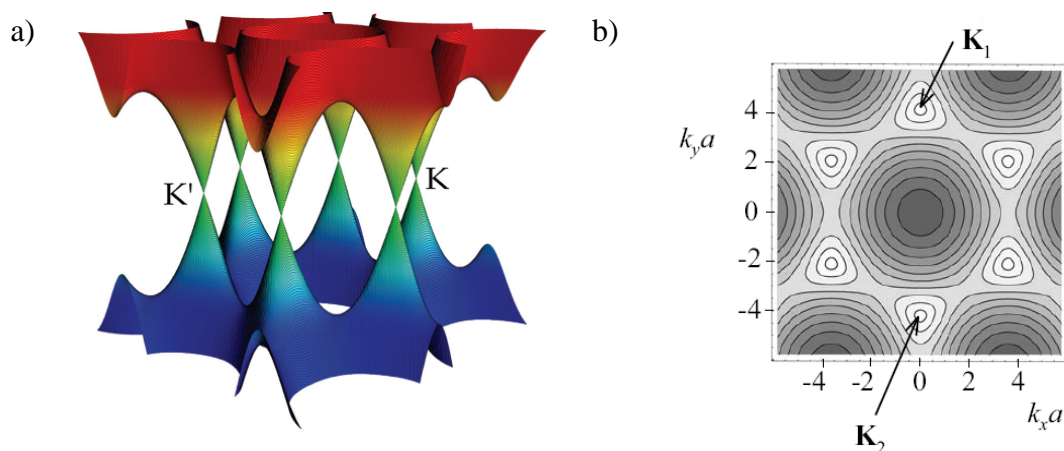


Figura 3.2. (a) Estructura de bandas del grafeno. La banda de conducción toca a la banda de valencia en los puntos K y K' . (b). Contorno dibujado perteneciente a la banda de valencia en (a). El contorno dibujado alrededor de los seis puntos k , pueden ser observados fácilmente. La forma hexagonal definida por los seis puntos k se corresponde con la celda unidad del espacio real. Las flechas indican dos puntos k nombrados como K_1 y K_2

Los electrones en el grafeno obedecen a una relación de dispersión lineal, lo que les hace comportarse como partículas sin masa. Esto se deduce de la observación de propiedades eléctricas peculiares, que van desde un efecto Hall cuántico anómalo (ya que la corriente toma valores discretos, con lo que se puede medir dicha corriente con una gran precisión), a ausencia de localización de Anderson, es decir, los electrones pueden moverse libremente a lo largo de toda la lámina, y no quedarse aislados en zonas de las que no pueden salir, lo que es un problema para sistemas bidimensionales con impurezas. Se ha encontrado que los electrones poseen una movilidad mayor que en la mayoría de los materiales, incluyendo oro, silicio y nanotubos de carbono.^[graphene makes 2008] Por ello, las láminas individuales de grafeno son el mejor material para aplicaciones electrónicas, con una movilidad electrónica medida experimentalmente de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 100 veces mayor que la del silicio. Esta alta movilidad electrónica, convierte al grafeno en un atractivo componente para dispositivos electrónicos en la escala nanométrica.^{[Novoselov 2004],[Chen 2008]} De acuerdo con los estudios teóricos y experimentales, el transporte de cargas en el grafeno se ve afectado notablemente por los

defectos estructurales.^{[Pereira 2006],[Lherbier 2008]} Sin embargo, el conocimiento exacto en los materiales gráfiticos está todavía en sus albores.

3.1.2 Métodos de fabricación de grafeno

La exfoliación micromecánica (realizando sucesivos despegados),^[Novoselov 2004] es actualmente el método más efectivo para producir láminas individuales de grafeno de alta calidad. El método consiste en realizar una estampación sobre soporte de SiO₂ de placas de grafito pirolítico altamente orientado. A continuación, se realizan sucesivos despegados por una cuidadosa presión o frotación dividiendo desde el grafito estampado, láminas de grafeno individuales o láminas dobles, lo que lleva a espesores observados por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) no mayores de 3 nm,^[Novoselov 2004] ver figura 3.3.

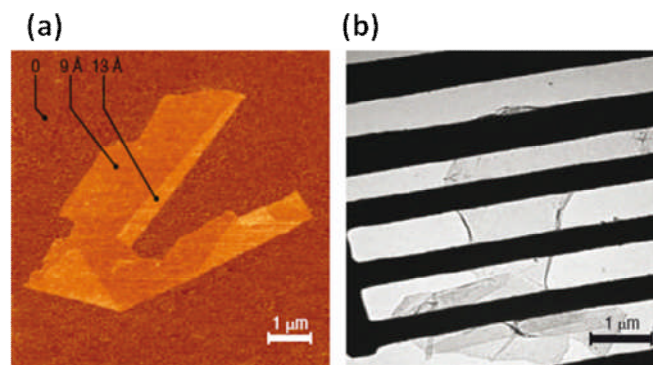


Figura 3.3. (a) Lámina de grafeno visualizada por AFM, las alturas marcadas indican que se trata de una única lámina. (b) Lámina de grafeno suspendida sobre soporte litografiado metálico y observado por microscopía electrónica de transmisión ^[Geim 2007]

Sin embargo, la baja densidad obtenida por este procedimiento, solo unas pocas láminas individuales o dobles por área de sustrato, combinado con la falta de precisión a la hora de posicionar de manera controlada estas láminas en el sustrato, limita la implantación del grafeno en los dispositivos actuales. Recientes intentos de aumentar la cantidad de láminas individuales producidas, incluyen métodos de estampación, los cuales utilizan pilares de

silicio para transferir láminas de grafeno y voltajes electrostáticos que asisten al proceso de exfoliación, empleando fuerzas electrostáticas y controlando la separación de grafeno desde grafito.^{[Liang 2007], [Sidorov 2007]} Estos desarrollos son muy recientes, y solo el tiempo dirá si se ha conseguido de verdad aumentar el rendimiento de manera significativa respecto a la exfoliación estándar.

Otro método consiste en dispersar grafito por exfoliación mecánica en un disolvente como es el diclorobenceno aplicando ultrasonidos durante 5 min. Este procedimiento lleva a generar láminas de grafeno dispersadas por la acción de ultrasonidos.^[Bunch 2005] Recientemente una técnica similar fue empleada para la obtención de cintas de grafeno con espesores en la escala nanométrica.^[Li 2008] El principal inconveniente radica en la necesidad de utilizar tiempos largos de ultrasonidos, que conducen a la formación de láminas individuales de bajas dimensiones laterales, a la vez que se generan defectos estructurales.

Alternativamente se puede realizar una exfoliación química basada en la intercalación de moléculas orgánicas entre las láminas del grafito. De esta manera se requieren menores tiempos y potencia de ultrasonidos, por lo que se alcanzan mayores dimensiones y menores defectos en las láminas. Ejemplos recientes son los trabajos realizados con ultrasonidos a bajas potencias sobre grafito intercalado con sales ternarias de potasio $K(\text{THF})_x\text{C}_{24}$ ($x=1-3$), obteniéndose disoluciones de láminas de grafeno cargadas negativamente.^[Valles 2008] Otro ejemplo de exfoliación química, es el desarrollado por el grupo del profesor Dai. En este trabajo se realiza un proceso combinado de exfoliación-reintercalación-expansión de grafito obteniendo láminas individuales de grafeno de alta calidad.^[Li 2008] Exponen el material grafito de tamaño micrométrico, en un medio ácido y calor, para luego tratar el producto, que incluye cristales de grafito, con óleum (ácido sulfúrico fumante) e hidróxido de tetrabutil amonio (TBA) como material intercalante. El TBA tiene la capacidad de expandir la distancia entre láminas adyacentes del grafito oxidado en una disolución surfactante.^[Liu 2002] Por último se realiza un proceso de reducción a 800 °C. Este método es novedoso en cuanto al proceso de oxidación, ya que es mucho menos oxidativo si lo comparamos con el método clásico empleado por numerosos investigadores basado en el método Hummers.^[Hummers 1958] Sin embargo, el éxito de esta técnica para la obtención de grafeno en grandes cantidades está limitado, debido a que en muchas ocasiones no se impide la agregación de las láminas de

grafeno en la suspensión obteniéndose bajos rendimientos y láminas con tamaños laterales de solo unos cientos de nanómetros.

Una técnica que parece tener gran potencial con vistas a una producción masiva de grafeno, es el crecimiento epitaxial directo de grafeno sobre un substrato aislante. Consiste en el calentamiento de sólidos de carburo de silicio, lo que produce una grafitización parcial de la lámina superior.^[Berger 2004] Sin embargo, el control sobre el número de láminas, dificulta esta técnica.^[Berger 2006] También se está aplicando con éxito la técnica descomposición de hidrocarburos en CVD para el crecimiento de láminas de grafeno, empleando como catalizadores metales de transición.^{[N'Diaye 2006],[Kim 2009]}

Por otra parte, otras estrategias se han centrado en generar láminas de óxido de grafeno (GO) que no presentan tendencias a agregarse, y que se pueden depositar como láminas individuales en superficie. El GO se prepara por oxidación fuerte de grafito empleando el método Hummers,^[Hummers 1958] generando láminas rugosas con grupos hidroxilo, epoxi, y carboxílicos en los átomos limítrofes del plano. Estos grupos funcionales, aumentan el carácter hidrofílico, reduciéndose las fuerzas interplanares, lo que facilita la exfoliación por aplicación suave de ultrasonidos. Posteriormente, es necesario aplicar un proceso de reducción que genere grafeno. Se han investigado diferentes técnicas de reducción química y física, tomando siempre como material de partida óxido de grafito (GO). Tras el proceso de reducción llevado a cabo, el material obtenido en estos métodos, son láminas individuales de GO reducido, cuya ventaja es que pueden ser depositadas en específicas áreas superficiales y en un rango amplio de substratos.^[Wei 2008] Como agentes reductores se han empleado hidracina e hidrógeno generado por plasma.^[Gomez 2007]. En ambos casos la reducción del GO es significativa pero el material obtenido sólo devuelve parcialmente la conductividad, en tres órdenes de magnitud mayor que el GO pero lejos de lo esperado para el grafeno. Estos bajos valores de conducción eléctrica se deben a que en el proceso de oxidación-reducción se generan defectos que esencialmente consisten en vacantes de carbono que afectan a esa propiedad.^{[Stankovich 2006],[Stankovich 2007],[Gomez 2007],[Bourlinos 2003]} El GO reducido exhibe un comportamiento no metálico con una conductancia que decrece en tres órdenes de magnitud a bajas temperaturas de medida,^[Gomez 2007] observándose valores para la conducción eléctrica de 2 S/cm y una movilidad eléctrica de 1-200 cm²/Vs para láminas individuales de GO

reducido.^[Li 2008] En el caso del grafeno puro se produce un comportamiento cercano al metálico,^{[Novoselov 2004],[Tan 2007]} presentando una movilidad eléctrica de aproximadamente 10^4 cm^2/Vs .^[Novoselov 2004] Aunque los valores de conducción obtenidos para estas láminas de GO reducido superan los valores de los semiconductores orgánicos, todavía están lejos de los esperados para el grafeno y el silicio.

Con todo ello, se podría llegar a la conclusión de que existen varias técnicas para aproximarse a la obtención de láminas individuales de grafeno. Sin embargo, los métodos que proporcionan una alta calidad de estas láminas, con movilidades eléctricas próximas a 10^4 cm^2/Vs , documentado para grafeno exfoliado sobre SiO_2 ,^[Novoselov 2004] no permiten una producción elevada, ni la posibilidad de controlar la deposición sobre cualquier sustrato. Por otro lado, se han desarrollado procesos redox^[Gomez 2007] que sí permiten una elevada producción de láminas individuales y una deposición controlada, pero con unos valores en conducción eléctrica cuatro órdenes de magnitud menor que el grafeno libre de defectos.

De todo ello, se deduce que la implantación del grafeno en la industria de los semiconductores se antoja difícil, siendo necesario desarrollar métodos alternativos que aglutinen varios aspectos: alta calidad, producción masiva, y posibilidad de ordenar estas láminas individuales a nuestro antojo.

3.2 OBJETIVOS

Nuestro objetivo consiste en la obtención de láminas de grafeno de espesor atómico en superficie, y se basa en los resultados cosechados previamente por métodos de reducción empleando óxido de grafeno (GO), como material de partida. ^[Gomez 2007] Sabiendo que por métodos de reducción química es posible disminuir la cantidad de grupos oxidados presentes en el GO, diseñamos un experimento basado en CVD para obtener láminas individuales de GO reducidas, intentando que los valores en conducción eléctrica fuesen próximos a los obtenidos por la técnica de exfoliación micromecánica. Para ello diseñamos un proceso que consta de dos etapas.

Una primera etapa donde se lleva a cabo la reducción de grupos oxidados por medio del contacto directo del material GO, con una corriente de hidrógeno a temperaturas moderadas. Con ello esperábamos generar una atmósfera suficientemente reductora que facilite la eliminación de los grupos funcionales oxidados, obteniendo el material GO reducido (GOR). Esto ya de por sí debería conllevar un aumento en la conducción eléctrica de estas láminas.

Una segunda etapa en la que se desarrolla un proceso CVD. En esta etapa se intenta “reparar” los defectos inducidos en los procesos anteriores obteniendo el material denominado a partir de ahora GOR-CVD.

Aprovechando nuestra experiencia en síntesis por CVD de nanotubos de carbono, intentamos generar carbono por descomposición de un hidrocarburo, esperando que los átomos de carbono se incorporen de manera ordenada a los defectos de la red grafitica. De esta forma aumentaría la conductividad eléctrica siempre acercándose a los valores del grafeno.

Nuestro objetivo final, es demostrar que la baja conductividad eléctrica debe ser achacable no solo a la presencia de grupos funcionales oxidados, sino también a defectos estructurales. Estos defectos podrían ser reparados por una incorporación selectiva de átomos de carbono procedente de la descomposición de un hidrocarburo.

En resumen los objetivos marcados se dividen en:

1. Partiendo como material de partida GO, desarrollar un proceso consistente en dos etapas que suponga la obtención de láminas individuales de espesor atómico y con una conducción eléctrica próxima a la del grafeno puro.
2. Realizar una caracterización morfológica y eléctrica por AFM, caracterizando la misma lámina antes y después del proceso.
3. Realizar medidas de transporte eléctrico por cuatro contactos sobre láminas de espesor atómico, reducidas y tratadas por CVD. Esta caracterización permitirá obtener medidas en conducción más fiables que las tomadas por AFM, ya que se reduce la resistencia por contacto.

3.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este trabajo, presentamos una síntesis eficiente que para generar láminas individuales de grafeno en un proceso que transcurre en dos etapas. Estas láminas, además de ser buenas conductoras, presentan la interesante combinación de una alta movilidad de cargas y un pronunciado desorden estructural, lo cual es un paradigma para la electrónica de los semiconductores, que se caracterizan por una correlación entre movilidad de cargas y alto grado de orden estructural.

La síntesis (figura 3.4), comienza por la oxidación de micropartículas de grafito con un tamaño medio aproximado de 20 μm , usando como método oxidativo el ya descrito por el método Hummers.^[Hummers 1958] El producto de oxidación (GO) es entonces dispersado en agua y depositado en una superficie de SiO_2 . De acuerdo con los análisis realizados por microscopía AFM, más del 90 % de los objetos observados son láminas que se corresponden a un espesor de lámina individual, con una altura típica próxima a 1 nm. Las extensiones laterales de dichas láminas están próximas a las 10 μm . El recubrimiento del sustrato con estas láminas puede ser ajustado por medio del control del tiempo de deposición y la concentración de la disolución depositada.

En este trabajo, se emplean sustratos cubiertos en su superficie a un 30 % y son introducidos en el sistema CVD, con una mezcla de gases de hidrógeno y argón durante 20 minutos a una temperatura de 500 °C. Las láminas tratadas bajo reducción (GOR) presentaban una conducción eléctrica de entre 0.1 y 2 S/cm medido a temperatura ambiente; valores próximos a los encontrados por los métodos ya publicados basados en reducción química con hidrazina y por plasma de hidrógeno.^[Gomez 2007] Incrementos en la temperatura de reducción hasta 900° C, o aumentos en el tiempo de reducción de hasta 1 h, no producen un aumento en la conductividad de las láminas individuales de grafeno.

Estos resultados, ya sugieren que la conducción eléctrica está limitada por la presencia de defectos consistentes en vacantes de átomos de carbono en las láminas de GOR, y que no pueden ser “reparados” por procesos de reducción. Debido a esto, se plantea la posibilidad de “reparar” los defectos intentando incorporar carbono en las vacantes (material GOR-CVD).

Por ello, esta segunda etapa se convierte en un paso crucial a la hora de incrementar las propiedades eléctricas del material. Esto se realiza por descomposición de un hidrocarburo a altas temperaturas, entendiendo que en estas condiciones, la estructura cristalina de las láminas de grafeno no se verá afectada.. Este paso se desarrolla tras el proceso de reducción química en el mismo horno CVD. Para ello, se hace fluir un gas etileno por el sistema a 800° C. A esta temperatura se garantiza la completa descomposición del hidrocarburo. Se trata de condiciones muy similares a las que empleamos en el proceso de crecimiento de nanotubos de carbono de pared única sobre substratos de óxido de silicio, excepto que en este caso se realiza en ausencia de partículas metálicas responsables de la catálisis en el crecimiento de los nanotubos.

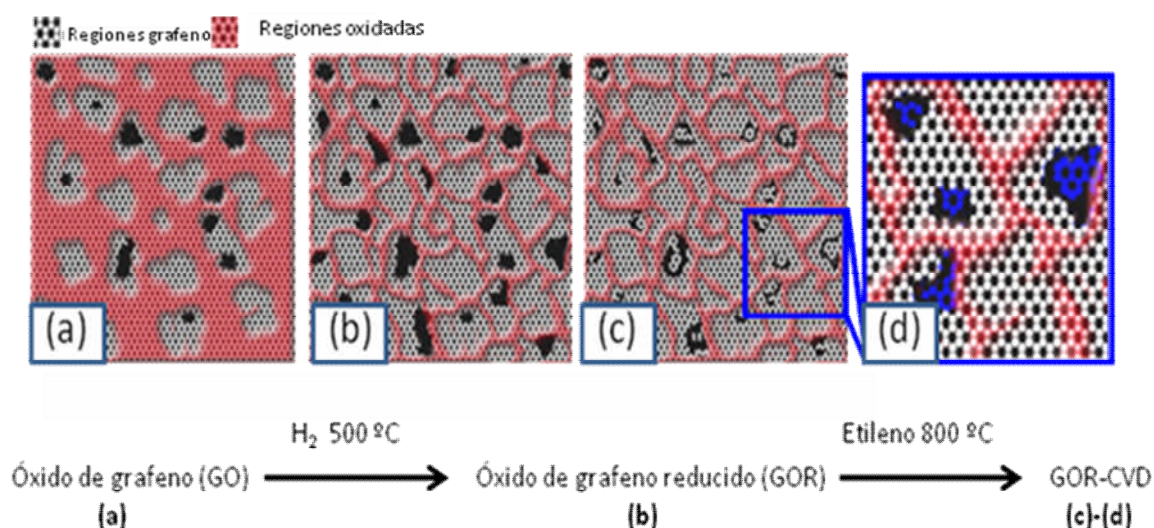


Figura 3.4. Esquema del proceso (2 etapas) desarrollado para la obtención de láminas individuales de grafeno reducido y tratadas por CVD, desde óxido de grafeno. (a) GO material de partida. (b) Obtención de láminas de óxido de grafeno reducido GOR. (c) Obtención de láminas GO reducidas "reparadas" por CVD, GOR-CVD. (d) Imagen ampliada de (c).

En el esquema de la figura 3.4 se representa una descripción de las dos etapas seguidas para la síntesis de lo que denominamos GOR-CVD, óxido de grafeno reducido y tratado con etileno en CVD. El proceso esquematiza las dos etapas: (a) En el material de partida del óxido

de grafeno (GO), se observa coexistencia de regiones de grafeno con vacantes (agujeros estructurales, en negro) y regiones con grupos funcionales oxidados (en rojo). **(b)** Tras la reducción del GO con hidrógeno a 500 °C, los átomos de oxígeno son mayoritariamente eliminados, dándose a la par un aumento en el tamaño de los agujeros debidos a las vacantes de carbono. El material GOR mantiene aún una cierta densidad de átomos de oxígeno residuales. **(c)** Los agujeros en la red, son parcialmente reconstruidos o curados, gracias a la incorporación de átomos de carbono desde la fase gas durante el proceso CVD. **(d)** Los nuevos parches (vacantes) de grafeno (azul) son de unos pocos nanómetros de tamaño y muestran un mal emparejamiento con las láminas de grafeno adyacentes. Como consecuencia, el GOR-CVD reducido y tratado por CVD tiene un comportamiento conductor por saltos aunque con un significativo aumento en la movilidad de cargas.

Las observaciones realizadas por AFM de estas láminas individuales, antes y después del proceso llevado a cabo en dos pasos, revelan que no se produce un incremento detectable tanto en la altura como en las dimensiones laterales (figura 3.5). Las muestras resultantes, exhiben conductividades en el rango de 10-200 S/cm a temperatura ambiente, que se corresponden a un incremento medio en conductividad de dos órdenes de magnitud con respecto a las láminas reducidas (figura 3.6). Por otra parte, los resultados obtenidos en el proceso CVD de etileno parecen ser invariables ante cambios en el flujo de etileno (1-6 cm³/min) y tiempo de deposición (1-6 min), aunque sí hay una dependencia clara respecto a la temperatura, siendo 800 °C la temperatura óptima para el proceso. Temperaturas menores no producen un aumento considerable en la conductividad de las láminas individuales, mientras que temperaturas mayores llevan a una completa degradación de las láminas.

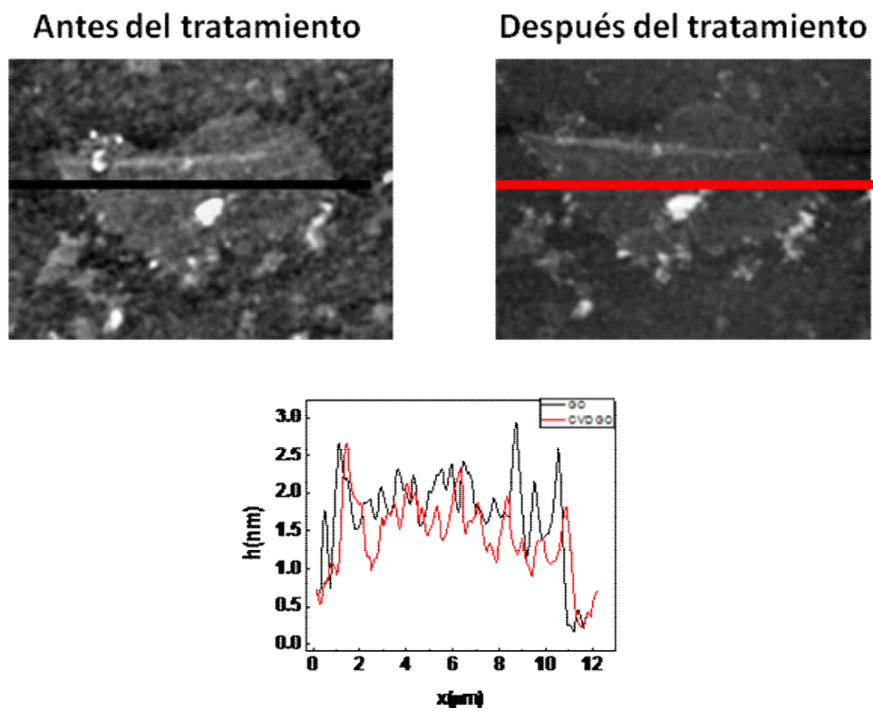


Figura 3.5. Imágenes tomadas por AFM de la misma lámina individual de grafeno antes y después del tratamiento. Abajo se observa el perfil de la lámina antes (en negro) y después (en rojo), no detectándose diferencias en la altura.

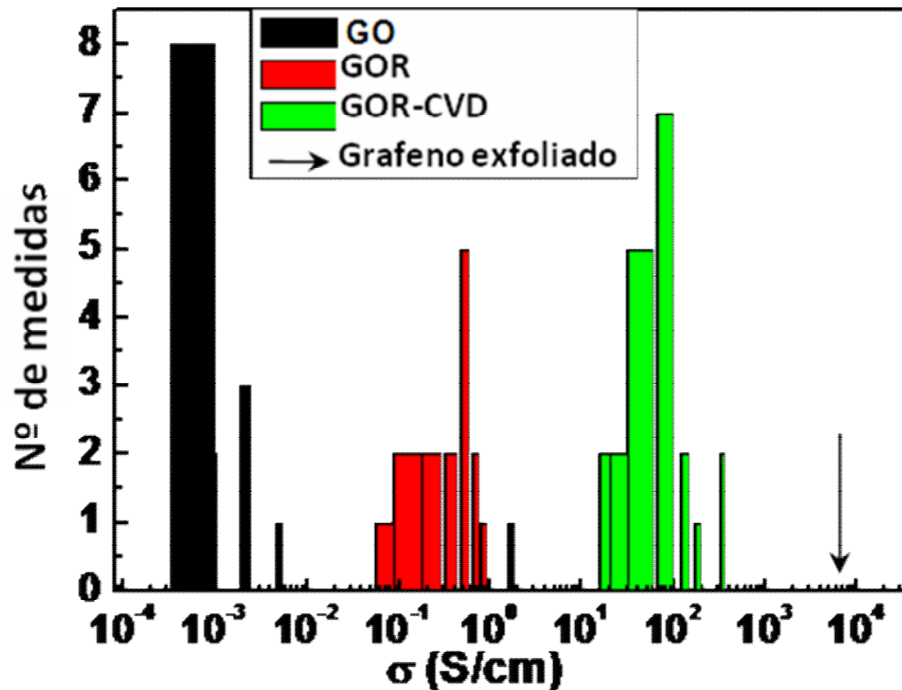


Figura 3.6. Histograma donde se muestra la distribución de conductividades eléctricas para láminas individuales del material GO (negro), GOR (rojo), GOR-CVD (verde) y grafeno exfoliado (flecha).

Las medidas eléctricas en cuatro contactos sobre las láminas de GO reducidas y tratadas con etileno por CVD (figura 3.7 (a)), indican que la resistencia por contacto es medible.

Como ejemplo representativo, la lámina mostrada en la figura 3.7 (a) exhibe una resistencia total de 14 K Ω y una resistencia de contacto de 4 K Ω . Este último valor, está acorde con la extrapolación de la correspondiente dependencia de la resistencia con la longitud. La dependencia lineal representada en la figura 3.7 (b) sugiere un régimen balístico de transporte a través de estos dispositivos. Al mismo tiempo, a bajas temperaturas las medidas realizadas en cuatro contactos revelan que la resistencia por contacto no llega a ser dominante.

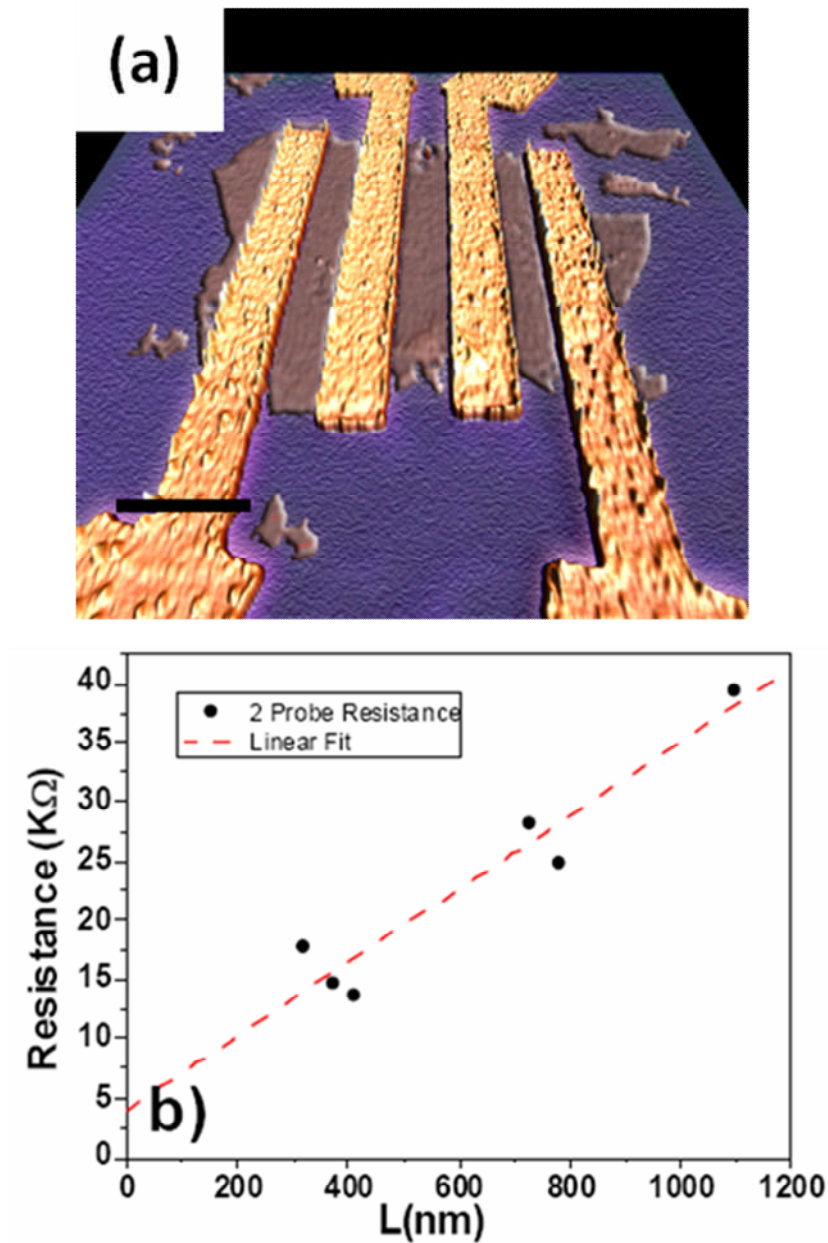


Figura 3.7. (a) Imagen tomada por AFM de una lámina individual de GOR-CVD contactada a cuatro electrodos (barra de escala 1 μm). (b) Resistencia medida a temperatura ambiente en función de la longitud del canal. La resistencia refleja incrementos de forma lineal con el aumento de la longitud del canal; la resistencia de contacto es de 4 $\text{K}\Omega$, medido en el punto de corte con el eje de ordenadas.

Los espectros Raman proporcionan evidencias de la presencia de una cantidad de defectos substancial en las láminas sintetizadas. La figura 3.8 (a) muestra una pronunciada banda *D* a 1350 cm^{-1} en comparación a la banda *G* por debajo de 1600 cm^{-1} .

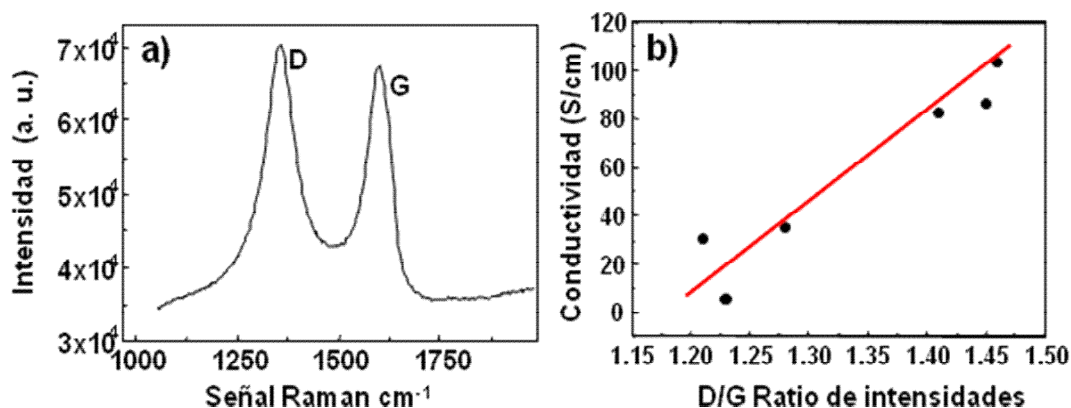


Figura 3.8. Correlación entre la conductividad eléctrica y la espectroscopía confocal Raman. (a) Espectro Raman de una típica lámina individual GOR-CVD, donde se observa que el ratio *D/G* es mayor a la unidad. (b) Representación de la conductividad frente al ratio de intensidades *D/G* donde se observa un incremento lineal de la conductividad con el ratio.

El ratio de intensidad de las bandas *D/G* en materiales gráfiticos, se relaciona al tamaño de los dominios sp^2 .^[Ferrari 2000] Por consiguiente, un pequeño ratio *D/G* indicaría muestras de alta cristalinidad.

Es una observación interesante que las muestras GOR-CVD exhiban una tendencia opuesta a las láminas de alta conductividad eléctrica con alto ratio de las bandas *D/G*. Como se muestra en la figura 3.8 (b) esta tendencia es aproximadamente lineal. Un comportamiento similar se observó para láminas de GOR. Aunque en estas láminas de óxido de grafeno reducido se observaba un incremento de la conductividad a medida que aumenta el ratio de las bandas *D/G*, se debe resaltar el hecho, como se muestra en la figura 3.9, de que los valores de conductividad son significativamente menores a aquellos tomados para las láminas de GOR-CVD.

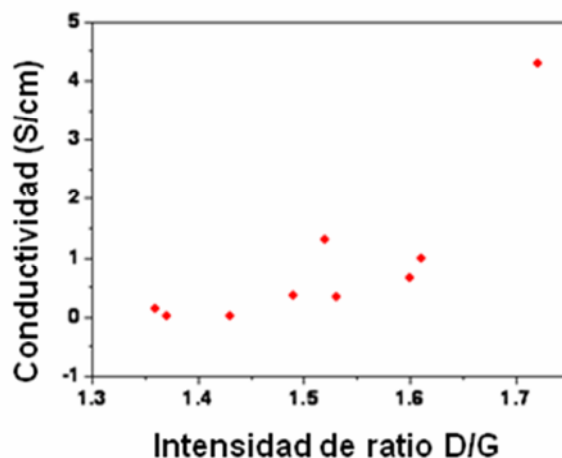


Figura 3.9. Representación gráfica de los ratios de las bandas D/G tomadas para láminas individuales de frente a la conductividad eléctrica.

Una posible razón para la simultaneidad de banda D aumentada y la conductividad supone la deposición de carbono amorfo sobre el sustrato durante el proceso CVD. Sin embargo, este escenario podría ser desechado en vista a las alturas de las láminas observadas antes y después del tratamiento de síntesis en dos pasos, así como por el hecho de que no se registre señal de carbono amorfo en el espectro Raman sobre los sustratos de Si/SiO_2 . Como las láminas de óxido de grafeno reducidos contienen agujeros^{[Lerf 1998],[Cai 2008]} una explicación alternativa sería la creación de pequeños parches de grafeno en estas áreas a través de la incorporación de carbono durante el segundo paso de la síntesis (figura 3.4).

Estas regiones adicionales, se crearían por la sustitución de átomos de carbono con enlace tipo sp^3 en regiones de defectos por átomos de carbono desde la fase gas. Para ambos tipos de procesos reparadores, la correlación observada entre la conductividad eléctrica y el ratio de las bandas D/G indican dos importantes características de las nuevas regiones. Una es que se incorporan con un mal emparejamiento con respecto a las láminas de grafeno originarias que las rodean y otra es que su tamaño es menor a la de las regiones preexistentes ($\sim 6 \text{ nm}$).^[Gomez 2007] Con este hecho, el aumento de la relación D/G es consecuencia directa del incremento en la densidad de defectos asociados con las regiones nuevas limítrofes. Los

nuevos dominios grafiticos, están llamados a eliminar barreras que previsiblemente limitan el transporte de carga en las láminas, lo cual es consistente con el incremento sustancial de movilidad observado.

La creación de este mosaico grafitico con dominios nuevos de grafeno incorporado, se corrobora por la dependencia en las medidas eléctricas con la temperatura. Las láminas de GOR-CVD muestran una disminución en la conductividad de más de un orden de magnitud a medida que disminuimos la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 4 K, en contraste con el grafeno obtenido por exfoliación mecánica, que exhibe un decrecimiento en la conducción con el incremento de la temperatura debido a la interacción fonón-electrón.^[Bolotin 2008]

3.4 CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un nuevo método de síntesis basándose en los resultados obtenidos por reducción química del óxido de grafeno con hidrógeno y tratamiento con etileno en CVD, consiguiendo aumentar en tres órdenes de magnitud la conducción eléctrica respecto a las láminas aisladas de óxido de grafeno, y obteniendo valores próximos a los observados en el grafeno obtenido por el método de exfoliación mecánica.^[Novoselov 2004] Este método, permite no solo aumentar las propiedades de conducción eléctrica, sino que es un nuevo procedimiento de generar láminas individuales de grafeno de manera selectiva sobre distintas superficies, con vistas a su implantación en los dispositivos electro-ópticos de nueva generación. Además, los defectos contenidos y detectados en las láminas individuales de óxido de grafeno reducido y tratado por CVD, podrían ser explotados como sitios de anclaje útiles para una funcionalización química^[Sundaram 2008] o para implementar propiedades ferromagnéticas.

El potencial uso industrial del material generado en este proceso es fácilmente escalable dado que se basa en un proceso realizable en CVD. Este es otro valor añadido de suma importancia respecto a otros materiales basados en grafeno anteriormente reportados.

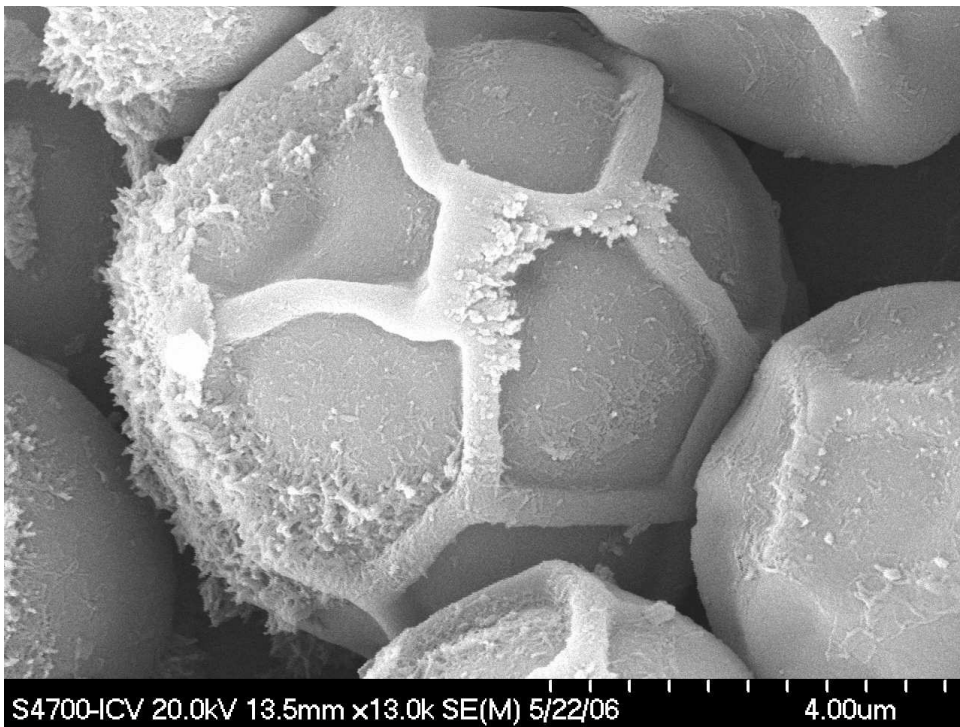
3.5 BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2

- [Ashcroft 1976] N.W Ashcroft, N.D. Mermin Solid State Physics. Saunders College Orlando. (1976).
- [Berger 2004] C. Berger, Z. M. Song, *et al*, J. Phys. Chem. B 108(52), 19912, (2004).
- [Berger 2006] C. Berger, Z. Song, *et al*, Science 312, 1191, (2006).
- [Bolotin 2008] K.I Bolotin, *et al*, Phys. Rev. Lett. 101(9), 96802, (2008).
- [Bourlinos 2003] A.B. Bourlinos *et al*, Langmuir 19, 6050, (2003).
- [Bunch 2005] J.S Bunch, Y. Yaish, *et al*, Nano Lett. 5(2), 287, (2005).
- [Cai 2008] W.W Cai, *et al* Science 321, 1815, (2008).
- [Chen 2008] J.H Chen, *et al*, Nature Nanotech. 3(4), 206, (2008).
- [Ferrari 2000] A.C Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61(20), 14095, (2000).
- [Geim 2007] A. Geim, K. Novoselov, Nature Mater. 6, 183, (2007).
- [Gomez 2007] C. Gomez-Navarro *et al* Nano Lett. 7, 3499, (2007).
- [Graphene makes 2008] Graphene makes movement easy for electrons. <http://www.physorg.com/news119030362.html>, colgado en red Enero 08, (2008).
- [Hummers 1958] W.S Hummers, R.E Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80(6), 1339, (1958).
- [Kim 2009] K.S Kim, *et al*, Nature 457, 706, (2009).
- [Lerf 1998] A. Lerf, H.Y He, M. Forster, J. Klinowski, J. Phys. Chem. B 102(23), 4477, (1998).
- [Lherbier 2008] Lherbier, Aurelien, Biel, Blanca, Niquet, Y. Michel, S. Roche, Phys. Rev. Lett. 100(3), 036803, (2008).
- [Li 2008] D. Li, M. Muller, S. Gilje *et al*, Nature Nanotech. 3, 101,

- (2008).
- [Li 2008] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Nature Nanotech.* 3, 538, (2008).
- [Liu 2002] Z. Liu, Z. Wang, *et al*, *Langmuir*, 18, 4926, (2002).
- [Liang 2007] X. Liang, Z. Fu, *et al*, *Nano Lett.* 7(12), 3840, (2007).
- [Liu 2002] Z. Liu, Z. Wang, X. Yang, K. Ooi, *Langmuir* 18, 4926, (2002).
- [N'Diaye 2006] A.T N'Diaye, S. Bleikamp, P.J Feibelman, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* 97(21), 215501, (2006).
- [Novoselov 2004] K.S. Novoselov, *et al*, *Science* 306, 666, (2004).
- [Pereira 2006] V.M Pereira, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* 96(3), 256602, (2006).
- [Sidorov 2007] A.N Sidorov, M.M. Yazdanpanah, *et al*, *Nanotech.* 13, 135301, (2007).
- [Stankovich 2006] S. Stankovich *et al*, *J. Mater. Chem.* 16, 155, (2006).
- [Stankovich 2007] S. Stankovich *et al*, *Carbon* 45, 1558, (2007).
- [Sundaram 2008] R.S Sundaram, *et al*, *Advanced Materials* 20(16), 3050, (2008).
- [Tan 2007] Y. Tan, Y. Zhang, H. Stormer *et al*, *J. Eur. Phys.* 148, 15, (2007).
- [Valles 2008] C. Valles, C. Drummond, H. Saadaoui, C.A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Penicaud, *J. Am. Chem. Soc.* 130(47), 15802, (2008).
- [Li 2008] X. Li, X. Wang, *et al*, *Science* 319, 1229, (2008).
- [Wei 2008] Wei, Zhongqing, E. Barlow, Daniel, Sheehan, E. Paul, *Nano Lett.* 8(10), 3141, (2008).

CAPÍTULO 3

NITRUROS DE CARBONO



4 CAPÍTULO 3 NITRUROS DE CARBONO

4.1 INTRODUCCIÓN A LOS NITRUROS DE CARBONO

4.1.1 Propiedades y aplicaciones de los nitruros de carbono

Los compuestos orgánicos ricos en nitrógeno, se caracterizan por ser muy buenos oxidantes y también por su elevada estabilidad térmica.^[Brown 1975] Las razones para explicar estas propiedades, son la alta energía de disociación de enlaces sencillos o múltiples carbono-nitrógeno, así como la alta electronegatividad del nitrógeno. Las reacciones de oxidación son más difíciles con compuestos ricos en nitrógeno que con otros compuestos orgánicos tales como los hidrocarburos, por ejemplo.

Independientemente del proceso preparativo, la estructura química y su composición, los nitruros de carbono en diferentes estequiometrías, muestran un gran potencial en cuanto a sus propiedades químicas y mecánicas, incluyendo baja densidad, dureza extrema, químicamente inertes, biocompatibilidad y especiales propiedades ópticas y eléctricas.^[Huynh 2005] Muchos de los nitruros de carbono se caracterizan por una alta resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de fricción y una excelente resistencia al desgaste.^{[Zhang 1999],[Wei 1999]} Generalmente, los nitruros de carbono ricos en nitrógeno presentan estructuras desordenadas con una composición variable y con bajo orden cristalino. Aún así, recientemente se han encontrado importantes aplicaciones como organocatalizadores libres de metal y como componentes para emisores de luz y en sensores químicos.^[Holst 2008]

Desde el punto de vista experimental, los éxitos más sobresalientes en síntesis de nitruros de carbono se han dado con morfologías laminares. Actualmente, el mayor número de aplicaciones se encuentran para los films de CN_x . Los recubrimientos CN_x , sintetizados por ablación láser, exhiben termoluminiscencia (propiedad típica de materiales semiconductores y aislantes, que consiste en la capacidad de radiación en forma de luz al aplicar calor al material, independientemente de la emisión producida por incandescencia) con dos máximos a 150 y 290 °C.^[Escobar 2002] Se sugiere el uso de este material para fabricación de dosímetros basados en termoluminiscencia.

La técnica de deposición física de vapor (PVD) es utilizada para depositar recubrimientos del material CN_x los cuales son muy utilizados en aplicaciones para láminas funcionales como las láminas delgadas ITO/ CN_x /Al para células solares.^[Zhou 2002] Si comparamos los recubrimientos amorfos de CN_x con recubrimientos de carbono amorfo, se observa que la emisión de electrones comienza a menores campos eléctricos y rendimientos mayores a una misma densidad de corriente.^[Sugimura 2001] Recientemente, se han utilizado recubrimientos de nitruros de carbono ricos en nitrógeno como láminas funcionales en sensores de humedad y en detectores de gases microelectromecánicos (MEM).^[Kulisch 2001] También se ha patentado un transistor de efecto de campo con sensibilidad iónica, donde la fuente es una lámina de nitruro de carbono.^[Grueger 2003] Examinando las propiedades eléctricas y ópticas de los recubrimientos CN_x , se observa que estos materiales pueden ser totalmente transparentes a la luz, algo que se corresponde con las predicciones teóricas de un ancho de banda prohibida (“gap”) elevado.^{[Ivanov 1999], [Xu 2000]} Adicionalmente, los film films de CN_x con estructura amorfa presentan alta resistencia eléctrica y baja constante dieléctrica.^[Aono 1999]

A pesar de tener todas estas propiedades, quizás la más significativa es su elevada dureza, o alta resistencia a la penetración por parte de otro material más duro, sufriendo pequeñas o nulas deformaciones. Si nos centramos a nivel microscópico, para un sólido ideal, la dureza H puede ser evaluada gracias al módulo de volumen B ^[Liu 1989] medido en MBar.

$$B = 1 \div 4 \otimes Nc(1971 - 220\lambda) \div d^{3.5} \quad (4.1)$$

Donde N_c es el número de coordinación medio, d es la longitud de enlace en Å, λ es la medida del carácter iónico del compuesto, que tomará valores de cero en compuestos homopolares semiconductores del grupo IV mientras que para los heteropolares de los grupos del III al V, $\lambda=1$ y para los pertenecientes a los grupos II al VI, $\lambda=2$. Para alcanzar un alto valor en B , es por tanto necesario un bajo carácter iónico y una distancia de enlace pequeña.

La ecuación matemática que relaciona el módulo B con la dureza H se toma desde la ecuación 4.2:

$$H = 0.189 \otimes B - 68.2 \quad (4.2)$$

Para el caso concreto del β -C₃N₄, posee una distancia interatómica más favorable incluso si lo comparamos con el diamante, 1.47 Å frente a 1.54 Å,^[Sung 1996] compensando así un pequeño decrecimiento de la covalencia de su enlace, asociado a un menor número de coordinación. Como consecuencia, los nitruros de carbono exhiben un valor teórico del módulo de B , mayor que en el caso de los nitruros de boro y muy próximo al del diamante. Con todo ello, con unos valores de B y H tan elevados, es claro el interés que despiertan los nitruros de carbono ricos en nitrógeno en aplicaciones relacionadas con sus propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas y tribológicas, incluyendo la dureza, se ha determinado en función de muchos parámetros como son la composición química, el espesor de la lámina y las condiciones de deposición. Hay algunos estudios donde han medido durezas por encima de los 40 GPa.^{[Miyake 1999], [Gu 2000], [Olszyna 1999], [Gu 1999]} La forma polimórfica g-C₃N₄ está despertando un gran interés, por un lado por sus potenciales aplicaciones como nuevo precursor de nanotubos y formas superduras de nitruros de carbono,^{[Lowther 1999], [Ortega 1995]} y por otro lado para uso de catálisis heterogénea en la activación de dióxido de carbono.^[Goettmann 2007] Además, dada su estabilidad química y su comportamiento semiconductor con un ancho de banda prohibida elevado, se ha conseguido obtener un uso directo de este material, por medio del dopamiento gracias a la inclusión metálica de hierro sobre los nitrógenos ricos en electrones como una aplicación fotocatalítica en la producción de hidrógeno desde agua, empleando como fuente energética la luz solar.^[Wang 2008] Gracias al dopamiento se ha conseguido reducir el ancho de banda prohibida del g-C₃N₄ ajustándolo a las necesidades energéticas de 1.27 eV necesarios para la división de la molécula de agua en

hidrógeno y oxígeno y expandiendo el rango de absorción a la región azul del espectro visible, al igual que se realiza con las porfirinas naturales acomplejándolas con átomos de cobre o zinc.

4.1.2 Estructura gráfica C_3N_4 (g- C_3N_4)

Esta estructura presenta una morfología bidimensional que consiste en un apilamiento a lo largo del eje c de varios planos. En la estructura hexagonal gráfica C_3N_4 , Teter y Hemley, fueron los primeros en describir estos planos tipo grafito, como una organización hexagonal de anillos triazina (C_3N_3).^[Teter 1996] El enlace entre ciclos, se consigue por medio de un nitrógeno suplementario unido a tres ciclos distintos, disposición hexagonal (figura 4.1(a)). En esta estructura, mientras que el carbono presenta una hibridación sp^2 , el nitrógeno se presenta con dos tipos de hibridaciones, la sp^2 y la sp^3 en función si se sitúa en, o entre los anillos, respectivamente. Tres años más tarde, Alves y colaboradores propusieron un nuevo tipo de unión entre los anillos C_3N_3 al observar bajo microscopía electrónica de transmisión (TEM) C_3N_4 gráfico sintetizado en condiciones de alta presión.^[Alves 1999] Dichas unidades irían enlazadas en el mismo plano, dando lugar a una disposición ortorrómbica (ver figura 4.1(b)). En este caso concreto, los ciclos C_3N_3 pueden unirse entre sí de dos maneras posibles:

- (i) Directamente por uniones sp^2 - sp^3 de dos átomos, carbono y nitrógeno respectivamente pertenecientes cada uno de ellos a anillos adyacentes o bien,
- (ii) Enlace nitrógeno sp^2 el cual no pertenece a ningún anillo.

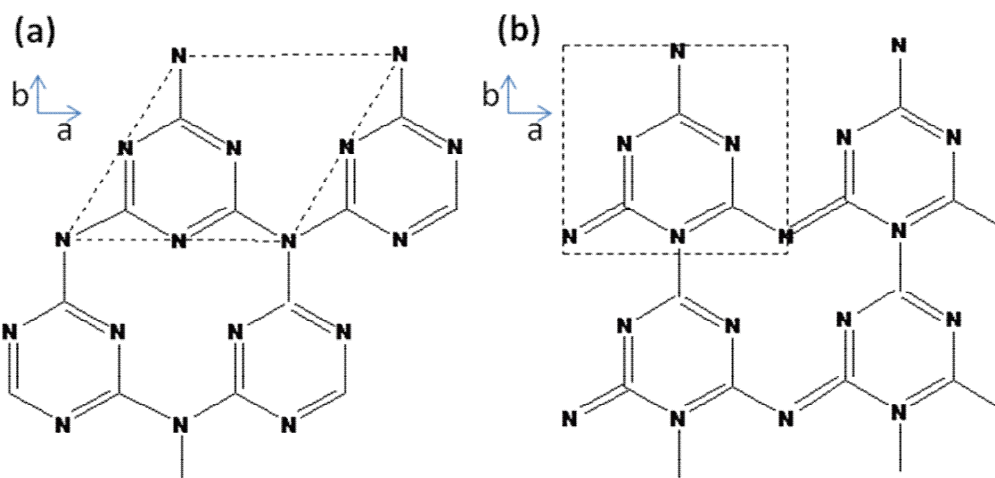
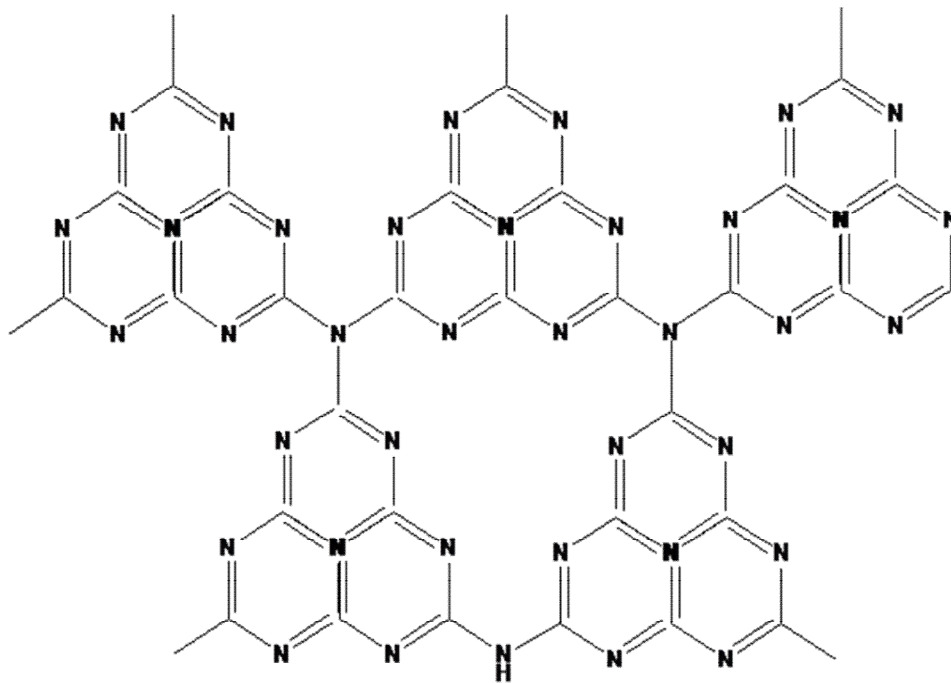


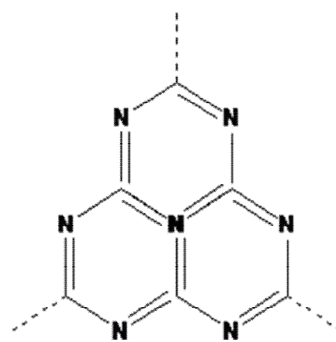
Figura 4.1 Planos gráfiticos en (a) hexagonal y (b) ortorrómbico C_3N_4 . [Alves 1999]

Existen diversas posibilidades para apilar los planos de manera consecutiva. El apilamiento tipo ABCABC, y que da lugar a la disposición romboédrica se propuso desde los resultados de Liu y Wentzcovitch, este resultado es compatible con el grupo espacial $R3m$ [Liu 1994]. Teter y Hemley han propuesto un apilamiento tipo ABAB, acorde con la disposición hexagonal, la cual estaría acorde con un grupo espacial $P6m2$. [Teter 1996] También el apilamiento AA ha sido tenido en cuenta. [Ortega 1995] Con todo ello, y como es obvio las distancias interplanares varían de la siguiente manera en función del modelo propuesto: 3.45, 3.36 y 3.06 Å de acuerdo con los apilamientos AA, AB y ABC, respectivamente.

Merece una especial atención, los compuestos gráfiticos $g-C_3N_4$ formados a partir de precursores tipo heptazinas (figura 4.2). Hay un especial interés en los últimos años en el estudio de moléculas grandes con enlaces conjugados C-N, particularmente aquellas con estructura central de heptazinas planas (C_6N_7). El interés es debido por su estructura coordinativa y por sus potenciales propiedades de emisión óptica. [Hosmane 1982], [Kroke 2002] Por ello se han utilizado precursores basados en la estructura tipo heptazina para numerosas reacciones de nitruros de carbono. [El-Gamel 2006]



Red bidimensional de heptazinas



Bloque heptazina

Figura 4.2 .Representación de un bloque de heptazina aislada y conformación a partir de varios bloques de heptazinas de redes bidimensionales gráficas.

4.1.3 Síntesis de nitruros de carbono

En la síntesis de materiales, el aumento de la temperatura, es una forma clásica de favorecer los dos procesos que son claves para llegar a completar con éxito una reacción química; la difusión y la reactividad de los precursores.

Sin embargo, en el caso de los nitruros de carbono, la alta estabilidad de las moléculas de dinitrógeno, compite con la formación del enlace químico carbono-nitrógeno, lo que dificulta la preparación de dicho material. En este sentido, el parámetro de la presión, podría fomentar un aumento de la reactividad, consiguiendo por tanto elaborar nitruros de carbono empleando temperaturas no muy altas.

4.1.3.1 El papel de la presión

El desarrollo tanto en investigaciones básicas, como en aplicación, ha permitido entender el efecto que ejerce la presión en la química de los materiales. Es a principios del siglo XVIII, cuando se empiezan a aplicar unos pocos bares.^{[Hannay 1880], [Moissan 1893]} Durante los tres siglos siguientes y hasta nuestros días se ha ido aumentando la cantidad de presión posible a aplicar para la síntesis de nuevos materiales, y ya es en nuestros días cuando se están llegando a aplicar más de 400 GPa en la síntesis del diamante.^[Naka 1976] Si lo comparamos con la temperatura, la energía asociada a altas presiones es pequeña. Por lo tanto, la presión juega un papel importante para la síntesis de materiales por medio de varios fenómenos muy específicos: efecto de la densificación, estabilización térmicamente de precursores inestables o mejoría de la reactividad química.

Efecto de la densificación: Ello implica una variación en el volumen (ΔV) entre los productos finales y los precursores, adoptando siempre un valor negativo. Este efecto es un factor determinante para entender y definir los diagramas de fase. Así bajo altas presiones, nuevas fases pueden ser estabilizadas en comparación con las elaboradas solo, bajo el empleo de la temperatura.

Estabilización térmica de precursores inestables: La temperatura aplicada para la activación en procesos químicos, puede permitir la formación de una fase gaseosa (debido a la

descomposición o sublimación del algún precursor) como consecuencia, el resultado estequiométrico final de los productos puede verse modificado. Haciendo uso del principio de Le Chatelier, la aplicación de presión puede dificultar tal fenómeno, como consecuencia del incremento de la temperatura necesaria para inducir la sublimación o descomposición de uno de los agentes reactivos buscando por tanto un resultado favorable en lo que se refiere a la estequiometría final de los productos resultantes.

Mejoría de la reactividad química: Si ponemos atención al hecho de la formación de nuevos enlaces químicos tras un proceso reactivo, la reactividad química es un parámetro importante a la hora de obtener nuevos materiales. Con altas presiones, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción, se ven considerablemente reducidos si lo comparamos a una misma reacción sin aplicar presión.^[Goodenough 1972] La reactividad es también aumentada bajo altas presiones, cuando el proceso envuelve a una fase sólida y una fase líquida, como son los procesos disolución-recristalización, fenómenos físico-químicos en la interfase^[Demazeau 2007] etc...Tales reacciones desarrolladas en un volumen cerrado se denominan reacciones solvotermales. Por todo ello, en orden a favorecer la formación de estequiometrías C_3N_4 y la formación de polimorfos densos, la presión parece ser una poderosa herramienta.

4.1.3.2 Ruta solvotermal

Los reactivos usados para la síntesis de materiales basados en elementos ligeros, suelen ser poco o nada reactivos, debido al fuerte carácter covalente de sus enlaces químicos. Muchos trabajos enfocados en el campo experimental que han recurrido al uso de síntesis solvotermal, estaban enfocados en el aumento de la reactividad de los productos de partida, buscando reducir con ello la temperatura y presión requerida. Por ello, la síntesis solvotermal ha sido ampliamente investigada.^{[Xiong 2005],[Cao 2004],[Guo 2003],[Guo 2004]}

¿Pero qué es una síntesis solvotermal? Por definición, podría describirse como una reacción con reactivos sólidos o líquidos, en presencia de un disolvente (acuoso o no acuoso), todo ello cerrado en un sistema y sometido a altas temperaturas, alcanzando y sobrepasando si se requiere la temperatura de ebullición del disolvente. La presión generada en el interior

viene dado por varias componentes, una de ellas sería la presión de vapor del propio disolvente, y otra podría darse al generar en el interior un producto en fase gas, que al estar encerrado, ejercerá una contribución a la presión total del sistema. Este proceso, puede suponer establecer condiciones sub o supercríticas, y homogéneas o heterogéneas.^[Demazeau 1999] Desde un punto de vista histórico, el antecesor a la síntesis solvotermal, fue la síntesis hidrotermal, usando agua como disolvente.^{[Rabenau 1985],[Demianets 1991]} Fue a partir de 1990, en Burdeos cuando se empezó a utilizar otros disolventes distintos al agua, bien para sintetizar nuevos materiales, o bien para la elaboración de composites.^[Demazeau 2008] En la figura 4.3 se representa una imagen de un sistema de presión de la empresa Parr, empleado para síntesis solvotermal de nitruros de carbono.



Figura 4.3 Planta de presión de la empresa Parr, empleado en síntesis de nitruros de carbono por método solvotermal.

4.1.3.3 Análisis de los resultados más significativos empleando el método solvotermal en los nitruros de carbono

Hay dos razones básicas para emplear el método solvotermal en la síntesis de nitruros de carbono ricos en nitrógeno. La primera razón, es que en este método, se utilizan temperaturas no muy elevadas y en estas condiciones se puede garantizar con mayor

seguridad la prevención en la pérdida de nitrógeno durante el proceso. La segunda razón, radica en la reactividad química que puede ser mejorada considerablemente para precursores en la interfase entre las fases sólido y líquido, o entre especies solvatadas.

La melamina debido a su esqueleto heterocíclico tipo C_3N_3 fue el primer precursor empleado para la obtención de nitruros de carbono ricos en nitrógeno. Una de las primeras síntesis solvotermales de nitruros de carbono a través de policondensación de melamina y cianuro clorhídrico ($C_3N_3Cl_3$) como precursores con etil-di-isopropilamina como disolvente en condiciones supercríticas ($P= 140$ MPa, $T=250^\circ$ C) fue desarrollado por Montigaud^[Montigaud 1997]. Con esta síntesis, se obtuvo una cristalización pobre en fase gráfica presentando un ratio atómico C:N de 0.78. Los autores remarcaban la alta inestabilidad del material bajo el cañón de electrones en microscopía TEM; asumiendo que era debido a un alto contenido en hidrógeno.

Montigaud ha estudiado también la condensación solvothermal de melamina sin un segundo reactivo en condiciones de presión y temperatura ($T= 800-850^\circ$ C y $P= 3$ GPa) con hidrazina pura como disolvente.^{[Montigaud 1999],[Montigaud 2000]} El material resultante fue nitruro de carbono de estructura gráfica y con una composición próxima a $C_3N_{3.36}O_{0.14}H_{1.24}$. En este caso, el contenido en hidrógeno es menor y la cristalinidad es claramente mejorada, todo ello confirmado por la difracción de rayos X en sincrotrón, y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).^[Alves 1999] Sin embargo, se ha evidenciado una estructura gráfica no predecible. En esta celda ortorrómbica, los heterociclos C_3N_3 están unidos el uno al otro por nitrógenos con hibridación sp^2 y nitrógenos con hibridación sp^3 pertenecientes a ciclos adyacentes con nitrógenos sp^2 fuera de los anillos actuando como puentes como muestra la figura 4.4. Esta estructura sigue mostrando un marcado carácter inestable bajo el cañón de electrones. El tratamiento basado en melamina bajo presión y temperatura desarrollado sin disolvente, permite llegar a una mezcla en la que solo una de las fases es de estructura gráfica y cuya cristalinidad no parece ser excesivamente buena.^[Ma 2002]

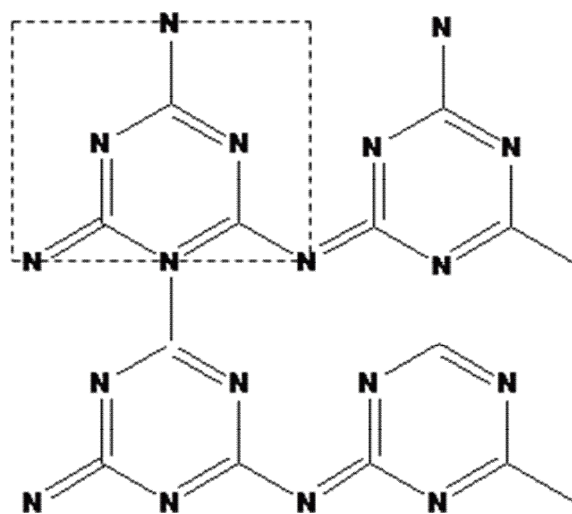


Figura 4.4. Modelo propuesto para el producto formado en la la condensación solvotermal de melanina con hidracina pura como disolvente. Color oscuro corresponde a átomos de carbono, color claro a átomos de nitrógeno.

Por ello, los experimentos solvotermales desarrollados por Montigaud, han buscado revelar qué mecanismos específicos seleccionados durante el proceso solvotermal no solo ayudan a que las condiciones necesarias para alcanzar el material deseado sean suaves, sino también cuáles parecen ser indispensables para proporcionar un material bien cristalizado y con alto contenido en nitrógeno. Básicamente hay dos métodos distintos que han sido desarrollados para llevar a cabo la síntesis solvotermal de nitruros de carbono con alto contenido en nitrógeno.

El primer método se basa en proporcionar el contenido en carbono y nitrógeno necesario desde dos fuentes distintas, siempre en presencia de disolventes polares nitrogenados, por ejemplo:

Tetracloruro de carbono con o sin cloruro amónico en presencia de un disolvente polar nitrogenante como es el amoniaco. El carbono y el nitrógeno proceden de dos fuentes diferentes.



En estos experimentos, tanto la presión como la temperatura han sido moderadas, por ejemplo para la reacción realizada por el profesor Cao, proceso denominado amino termal, con tetracloruro de carbono como reactivo y hierro (Fe) como catalizador.^[Cao 2003] Las presiones están por encima de los MPa, y la temperatura se ha testado en un rango comprendido entre 300-500° C. Los materiales obtenidos son de baja cristalinidad y se han observado dos consideraciones importantes en relación con la temperatura. El primero es que para temperaturas superiores a 350° C, no se registra presencia de hidrógeno al estudiar la muestra por espectroscopia de infrarrojo. Y el segundo aspecto, es que a medida que se aumenta la temperatura, aumenta también el contenido en nitrógeno, en concreto un 30% de nitrógeno para temperaturas cercanas a 500° C. Además se ha evidenciado la presencia de enlaces C-N lo cual prueba que hubo reacción entre los reactivos CCl₄ y NH₃.

Siguiendo este método se ha reportado otro trabajo por Bai y colaboradores, donde se trata una mezcla de tetracloruro de carbono y cloruro amónico en autoclave a 400° C durante 20 horas.^[Bai 2003] Primero el cloruro amónico es descompuesto en ácido clorhídrico y amoníaco, (Tc= 132.4° C y Pc= 11.28 MPa) siendo el primero el disolvente en condiciones supercríticas y el segundo el agente nitrogenante, respectivamente. El nitruro de carbono fue entonces sintetizado de acuerdo con la ec 4.4.



El material obtenido presenta una buena cristalinidad por difracción de rayos X en polvo con estructura tipo grafito C₃N₄. Las longitudes de coherencia deducidos en rayos X, coinciden con lo observado por TEM (alrededor de 11 nm). En el espectro de infrarrojo, se confirma la presencia de los enlaces C-N y C=N (1320 y 1550 cm⁻¹, respectivamente) además de la presencia de hidrógeno enlazado al nitrógeno. Este trabajo, es interesante en el sentido de que a pesar de las condiciones experimentales moderadas utilizadas, se ha sintetizado material C₃N₄ con un buen grado de cristalización, usando *in situ* un agente nitrogenante en condiciones supercríticas. Si comparamos los trabajos del Prof. Cao por un lado y del Prof.

Bai por otro, es obvio que ambos aspectos, cristalinidad y cantidad de nitrógeno en el nitruro de carbono, han sido aumentados. En el caso de las reacciones del profesor Bai, gracias al aumento del poder nitrogenante. La explicación más lógica es la posibilidad de generar *in situ* el agente nitrogenante, con todo ello es destacable que en estas condiciones suaves de presión y temperatura, se haya podido romper enlaces polarizados, y formar nuevos enlaces más covalentes como es el caso del enlace C-N.

La otra manera de afrontar la síntesis de nitruros de carbono ricos en nitrógeno, es no generando *in situ* el reactivo nitrogenante. En este segundo método, un mismo reactivo es la fuente de carbono y nitrógeno, junto con otros aditivos que son capaces de atrapar aniones cloruro (metales alcalinos). Los aniones cloruros son sub-productos formados durante la reacción y gracias a la formación de cloruros alcalinos, pueden ser arrastrados posteriormente evitando la contaminación de la muestra. Respecto a los disolventes usados en este tipo de reacciones son siempre no polares tipo benceno, tolueno... etc ejemplo:



En 1999, se desarrolló la reacción entre nitruro de litio y cianuro clorhídrico en benceno como disolvente. Las condiciones experimentales fueron fijadas en 5 MPa, 350° C y durante 12h.^[Fu 1999] Después de eliminar los reactivos que quedaron sin reaccionar, y el producto formado no deseado cloruro de litio, se analizó el sólido obtenido, detectando un sólido amorfo que contenía algunos granos policristalinos reconocidos como β -C₃N₄; el ratio C:N varió considerablemente a 1:0.39 en comparación con el valor inicial 1:1.31 detectando también presencia de hidrógeno por espectroscopia de infrarrojo. Esta pérdida de nitrógeno, indica que los enlaces C-N habían sido destruidos durante el proceso benceno-termal formándose nuevos enlaces C-N, como se observa en la ec 4.5. Ya en el 2003, el mismo grupo desarrolló otro experimento con diferente volumen de disolvente benceno, pasando de rellenar un 25 % en el primer experimento a un 70 % en este último experimento.^[Lv 2003] La temperatura al aumentar la carga de disolvente había variado desde los 200 °C a los 500 °C, y la presión de 3 a 15 MPa. En relación con el papel crucial que juega tanto la presión como la temperatura, los autores explicaron que las fases cristalinas podían ser obtenidas solo en un

estrecho margen de temperaturas y presión, en concreto de 300- 400 °C y 5-7 MPa. Temperaturas menores a ese rango, llevaban a la formación de sistemas amorfos, mientras que temperaturas y presiones muy altas, generan la descomposición del benceno. Los mejores resultados obtenidos fueron en condiciones supercríticas de benceno (288.9 °C y 4.86 MPa). Los autores presentaron un sólido caracterizado extensamente por métodos clásicos inorgánicos, compuesto por una mezcla de α y β -C₃N₄. A la temperatura de 355 °C, la forma α era la fase predominante. No obstante, en referencia al ratio C:N de estos compuestos obtenidos, si lo comparamos con los valores teóricos, se observa una importante diferencia respecto al valor teórico que es 1:1.33 frente a 1:0.76-1:0.66 valor obtenido experimentalmente. Además, en la difracción de rayos X hay picos atribuibles a otras fases cristalizadas desconocidas. Los autores, al final asumen que las formas cristalinas de los nitruros de carbono detectados están distribuidas sobre una matriz amorfa, pobre en nitrógeno. También sugieren que el ratio C:N en la forma β -C₃N₄ podría ser algo mayor de 1:1.33, algo que ya ha sido propuesto en la literatura de los nitruros de carbono, debido principalmente a la repulsión de átomos de nitrógeno no enlazados los cuales podrían ser reemplazados por dímeros C-C.^[Huggbanks 1995]

Respecto al papel que desempeñan los agentes nitrogenantes, Guo y sus colaboradores han estudiado la reacción solvotermal en benceno entre cianuro clorhídrico y cloruro amónico en presencia de hierro a 300 °C.^[Guo 2004] Se obtuvo una red polimérica grafítica [(C₃N₃)₂(NH₃)_n]_n con un ratio C:N equivalente a 0.66. Si comparamos este trabajo con los realizados en el año 2003 por el profesor Cao mencionados líneas más arriba,^[Cao 2003] se podría concluir que el agente nitrogenante en este tipo de reacciones, juega un papel determinante a la hora de sintetizar nitruros de carbono ricos en nitrógeno. Parece claro, que la reacción transcurre de manera distinta en el caso de utilizar Li₃N ya que favorece estructuras tridimensionales, y la ruptura de enlaces C-N preexistentes, mientras que con el uso de NH₄Cl no se afecta la estabilidad estructural de los anillos C₃N₃, favoreciendo por tanto el mecanismo de policondensación.

Se han desarrollado otros experimentos empleando C₃N₃Cl₃ como fuente tanto de carbono y de nitrógeno, junto con otro reactivo nitrogenante como es la azida sódica de acuerdo con la reacción:



La reacción se ha llevado a cabo en presencia de benceno como disolvente a 220 °C durante 15 horas. El material obtenido es C_3N_4 de buena calidad con morfología tubular, en un rendimiento del 40 % con diámetros de 50-100 nm y longitudes desde cientos de nanómetros a dos micras. ^[Guo 2004] La unión tipo grafito utilizando hibridación sp^2 ha sido detectado por espectroscopia de rayos X (XPS) 288 eV para carbono sp^2 , y 398.75, 400.25 eV para Nitrógeno sp^2 . La composición química se ha estudiado por análisis elemental con un ratio C:N de 0.8 muy próximo al valor teórico para un C_3N_4 (0.64). La presencia de hidrógeno unido al nitrógeno también se ha detectado por medio del XPS, detectando picos en las posiciones 401.60 y 404.95 eV atribuibles a los grupos NH_2 o $=\text{NH}$ y excitaciones tipo π respectivamente. En conclusión, se han obtenido con este método basado en síntesis solvotermal, nitruros de carbono ricos en nitrógeno con morfología tubular y estructura tipo grafito. Este mismo grupo ha desarrollado un tratamiento similar también usando como disolvente benceno pero reemplazando el agente nitrogenante NaN_3 con amida sódica, a una temperatura moderada en el rango de (180-220 °C) ^[Guo 2003].

La reacción química es la siguiente:



Sin embargo en este caso, los autores detectan que el mecanismo de descomposición de la amida sódica produjo principalmente amoníaco y azida sódica. Aquí el material obtenido principalmente es nitruros de carbono gráfitico nanocristalino, caracterizado por difracción de rayos X en polvo. Con un ratio atómico próximo a 0.72 muy similar al valor esperado para un C_3N_4 (0.78) con enlaces N-H presentes.

Cuando comparamos estos dos últimos experimentos, podemos confirmar el papel clave que juega el agente nitrogenante: en ambos casos el ratio atómico C:N es el mismo, se forman planos gráfiticos de nitruros de carbono pero con una disposición estructural diferente. Solamente formando planos gráfiticos organizados con morfología tubular, cuando la azida

sódica es usada directamente. Es destacable la influencia que tiene el generar in situ amoníaco acorde con el proceso de descomposición de la amida sódica en NaN_3 y NH_3 . Parece que la formación de este disolvente polar impide la formación de estructuras tubulares. Otra posible explicación, podría ser la supuesta disociación del NaNH_2 en Na^+ y NH_2^- .

En el momento que comparamos el uso de la azida sódica con otro reactivo similar, como es el Li_3N a temperaturas menores de la temperatura crítica del benceno, para el caso del nitruro de litio, solo se obtiene sistemas amorfos con menor contenido en nitrógeno. Podemos llegar a la conclusión, de que la azida del NaN_3 como agentes nitrogenantes son mucho más efectivos que el nitruro del Li_3N .

Respecto a la obtención de morfologías tubulares derivadas de nitruros de carbono, es destacable el trabajo realizado por los Prof. J. Li y H. Zhu.^[Cao 2004] En este trabajo realiza la síntesis de nanotubos de nitruros de carbono con estequiometría CN, por métodos solvotermales, empleando como reactivos $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ y sodio, a 230 °C, y cloruro de níquel como precursor catalítico de los nanotubos.

Mu *et al.*,^[Mu 2004] han desarrollado la reacción solvotermal del $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ con sodio en ciclohexano como disolvente a 250° C 10 h. El sodio actúa como metal reductor e induce la formación de clusters C_3N_3 . Estos clusters entonces se conectan formando una extensa red de estructura gráfica. En este caso, el material gráfico obtenido es un sólido de nitruro de carbono polimérico con una estequiometría C:N equivalente a 1:1 que es lo esperado. Los clusters C_3N_3 están unidos por enlaces C-C a lo largo de todo el material. Desde el punto de vista morfológico, el material consiste en nanopartículas esféricas con un diámetro medio de 50 nm.

La reacción análoga llevada a cabo a temperaturas y presiones en el rango de 230-290 °C y 1.8-4.5 Mpa, conduce resultados distintos en función de usar o no níquel como catalizador.^[Li 2006] El níquel, favorece la formación de agregados de nanotubos de nitruros de carbono a 230 °C y 1.8 MPa, mientras que en ausencia de níquel solo se han observado cintas del mismo material. En ambos casos, el ratio C:N se mantiene en 1:1. Se ha comprobado que las partículas catalíticas actúan produciendo un proceso de enrollamiento al anclarse sucesivamente los precursores C_3N_3 sobre ellas, siempre en dirección axial, generándose agregados de nanotubos de nitruros de carbono. Sin catalizador, parece difícil para las cintas

formar morfologías tubulares. En este punto, los autores han observado que ligeros incrementos de la temperatura favorecen la disolución y dispersión del $C_3N_3Cl_3$ en el disolvente. La principal consecuencia es un claro cambio en la velocidad de reacción y drásticas cambios en los mecanismos de ensamblaje.

Al realizar una comparación de los resultados obtenidos por Li *et al*^[Li 2006] con aquellos obtenidos por Mu,^[Mu 2004] sin catalizador y a la misma temperatura, podemos ver que las morfologías obtenidas son diferentes, microsferas de nanocintas frente a nanoesferas. Por lo tanto, los mecanismos responsables para todas estas morfologías son muy sensibles a todos los parámetros de reacción (concentración, temperatura, cantidad de agente reductor, presencia de catalizador y presión). Ello indica, la gran complejidad del fenómeno envuelto en la ruta solvotermal.

En un primer análisis de los resultados obtenidos por proceso solvotermal, solo la reacción solvotermal 4.8 utilizando un disolvente no polar y altas temperaturas (300-400 °C, por encima del punto crítico) permite la formación de nitruros de carbono con estructura tridimensional (formas α y β):



Los otros intentos han llevado a la formación de estructuras gráficas con morfologías a veces tubulares (siempre en presencia de metal reductor).

Se ha comprobado por otra parte, que las condiciones solvotermales son apropiadas para mantener el ratio C:N de los precursores (triazinas por ejemplo) o incrementarlo en presencia de aditivos nitrogenantes.

Con todos estos trabajos publicados y revisados durante estas últimas páginas, queda patente que se ha realizado un estudio riguroso y detallado del sistema " $C_3N_3Cl_3 + NaN_3$ " en presencia de benceno con un interés relevante, que han condicionado la realización de mis experimentos durante esta tesis.

Por otro lado, y como se refleja también en la tabla 4.1, es importante destacar que desde hace pocos años, se está empleando níquel en presencia de otros reactivos, con benceno supercrítico.^[C. Li 2007] En estos casos, las morfologías obtenidas son esféricas con tamaños de

10-40 nm y composición química C:N de 0.68. Se piensa que el níquel juega un papel relevante para inducir el mecanismo de policondensación y para generar morfologías esféricas. También en el mismo trabajo, se ha realizado la policondensación de melamina y cianuro clorhídrico en presencia de níquel pero sin disolventes (temperatura por encima de 400 °C), consiguiendo esferas huecas de buena cristalinidad.^[Li 2007] Experimentos realizados por Zhang y colaboradores,^[Zhang 2001] usando siempre altas presiones y temperaturas han demostrado que se obtiene una mejor cristalinidad no solo debido a las altas presiones y temperaturas, sino también a la presencia de iones cloruro en el material obtenido.

Por último, y siguiendo con la obtención de nitruros de carbono con morfología esférica, cabe destacar el trabajo publicado en el año 2001 por Zimmerman.^[Zimmerman 2001] En este trabajo se preparan esferas de nitruro de carbono con diámetros en el rango desde 20 micras hasta 30 nm, por reacción directa en estado sólido de $C_3N_3Cl_3$ y Li_3N empleando sustratos porosos dentro del reactor. La microscopía electrónica de transmisión, registra esferas huecas con nanoestructura multipared (figura 4.5), construida por apilamiento desordenado de láminas C_3N_4 curvándose desde los anillos triazina con uniones por átomos de nitrógeno actuando como puente piramidal. Los autores sugieren aplicaciones tales como: material lubricante, almacenamiento de gases, y liberadores de fármacos.

En la tabla 4.1, expongo un resumen de los trabajos realizados desde la síntesis solvotermal, para la obtención de nitruros de carbono ricos en nitrógeno.

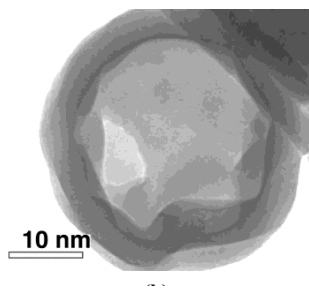


Figura 4.5. Imagen tomada por TEM donde se observan morfologías esféricas de unos 20 nm de diámetro.^[Zimmerman 2001]

<i>Reactivos</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Material obtenido</i>	<i>Referencia</i>
$(C_3N_3)(NH_2)_3 + C_3N_3Cl_3$ Etil-di-isopropilamina como disolvente.	140 MPa, 250° C	Nitruro de carbono grafitico, pobremente cristalizado	[Montigaud 1997]
$(C_3N_3)(NH_2)_3 + C_3N_3Cl_3 + Ni$ (1) benceno como disolvente (2) Sin disolvente	P autógena, 400° C en ambos casos	Esferas huecas (10-40 nm) de nitruros de carbono ricos en nitrógeno C:N= 0.625	[Li 2007]
$(C_3N_3)(NH_2)_3$ hidrazina como disolvente	3GPa, 800-850° C	Estructura grafitica bien cristalizada $C_3N_{3.36}O_{0.14}H_{1.24}$	[Montigaud 2000]
$CCl_4 + NH_3$ (en presencia de hierro)	P por encima de MPa, T 300-500° C	Material cristalización pobre. Contenido de N que aumenta con la T	[Cao 2003]
$CCl_4 + NH_4Cl$ (NH_3 generado in situ)	P autógena, 400° C	Buena cristalización grafitica C_3N_4	[Bai 2003]
$C_3N_3Cl_3 + Li_3N$ Beneceno como disolvente	5 MPa, 350° C	Nitruro de carbono tipo β - C_3N_4 embebido en matriz amorfa	[Fu 1999]
$C_3N_3Cl_3 + Li_3N$ Beneceno como disolvente	3-15 MPa, 200-500° C	Si $300 < T < 400^\circ C$ mezcla de fases con estructuras α y β C_3N_4 presencia de matriz amorfa. Si $T < 300$ sistema amorfo.	[Cao 2003]
$C_3N_3Cl_3 + NH_4Cl$ en presencia de Fe Benceno como disolvente	P autógena, 300° C	Red grafitica polimérica [[$(C_3N_3)_2(NH_3)$]]	[Guo 2004]
$C_3N_3Cl_3 + NaN_3$ Benceno como disolvente	P autógena, 220° C	Nanotubos de nitruros de carbono C:N= 0.8	[Guo 2004]
$C_3N_3Cl_3 + NaNH_2$ Benceno como disolvente	P autógena, 180- 220° C	Nanocristales de nitruros de carbono C:N= 0.72	[Q. Guo 2003]
$C_3N_3Cl_3 + Na$ Ciclohexano como disolvente	P autógena, 250° C	Red grafitica polimérica C:N= 1.1 partículas esféricas	[Mu 2004]
$C_3N_3Cl_3 + Na$ con (1) o sin (2) $NiCl_2$ Ciclohexano como	1.8-4.5 MPa, 230- 290° C	Agregados de nanotubos de C_3N_4 (1) Nanocintas de C_3N_4 (2)	[Li 2006]

disolvente			
$C_3N_3Cl_3 + Li_3N$ sin disolvente	500° C 1h	Esferas con diámetros desde la micra hasta 30 nm.	[Zimmerman 2001]

Tabla 4.1 Resumen de trabajos realizados desde síntesis solvotermal para la obtención de nitruros de carbono

4.2 OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es sintetizar nitruros de carbono ricos en nitrógeno empleando para ello una ruta solvotermal, y a continuación realizar una caracterización detallada buscando posibles aplicaciones de este material. Sin embargo, en la síntesis solvotermal de nitruros de carbono, hay numerosas variables a sujetar, todo ello para ser capaz de introducir un alto contenido en nitrógeno en este tipo de compuestos.

Los objetivos que nos hemos ido planteando en el curso de esta investigación sobre nitruros de carbono se pueden describir en los siguientes pasos:

1. Obtención de sólido de nitruro de carbono con alto contenido en nitrógeno de estequiometría C_3N_4 , para ello se utilizará la ruta sintética solvotermal, es decir empleando condiciones suaves de presión y temperatura.
2. Una vez obtenido el sólido marrón y supuesto nitruro de carbono rico en nitrógeno, se procede a una caracterización en composición química, empleando técnicas por espectroscopia de infrarrojo IR y análisis químico elemental CHN, comprobando si efectivamente se obtiene producto nitruros de carbono ricos en nitrógeno. A continuación una caracterización por espectroscopia XPS con vistas a comprobar la hibridación de los átomos de carbono y nitrógeno, confirmando una estequiometría propia de un C_3N_4 . Por último una caracterización morfológica empleando técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM respectivamente).
3. A continuación realizar un estudio del efecto que produce sobre la estequiometría la variación de las siguientes variables: Presión, temperatura, rampas de presión y temperatura, volumen de carga del reactor, modo de preparación de carga de reactivos (tipo de atmósfera en la carga del reactor) y tipo de disolvente.
4. Desde el sólido sintetizado, con una estequiometría garantizada por caracterización química, espectroscópica y morfológica de C_3N_4 detectar presencia de clusters de tamaño nanométrico con un contenido en nitrógeno similar al del producto de procedencia, empleando para ello espectrometría de masas.

5. Una vez detectada su presencia, diseñar métodos físico-químicos, sencillos que nos permitan aislar y depositar en superficie esos clusters. A continuación realizar análisis morfológicos por microscopía de fuerzas atómicas y microscopía electrónica de transmisión.
6. Realizar cálculo teóricos por DFT para intentar conocer dimensiones y estabilidad de estos clusters.
7. Por último realizar un análisis por XPS en superficie que pueda confirmar la estequiometría C_3N_4 de esos clusters.

4.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.3.1 Sólido de nitruro de carbono

Se realizó en condiciones de síntesis solvotermal, un estudio completo de todas las variables de reacción entre los reactivos 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y azida sódica, variando las condiciones de reacción: temperatura (160-240 °C), presión (11.03-37.9 bares), disolvente (tolueno y benceno), atmósfera del reactor (argón y nitrógeno) y tiempo de reacción (3-60 h). En todos los casos, se observó que al superar la presión de vapor del disolvente la reacción evolucionaba para generar sólidos de nitruros de carbono con menor contenido en nitrógeno, en concreto con una estequiometría próxima a CN (en base a los análisis elementales CHN) ver figura 4.6 [3].

Hemos comprobado también, que hay unas condiciones mínimas en lo que se refiere a las variables tiempo y temperatura, necesarias para llegar a nitruro de carbono ya sea rico o pobre en nitrógeno (C_3N_4 o CN respectivamente). La temperatura mínima en la que se alcanza la obtención de sólido nitruro de carbono, se ha comprobado que es a partir de 190 °C. El tiempo mínimo de reacción en el que se alcanza la obtención de sólido de nitruro de carbono es a partir de 2 h. Por otro lado también hemos sido capaces de resolver, que el tipo de disolvente y el tipo de atmósfera en el que se produce la síntesis solvotermal, no son determinantes a la hora de conseguir un nitruro de carbono con alto contenido en nitrógeno.

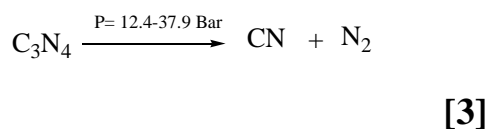
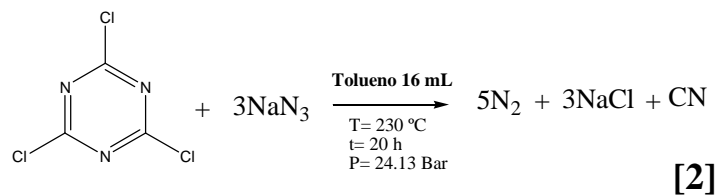
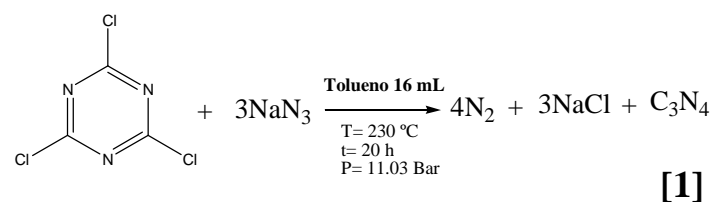


Figura 4.6 Esquema de reacciones utilizadas para la preparación de sólido de nitruro de carbono [1] Síntesis de sólido C_3N_4 . [2] Síntesis de producto CN. [3] Descomposición desde C_3N_4 a CN por aumento de presión en el sistema.

Ahora bien, desde el principio nuestro principal objetivo ha sido ser capaces de sintetizar nitruros de carbono con un alto contenido en nitrógeno, o lo que es lo mismo, con una estequiometría próxima a C_3N_4 (figura 4.6 [1]). Se ha comprobado en todos los casos, que al superarse la presión de vapor del disolvente (por encima de 11 bares en el caso de utilizar tolueno como disolvente y 20 Bar en caso de utilizar benceno como disolvente a una temperatura de trabajo de 220° C) la reacción evolucionaba para generar sólidos de estequiometría próxima a CN (en base a los análisis elementales CHN) y rendimientos del 37 %. Este hecho, se debe a las altas presiones generadas como consecuencia del desprendimiento de nitrógeno en la reacción [2] figura 4.6, que facilita una descomposición del sólido C_3N_4 a través de la ruptura de enlaces C-N, y la consiguiente liberación de nitrógeno (figura 4.6 reacción [3]). La velocidad de descomposición observada bajo estas condiciones es muy rápida, siempre una vez alcanzada la temperatura de 220 °C, observándose un salto brusco de la presión de hasta 37.9 bares. Por lo tanto, las condiciones óptimas para sintetizar C_3N_4 y con rendimientos del 19 % son:

4.3 Discusión de los Resultados

- No superar la presión de vapor del disolvente.
- Temperatura de 220-230 °C.
- Tiempo de reacción por encima de las 12 h.

En el momento que se sobrepasa la presión marcada como presión del disolvente, el sistema evoluciona siempre hacia un nitruro de carbono tipo CN (figura 4.7), o lo que es lo mismo un sólido de nitruro de carbono con baja incorporación de nitrógeno, independientemente de las condiciones de tiempo y temperatura utilizadas.

Por lo tanto, la descomposición del producto C_3N_4 (figura 4.6 esquema [3]) debida a las altas presiones generadas en el reactor, son un inconveniente a la hora de preparar este material. Este hecho nos llevó a realizar la reacción entre 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y azida sódica bajo condiciones controladas de presión, no permitiendo en ningún caso que se superasen presiones por encima de la del vapor del disolvente.

Por otro lado, la validez del resultado del análisis elemental CHN del sólido obtenido ya sea C_3N_4 (figura 4.8) o CN en la reacción, es cuestionable, por el hecho de que este material puede contener cantidades difíciles de determinar, tanto de otros tipos de nitruro de carbono como de moléculas del disolvente empleado. En definitiva se obtiene material de nitruro de carbono no puro, posiblemente debido a la presencia de nitruros de carbono con otra estequiometría. También desde nuestro punto de vista, y en base al disolvente utilizado para generar este material y a la utilización de agua para eliminar la presencia de cloruro de sodio formado durante la síntesis, es plausible justificar la presencia de ambos. Al finalizar la síntesis, se ha intentado eliminar la presencia del disolvente y del agua empleada en los procesos de arrastre del cloruro sódico, secando a 80 °C y a vacío durante 6 h. También es importante destacar, que los análisis termogravimétricos han confirmado la presencia de moléculas de agua atrapadas en el material en los dos tipos de nitruros sintetizados (C_3N_4 y CN) (figura 4.9).

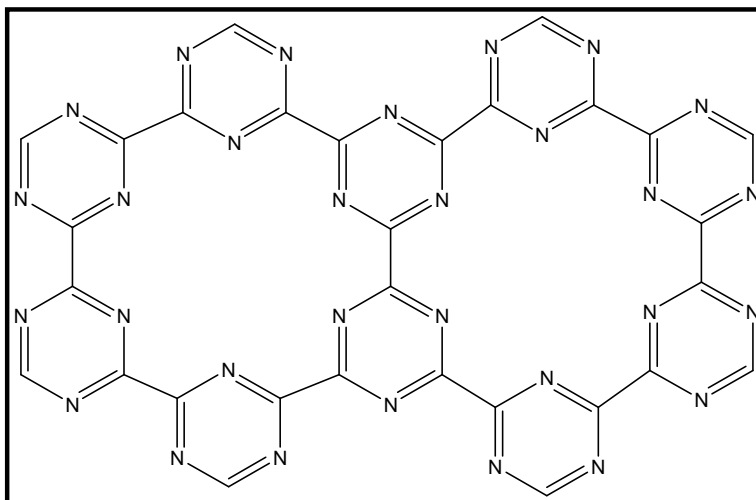


Figura 4.7. Estructura propuesta para un nitruro de carbono tipo CN.

En lo que se refiere al sólido C_3N_4 , representado en la figura 4.8, los análisis elementales CHN obtenidos para el sólido así formado confirman una estequiometría próxima a C_3N_4 que está de acuerdo con la reacción esperada (figura 4.6 esquema [1]). Este análisis revela la presencia de 1.6 moles de agua en presentes en el sólido. Así se confirma desde, los estudios por análisis de descomposición termogravimétrica (ATG).

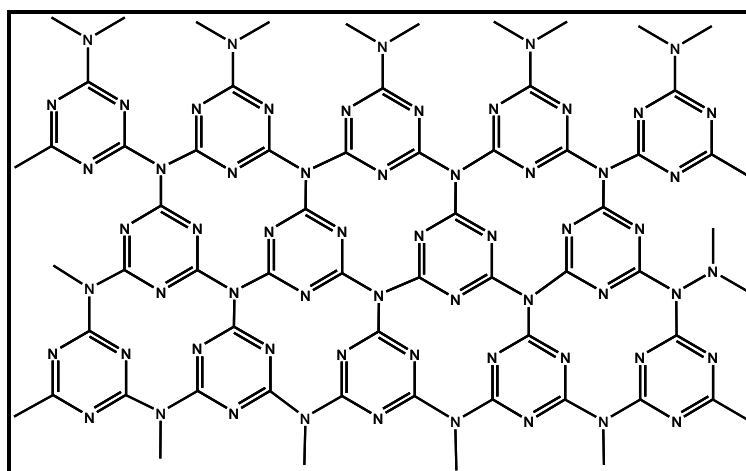


Figura 4.8. Estructura propuesta para una lámina de nitruro de carbono tipo C_3N_4 .

4.3 Discusión de los Resultados

En el análisis ATG del C_3N_4 (figura 4.9) y del CN (figura 4.10), se confirma la presencia de moléculas de agua, observándose una pérdida de peso del 6.9 % en los primeros 200° C para el sólido C_3N_4 y un 4.2 % en los primeros 200 °C para el sólido CN. Para el ejemplo representado en la figura 4.9 correspondiente a un sólido C_3N_4 , la masa de partida era de 3.33 mg, lo que significa, que tras el proceso de secado aún había presente 0.33 mg de agua, 1.83×10^{-5} moles, es decir 7.7×10^{18} moléculas de H_2O . La descomposición del residuo continúa hasta alcanzarse 600 °C.

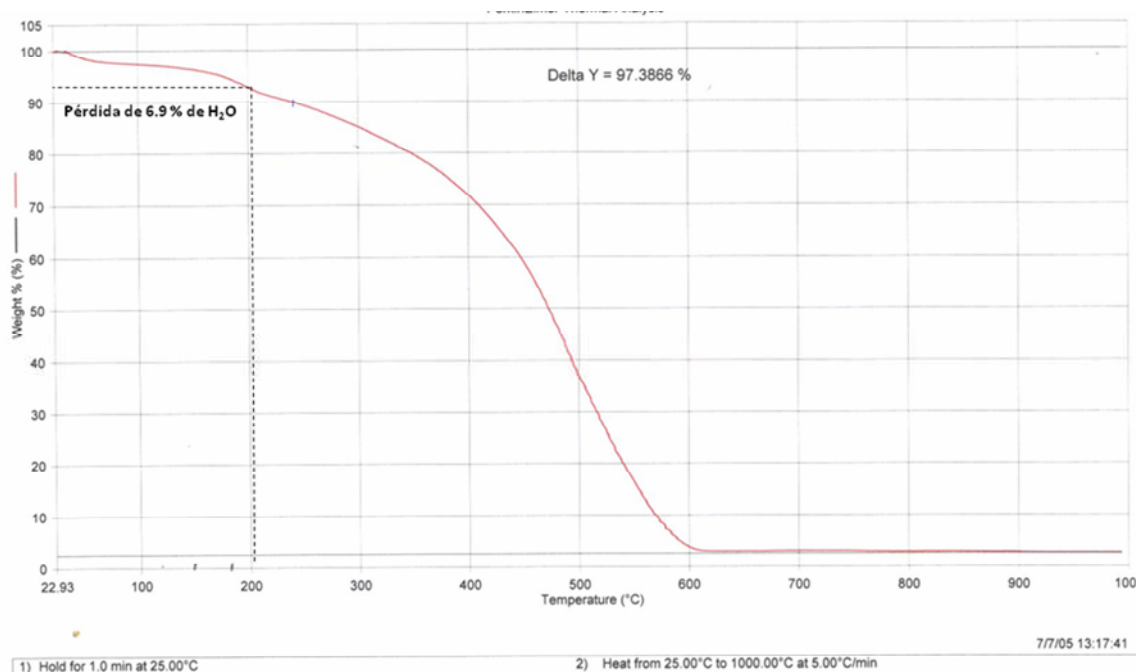


Figura 4.9 Estudio ATG del sólido C_3N_4 .

Para los análisis ATG del sólido CN (figura 4.10), no se han observado variaciones con respecto al sólido C_3N_4 . Se produce un porcentaje en pérdida de agua para los primeros 200 °C de 4.2 %, lo que significa un total de 4.1×10^{18} moléculas de agua, terminando de descomponer de la misma manera el sólido a 600 °C.

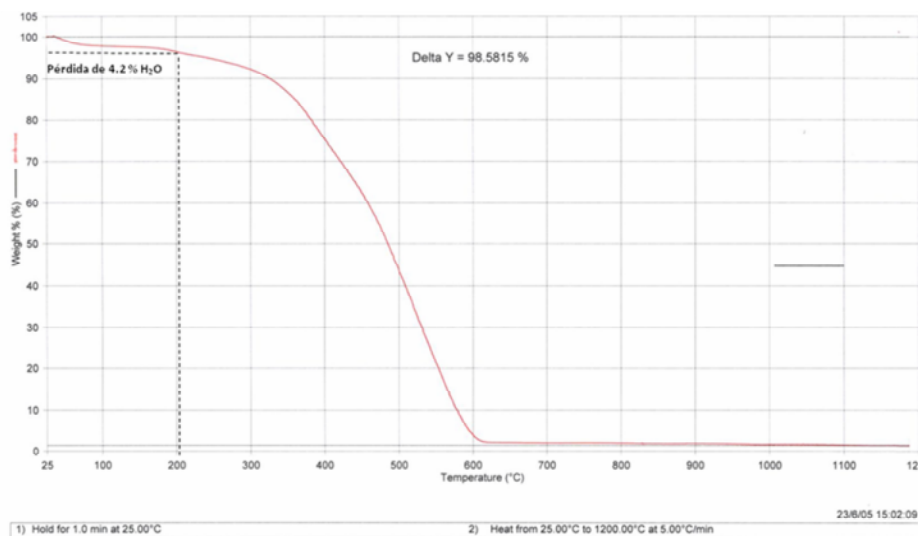


Figura 4.10. Estudio ATG del sólido CN.

Se ha realizado una caracterización por IR y XPS entre los dos tipos de productos (C₃N₄ y CN) sintetizados, buscando posibles diferencias que pongan en relieve el diferente entorno químico de cada átomo de carbono y nitrógeno y por consiguiente la diferente estequiometría detectada en el análisis químico elemental CHN.

Respecto a la caracterización por espectroscopia de infrarrojo de los dos tipos de sólidos se comprueba que los espectros son similares con pequeñas diferencias. Para el caso del tipo CN ver figura 4.11 (a) se observan bandas características de nitruros de carbono. En primer lugar se observa una banda ancha a 3391 cm⁻¹, banda para los modos de tensión y deformación de los grupos NH₂ o NH (y posiblemente enmascaramiento de la banda para los modos de tensión de los grupos OH del agua). Grupo de bandas observadas a 1347, 1548 cm⁻¹ que pueden asignarse a las tensiones de enlace para C-N y C=N, respectivamente. La banda a 2146 cm⁻¹ para el sólido CN, se observa también en nitruros C₃N₄ en concreto para 2146 cm⁻¹. Esta señal se corresponde a la tensión asimétrica (-N=C=N-) típico para el anillo triazina. La banda a 773 cm⁻¹ puede asignarse a la tensión fuera del plano del anillo triazina. [Khabashesku 2000]

4.3 Discusión de los Resultados

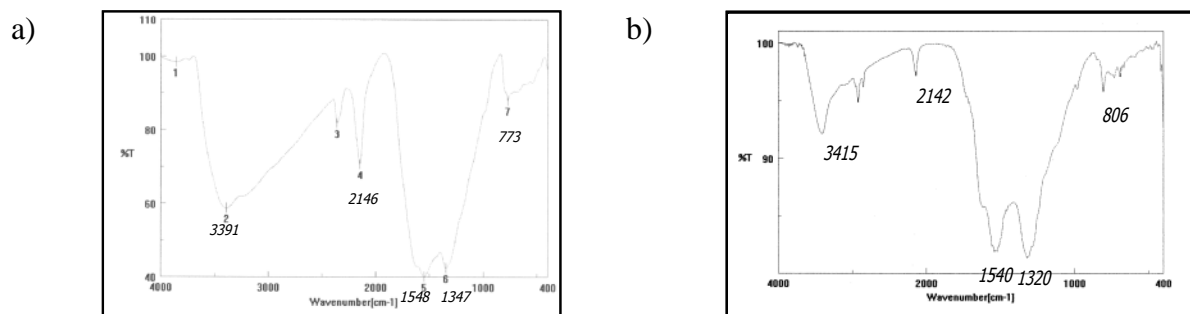


Figura 4.11. (a) Imagen espectro IR de un CN. (b) Imagen espectro IR de un C_3N_4

El estudio por espectroscopia de infrarrojo del sólido C_3N_4 es muy semejante al obtenido para el material tipo CN, mostrando un espectro típico de un nitruro de carbono (figura 4.11 (b)). En primer lugar una banda ancha a 3415 cm^{-1} , lo que demuestra presencia de grupos NH_2 y NH (y posiblemente grupos OH pertenecientes al agua no eliminada). Se observan bandas a 1320 , 1540 y 2142 cm^{-1} , que se pueden asignar a tensiones de los enlaces C-N sencillos y dobles respectivamente. Nótese la baja intensidad del pico a 2142 cm^{-1} (correspondiente con la tensión asimétrica $(-N=C=N-)$ al compararse con la del sólido CN. Nuevamente, se observa una banda muy característica a 806 cm^{-1} que se atribuye a la tensión fuera del plano del anillo trazina.

La conclusión a la que se puede llegar observando ambos espectros, es que no hay diferencias. Estamos ante dos sólidos similares desde el punto de vista de la espectroscopia de infrarrojo. Queda claro que con esta técnica no se puede llegar a detectar diferencias en base a la incorporación de nitrógeno en el compuesto final. Si bien y estudiando a fondo los espectros de IR de los nitruros de carbono, la intensidad del pico asignable a la tensión del enlace triple carbono nitrógeno ($C\equiv N$) es una pista que indica la posible descomposición y por tanto ruptura de enlaces C-N producido por las altas presiones alcanzadas dentro del reactor, dándose la producción de un exceso de nitrógeno gas.

Respecto a la caracterización por espectroscopía en XPS, se observan datos relevantes que diferencian ambos tipos de sólidos. Si nos fijamos en los picos asignables al C 1s ambos sólidos presentan dos señales equivalentes entre ambos sólidos, situadas a 287.9 y 284.8 eV

para el C_3N_4 , 288.2 y 285.1 eV en el caso del sólido CN. La señal a 287.9 eV (C_3N_4) y 288.2 eV (CN) se corresponden a las energías de enlace tipo C=N, típico de un material formado por anillos triazina. La señal a 284.8 eV (C_3N_4) y 285.1 eV (CN) se corresponden a las energías de enlace tipo C-C, presumiblemente formado por la descomposición del material bajo radiación de rayos X.^[Khabashesku 2000] Lo realmente diferenciador son los porcentajes a los que aparecen las dos energías de enlace. Mientras que para el C_3N_4 el porcentaje de abundancia de la señal atribuible a la descomposición del material, enlace C-C es de un 32.5 %, para el sólido CN es de un 67.7 %. Esto significa que la estabilidad del CN es mucho menor frente a la del C_3N_4 . Además el porcentaje de enlaces C=N de un 32.3% en el sólido CN, frente a un 67.5 % del C_3N_4 indica la descomposición parcial durante la reacción de los anillos triazina lo que corrobora la teoría de la descomposición por efecto de la presión.

Otro aspecto importante que no deja de ser sorprendente, es la aparición de un pico no esperable para el sólido CN, en la zona del espectro de 400.9-401.1 eV, asignable al nitrógeno tricoordinado. Este pico es solo típico para una estequiometría C_3N_4 . No solo es sorprendente la aparición de dicho pico, sino también que su porcentaje coincida con el del C_3N_4 (alrededor de un 70 %). La interpretación que se puede dar de este hecho, es lo que también se comentaba respecto al análisis elemental CHN. El sólido sintetizado presenta nitruros de carbono de diferentes estequiometrías. Posiblemente coexisten ambos sólidos, C_3N_4 y CN, este último generado por descomposición parcial del C_3N_4 . Para el sólido denominado CN hasta ahora y que así se refleja con los análisis elementales CHN, es un sólido heterogéneo, donde el contenido en nitrógeno es variable en función de qué parte del sólido se haga el análisis. El hecho de que en XPS se detecte presencia de nitrógeno tricoordinado, hace suponer que efectivamente durante la reacción, se alcanzó una estequiometría C_3N_4 pero que ante la subida de presión de manera repentina por la formación de nitrógeno gas, se ha perdido en gran parte del sólido la condición de alto contenido en nitrógeno, pero el material de partida era rico en dicho elemento.

Posteriormente se han realizado intentos de análisis por ^{13}C - y ^{15}N -RMN, con vistas a identificar los tipos de estequiometrías presentes en el sólido. Sin embargo, la alta insolubilidad del sólido en todos los disolventes ensayados, ha hecho imposible llegar a

4.3 Discusión de los Resultados

conclusiones definitivas. Se han realizado análisis por ^{13}C - y ^{15}N -RMN en sólido, pero los espectros no permiten tampoco llegar a conclusiones fiables.

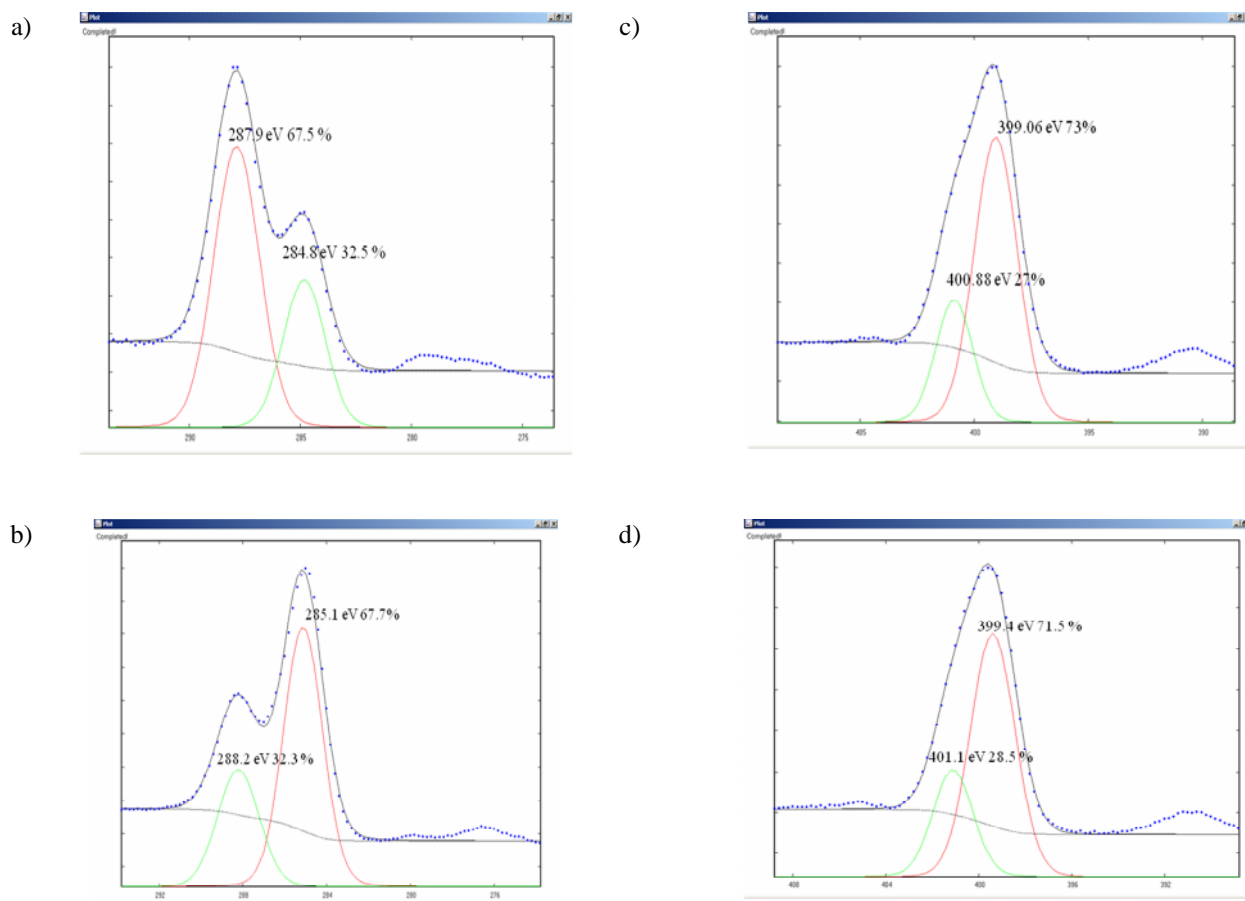


Figura 4.12 (a) Imagen de XPS del pico carbono del sólido C_3N_4 . (b) Imagen XPS del pico carbono del sólido CN. (c) Imagen de XPS del pico nitrógeno del sólido C_3N_4 . (d) Imagen XPS del pico nitrógeno del sólido CN.

La caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido, demuestra que hay diferencias entre ambos tipos de sólidos (figura 4.13), aunque en ambos productos se trata de una estructura esférica. En el caso del sólido CN hay gran heterogeneidad de tamaños, que van desde 1 μm hasta 100 nm. Además en algunas imágenes se pueden ver esferas partidas donde queda demostrado que son macizas y multicapas. Respecto a la textura aparecen bastante rugosas y muy apelmazadas unas con otras (figura 4.13 (a)). Para el sólido C_3N_4 se

detecta también una elevada heterogeneidad de tamaños (2 μm a 50 nm), pero a diferencia del sólido tipo CN, en este caso se observa que las paredes de las esferas son menos rugosas. El sólido presenta forma de esferas ligeramente abombadas (figura 4.13 (b)), además están menos apelmazadas y sigue tratándose de esferas macizas.

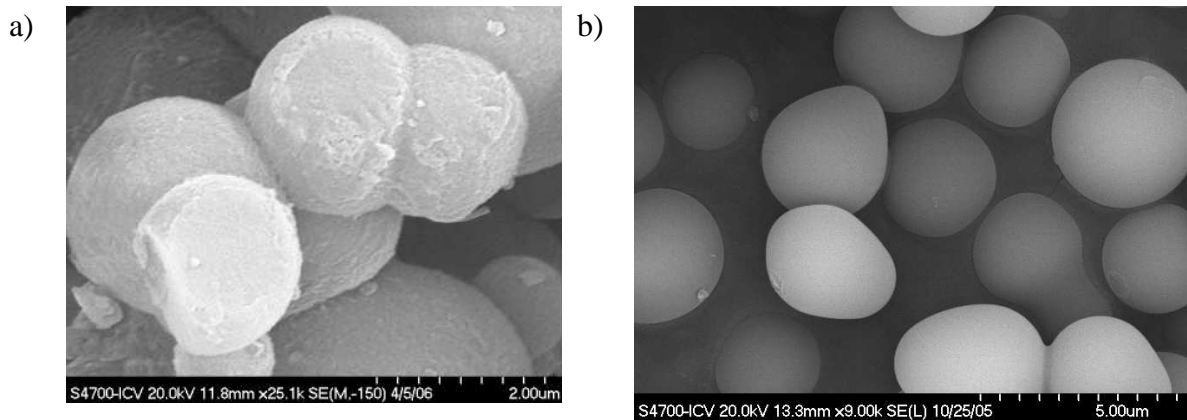


Figura 4.13 (a) Imagen SEM de un CN. (b) Imagen SEM de un C_3N_4

Estudios llevados a cabo por TEM sobre el sólido CN, muestran partículas esféricas de 30 nm de diámetro (figura 4.14).

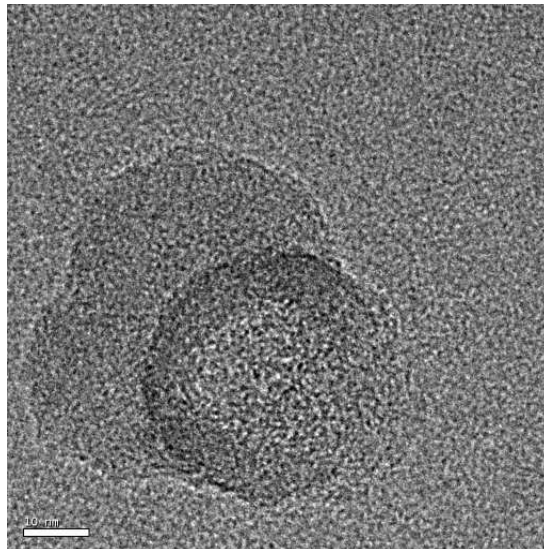


Figura 4.14. Imagen TEM de una esfera procedente del producto CN.

El sólido CN, es también caracterizado por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) observándose alturas mínimas de hasta 8 nm (figura 4.15). En este caso, la partícula se adsorbe sobre una superficie de mica, presentando un diámetro de unos 130 nm y una altura de 7 nm, pareciendo como si estuviera aplastada sobre la superficie, recordando la forma de un disco.

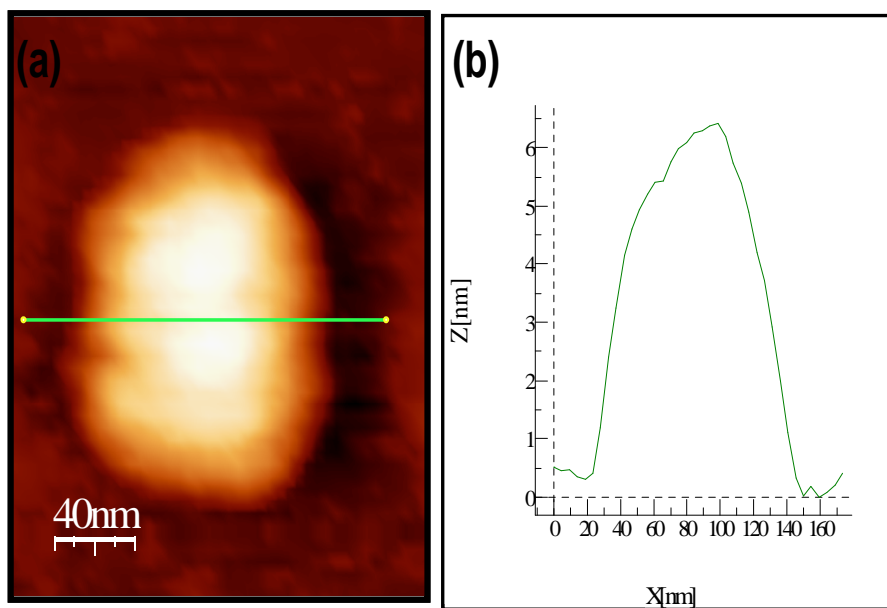


Figura 4.15. (a) Imagen de topografía de AFM de una partícula procedente del sólido CN (b). Perfil de altura de la partícula.

4.3.2 Nanopartículas C_3N_4

Una vez caracterizados ambos productos (C_3N_4 y CN), y habiendo observado la alta heterogeneidad de tamaños que presentaba el producto C_3N_4 , nos proponemos realizar experimentos encaminados a detectar partículas de tamaño tipo fullereno (1-2 nm) y ser capaces de aislar estas partículas y caracterizar tanto la composición química como la morfología de estas nuevas estructuras, comprobando si también son cerradas y con una geometría definida al igual que los fullerenos. Nos centramos solo en el sólido C_3N_4 , ya que entendemos que posee un mayor interés desde el punto de vista de reactividad química por su

alto contenido en nitrógeno y su mayor estabilidad química. Este alto contenido en nitrógeno, podría permitir posteriormente realizar intentos de acomplejación con átomos metálicos empleando los nitrógenos tricoordinados que actúan como puentes entre los anillos triazina, favoreciendo su solubilidad.

Hay que destacar, que hasta la fecha, solo se ha reportado partículas de C_3N_4 de un tamaño mínimo de 20 nm,^[Zimmerman 2001] muy alejadas de la talla tipo fullereno. Desde el descubrimiento de los fullerenos y los nanotubos de carbono, el estudio de nanomateriales basados en carbono ha atraído considerables atenciones por parte de numerosos grupos de investigación. Las nuevas posibilidades respecto a su reactividad química, así como sus importantes propiedades físicas, han sido los principales motivos que han despertado el interés de estos nanomateriales. Estudios de manera paralela, han sugerido que materiales híbridos de estructura cerrada derivados de la sustitución parcial de algunos átomos de carbono por átomos de nitrógeno podrían producir nuevos materiales de talla nanométrica con excepcionales propiedades.^[Hirsch 1999] El principal impedimento a la hora de sintetizar nanoestructuras cerradas de nitruros de carbono, es que estos hipotéticos clusters, son menos estables termodinámicamente que el grafito y la molécula de nitrógeno.

4.3.2.1 Experimento de detección de nanopartículas por espectrometría de masas

El primer objetivo fue observar la presencia de partículas que cumplieran la estequiometría C_3N_4 dentro del sólido. Basándonos en el hallazgo del fullereno por espectrometría de masas realizado en 1985 por Smalley, Kroto y Curl, pensamos en detectar esos clusters del mismo modo. El estudio por espectrometría de masas LDI (laser desorption ionization) del sólido C_3N_4 se realiza por ablación directa sobre el sólido, debido a la baja o nula solubilidad del sólido C_3N_4 en cualquier tipo de disolvente. Por ello solo cabe la posibilidad de inducir el vuelo de las moléculas por aplicación directa del láser sobre el sólido para conseguir sublimar las moléculas y registrar las de masa más baja con estequiometría C_3N_4 .

4.3 Discusión de los Resultados

Como se observa en la figura 4.16, a masas bajas se encuentran fragmentaciones típicas de un nitruro C_3N_4 , observándose picos a 92 y 120 uma, que se asignan a fragmentos $C_3N_4^+$, y $C_3N_6^+$, respectivamente.

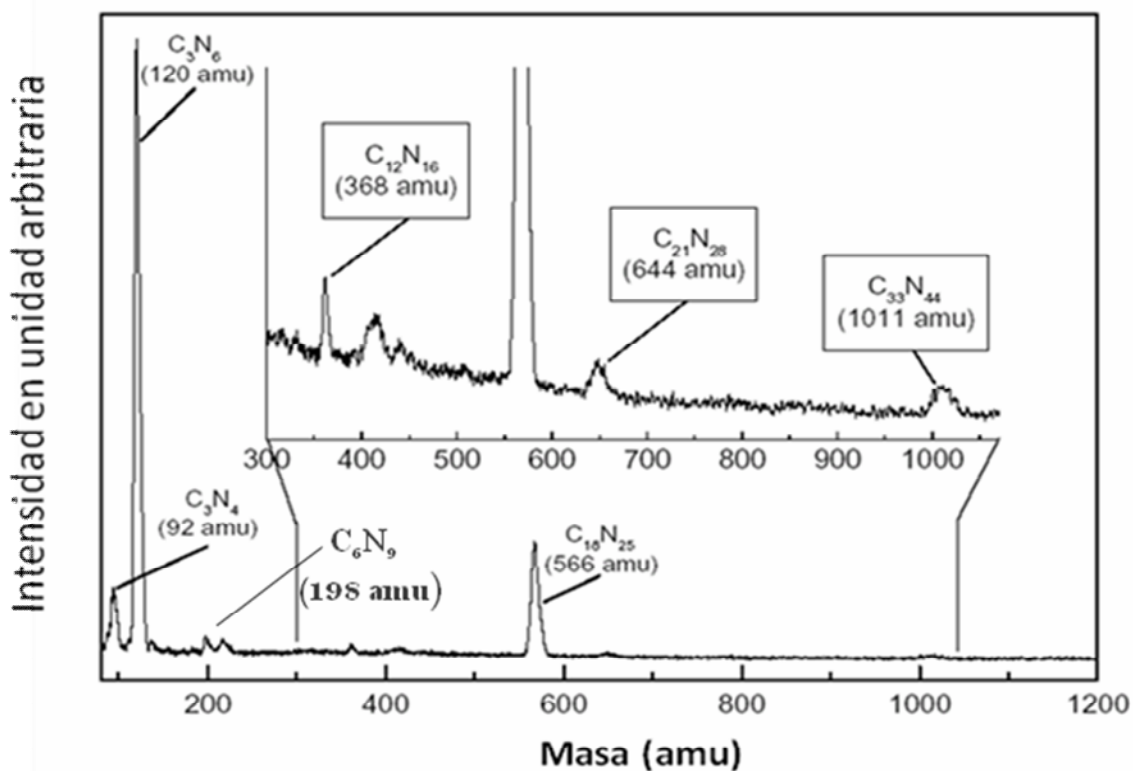


Figura 4.16. Espectro TOF-LDI de sólido tipo C_3N_4 .

En el rango de masas altas, se observan dos picos a 644 y 1011 uma asignables a nitruros de carbono C_3N_4 de 7 ($C_{21}N_{28}$) y 11 ($C_{33}N_{44}$) unidades, respectivamente, junto con otros asignables a fragmentaciones de estos picos base. El pico de mayor abundancia en el rango de masas altas, se observa a una masa de 566 uma. Dicho pico, se puede asignar a un nitruro de carbono $C_{18}N_{25}$, como resultado de la eliminación de un anillo tipo azida desde la molécula $C_{21}N_{28}$.

Por lo tanto, los experimentos de masas sugieren la existencia de especies tipo C_3N_4 , como son, $C_{33}N_{44}$ y $C_{21}N_{28}$ de 11 y 7 unidades respectivamente.

4.3.2.2 Cálculos teóricos por DFT

Con la idea de plantear posibles estructuras adecuadas a los picos observados en masas, estudiamos por DFT la estabilidad de diversas estructuras conteniendo 7 y 11 unidades C_3N_4 . Para ello se utilizaron cálculos DFT realizados con el programa SIESTA^{[Ordejon 1996], [Soler 2002], [Anglada 2002]} sobre las estructuras $C_{33}N_{44}$ y $C_{21}N_{28}$. Las estructuras que resultaron estables, se llevaron a su mínimo local y se relajaron de nuevo, observándose desplazamientos atómicos de 0.1 Å. Estas estructuras cuando se relajaron con una unidad de carga positiva mantenían su estructura. Se simularon las moléculas en condiciones que coinciden en presión y temperatura con las empleadas en el experimento de masas por tiempo de vuelo y con el experimento de separación por sublimación y deposición de las nanopartículas en superficie (explicado en páginas siguientes). Esta evolución se siguió durante 3 ps en modo dinámico. Las estructuras sufrían ligeros cambios y ruptura de algunos enlaces pero nunca la completa destrucción. En la figura 4.17 se representan las estructuras propuestas en base a los cálculos DFT.

La estructura optimizada para $C_{33}N_{44}$ (1012 uma) (figura 4.17 (a)) tiene una energía de formación de 0.485 eV/átomo, un diámetro y una altura de 10.4 y 7.5 Å, respectivamente. Los estudios de dinámica muestran que los enlaces se rompen tras 3 ps a 700 K en simulación.

La molécula calculada para $C_{21}N_{28}$ (644 uma, 0.656 eV/átomo) (figura 4.17 (b)) presenta morfología pseudotubular con diámetro estimado de 4.6 Å y una altura de 8.1 Å, que se pueden corresponder a las estructuras de menor tamaño encontradas por AFM.

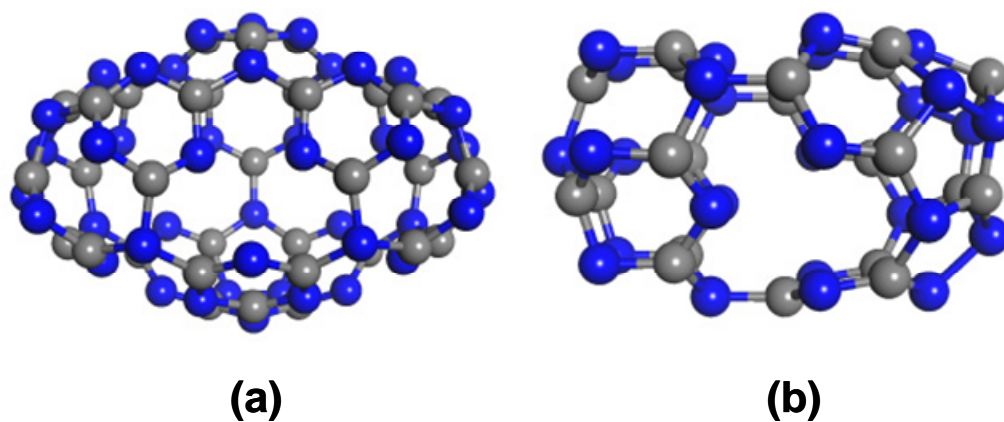


Figura 4.17 Estructuras optimizadas por DFT para las moléculas $C_{33}N_{44}$ (a) y $C_{21}N_{28}$ (b).

En la figura 4.18 se representa la estructura optimizada para $C_{18}N_{25}$ (566 uma) con una energía de formación de 0.605 eV/ átomo, que se corresponde al pico de mayor abundancia en el espectro de masas dentro de la región de masas altas. Es posible que esta molécula, se genere en el proceso de sublimación por ablación con láser. Esto explicaría su elevada abundancia en el espectro, que no se trate de una molécula cerrada con estequiometría C_3N_4 , y que por lo tanto, no provenga directamente del sólido sintetizado.

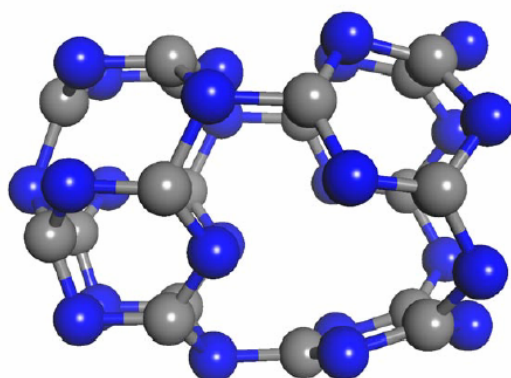


Figura 4.18. Estructura optimizada por DFT para la molécula $C_{18}N_{25}$.

Dado que por espectrometría de masas se establece la existencia de nanopartículas con estequiometría C_3N_4 , nos propusimos buscar métodos de separación del sólido C_3N_4 que nos permitiesen depositar y caracterizar en superficie dichas moléculas. Para ello diseñamos dos métodos. Uno basado en ultrasonidos, y centrifugación, otro consistente en la sublimación. Ambos métodos parten desde el producto C_3N_4 obtenido en condiciones de síntesis solvotermal y descrito en el anterior apartado. Con estos dos métodos, hemos conseguido separar en superficie, nanopartículas de tamaño 1.2-2 nm y caracterizar su morfología por AFM, y TEM.

4.3.2.3 Experimentos de separación y deposición en superficie

4.3.2.3.1 Método de separación basado en ultrasonidos/centrifugación

Para la separación basada en la aplicación de ultrasonidos y centrifugación del sólido inicial, se realizó un barrido de condiciones. Las condiciones a estudiar fueron: Tipo de disolvente, tiempo de aplicación de ultrasonidos, revoluciones por minuto y tiempo de centrifugación. A continuación se caracterizaron las superficies por AFM, detectando un tamaño homogéneo respecto a las alturas topográficas. La figura 4.19 muestra un ejemplo de imágenes obtenidas sobre HOPG (figura 4.19 (a)) y sobre mica (figura 4.19 (b)), donde se observan nanopartículas de alturas 1.17 ± 0.47 nm (altura estimada en base a 18 medidas).

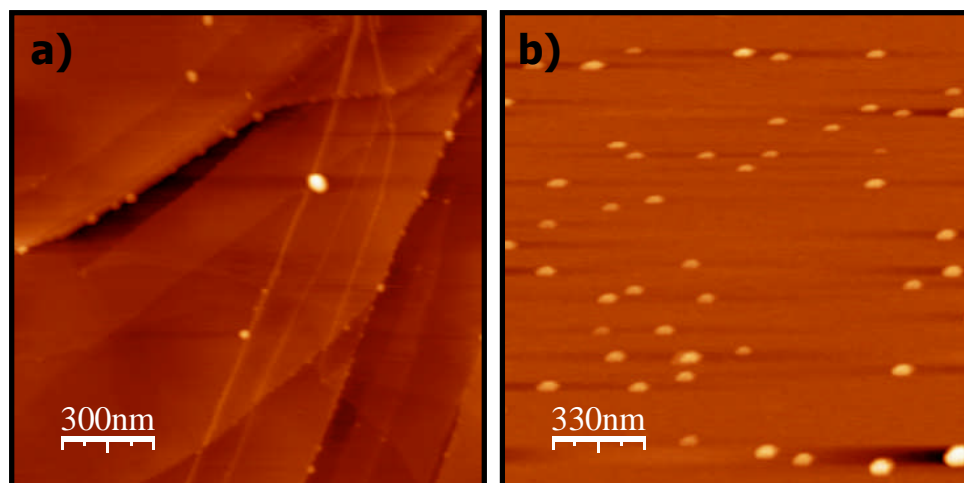


Figura 4.19 Imágenes en AFM de la topografía de nanopartículas C_3N_4 aisladas en HOPG (a) y mica (b).

A continuación se desarrolló el mismo procedimiento con vistas a la deposición sobre rejillas comerciales con soporte de carbono, aptas para la observación en microscopía tipo TEM (figura 4.20). Hay que recordar llegados a este punto, que las estructuras esféricas de menor tamaño con estequiometría C_3N_4 publicadas previamente en la literatura, tenían un tamaño próximo a 20 nm.^[Zimmerman 2001] En nuestro caso, como se observa en la imagen de TEM, se consiguen depositar partículas con un tamaño medio respecto al diámetro de 1.55 ± 0.49 nm (diámetro estimado en base a 16 medidas).

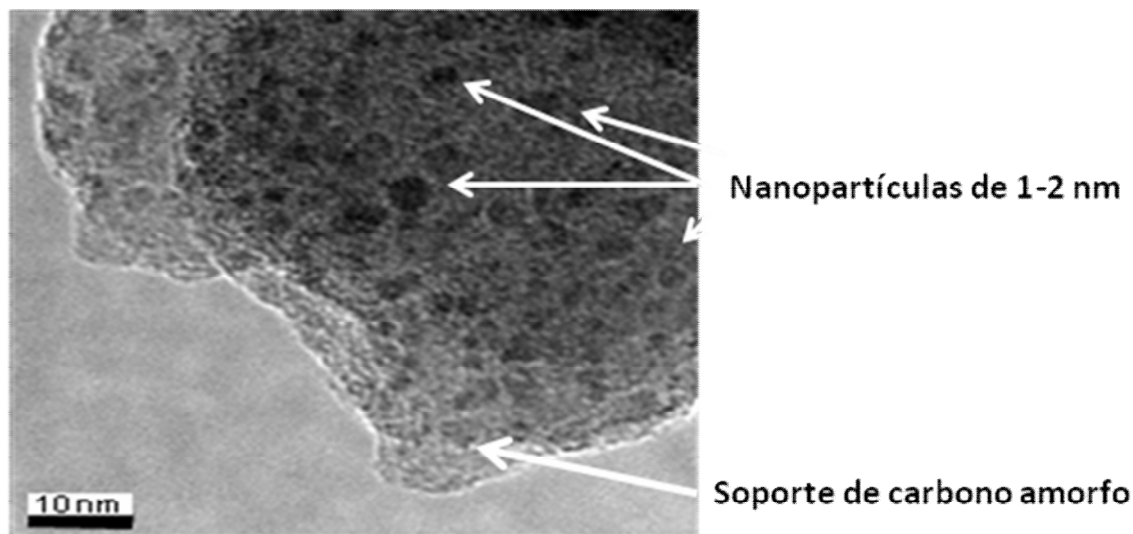


Figura 4.20. TEM de nanopartículas C_3N_4 de 1.4 nm.

4.3.2.3.2 Método de separación basado en sublimación

El segundo método empleado para separar y adsorber en superficie nanopartículas desde el sólido sintetizado C_3N_4 , fue la sublimación y condensación en superficie. La superficie seleccionada para la deposición fue la mica. Se ensayaron diferentes tiempos de sublimación (5, 10, 15, 60 min). El tiempo óptimo para una correcta observación de las tallas de las partículas fue de 5 min. Las partículas condensadas en mica y observadas por AFM (figura 4.21 (a)) se calentaron durante 5 minutos a una temperatura de $300^\circ C$ y muestran alturas de 1.45 ± 0.60 nm, (altura estimada en base a 18 medidas) que son semejantes a las separadas por el método anterior ultrasonidos-centrifugación (figura 4.19). Se utilizaron condiciones de sublimación semejantes en cuanto a temperatura y vacío a las condiciones utilizadas para el experimento de espectrometría de masas.

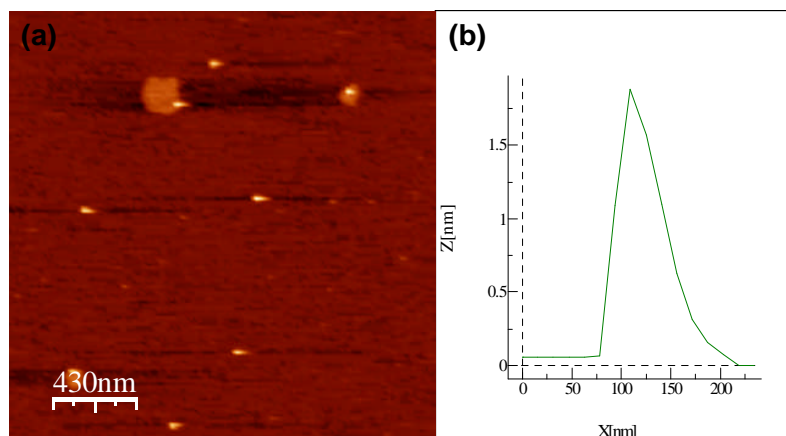


Figura 4.21 (a) Imagen AFM sobre mica en topografía de las partículas obtenidas por sublimación del sólido C_3N_4 . (b) Altura de las partículas.

4.3.2.4 Caracterización por espectroscopia XPS

Con la idea de confirmar que las partículas observadas en AFM al sublimar eran, en efecto, nitruros de carbono tipo C_3N_4 , se decidió depositar estas nanopartículas sobre una superficie de oro para realizar análisis por XPS en superficie. Se ensayan distintos tiempos de sublimación (figura 4.22), observando que al aumentar el tiempo se produce una mayor agregación de las partículas, como queda de manifiesto en el aumento de las alturas medidas en AFM (figura 4.22 a₁-c₁)

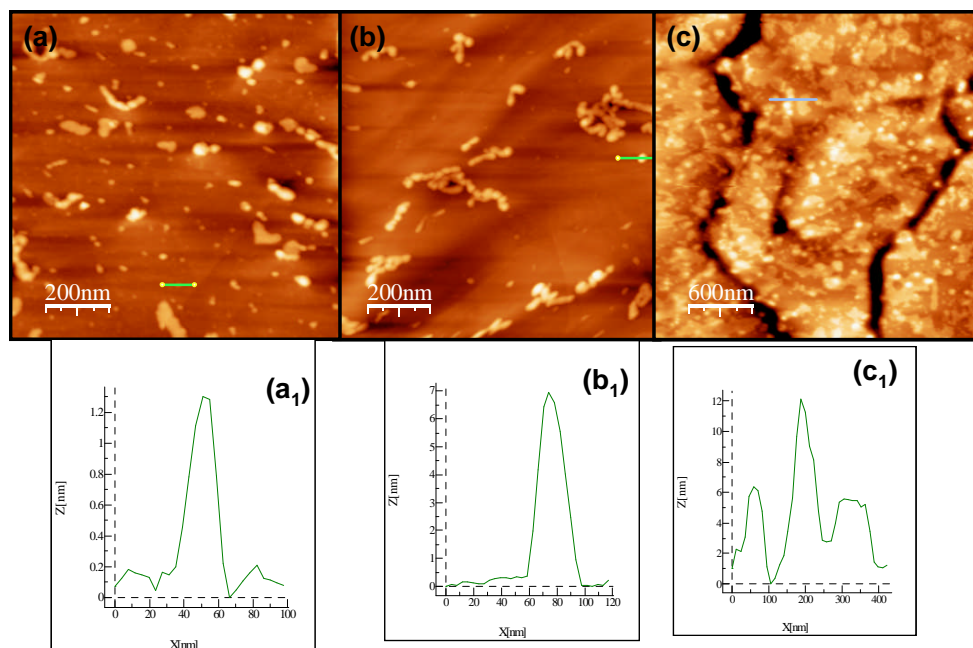


Figura 4.22 Imágenes AFM en topografía (a-c) y perfiles de las alturas (a₁-c₁) de los agregados formados al sublimar el sólido C₃N₄ sobre oro a distintos tiempos: 5 min. (a), 10 min. (b), y 60 min. (c).

En la figura 4.22 (a) se puede observar que hay una agregación baja a 5 min de deposición, mostrando alturas de 2.31 ± 0.80 nm (altura estimada en base a 18 medidas). La agregación aumenta con 10 min de sublimación, registrando alturas en AFM de 3.94 ± 1.52 nm (altura estimada en base a 17 medidas) (figura 4.22 (b)). Por último, el grado de recubrimiento de la superficie de oro es casi completo a 1h de deposición y la altura en este caso es de 15.25 ± 5.49 nm (altura estimada en base a 16 medidas) (figura 4.22 (c)).

Estos resultados nos llevaron a intentar realizar en primer lugar una caracterización de las superficies de menor agregación de partículas (tiempos de 10 min), con objeto de obtener unos datos en XPS más próximos a la situación de partículas aisladas. Sin embargo, este análisis conlleva un problema intrínseco debido a que resulta muy difícil excluir la contribución del carbono de contaminación superficial, por lo que a bajos recubrimientos esta contribución enmascara parcialmente los resultados respecto al pico asignable a C 1s de las partículas en superficie.

Así, los resultados obtenidos por XPS realizados sobre las superficies de oro con un tiempo de deposición de 10 min, muestran picos semejantes a los que se encontraron en la pastilla del sólido C_3N_4 (tabla 4.2). Sin embargo, hay que señalar que la proporción del pico asignable al carbono de contaminación (284.8 eV) aumenta significativamente respecto al de la pastilla, un 33% para la pastilla frente a un 79% en el caso de la deposición a 10 min. Con la idea de mejorar este resultado se recurrió a analizar superficies de mayor grado de recubrimiento. El XPS de la superficie con tiempos de deposición de 60 min, muestra un porcentaje semejante del carbono de contaminación 80 % (pico a 285.3 eV) que sólo se minimiza al realizar el experimento *in situ*. El experimento realizado *in situ*, consiste, en realizar tanto el proceso de deposición en superficie como el análisis, dentro de la campana del XPS a vacío. Con ello, se pretende minimizar la contribución del pico C 1s asignable a la contaminación ambiental. Sin embargo, hay que señalar que en todos los experimentos realizados *in-situ* o fuera de la campana del XPS, aparece un nuevo pico a 289.9-288.3 eV que se asigna a la componente debida a la interacción orbital π de la molécula con la superficie de oro.^[Sahoo 2003] Esta interacción con la superficie aumenta con el tiempo de deposición pasando de un 3% a los 10 min, a un 12 % a los 60 min, como cabía esperar, si bien el resultado observado al realizar el experimento *in situ* a 60 min aumenta hasta un 34 %. Por último, hay que señalar que pese a la dificultad en establecer una adecuada relación entre las componentes de carbono y nitrógeno en estas muestras, por la alta contribución del carbono de contaminación, se observa que respecto a la relación ideal para una composición C_3N_4 ($C/N = 0.78$) esta varía de forma un tanto arbitraria. Este hecho junto con la interacción nanopartícula-superficie, ya señalada, parecen indicar una posible degradación de la molécula en la superficie que aumenta con el tiempo.

	C_3N_4 sólido	Deposición a 10min/Au	Deposición a 60min/Au	Deposición a 60min/Au (in-situ)	Asignación
C 1s	284.8 (33%)	284.8 (79%)	285.3 (80%)	284.7 (49%)	Carbono contaminación
	287.9 (67%)	287.6 (18%)	287.1 (8%)	286.4 (17%)	Carbono anillo triazina
		289.9 (3%)	289.9 (12%)	288.3 (34%)	Carbono enlazado al oro
N 1s	399.1 (73%)	398.9 (62%)	398.9 (13%)	399.4 (14%)	Nitrógeno anillo triazina
	401.0 (27%)	400.3 (38%)	400.2 (87%)	401.5 (86%)	Nitrógeno amina
C 1s/ N 1s	0.78	1.4	5.9	3.0	

Tabla 4.2 Resumen de los experimentos realizados por XPS en superficie. Todas las señales están medidas en eV.

Por otro lado, los picos del C 1s y N 1s asignables y típicos para un nitruro de carbono se detectan de igual manera en todos los experimentos realizados para la deposición en superficie. En referencia al carbono típico del anillo triazina (señal a 286.4-287.9 eV) aparece a los diferentes tiempos de deposición. Tanto para el experimento realizado *in-situ* como para la deposición a 10 min el porcentaje es de 18 y 17% respectivamente, frente a un 67 % para la pastilla. En el caso del N 1s típico de anillo triazina (señal a 399.0 eV) para la deposición a 10 min los porcentajes de abundancia son muy similares a los recogidos para la pastilla un 62 % y un 73 % respectivamente. En la señal del N 1s tricoordinado (401 eV) los porcentajes también son similares en los dos experimentos mencionados anteriormente, un 27 % para la pastilla y un 38 % para la deposición a 10 min.

Como se observa en los resultados, queda comprobado la existencia en superficie de moléculas con enlace covalente C-N nitruro de carbono, ya que los picos característicos han sido detectados. Sin embargo, la sublimación del sólido C_3N_4 sobre la superficie de oro no permitió aislar en ningún caso, partículas de las dimensiones observadas en mica. Se pensó que esto podía deberse a la mayor difusión que conduciría a la agregación de estas partículas

en superficie. Este hecho se ha comprobado, posteriormente, en los experimentos realizados por microscopía de efecto túnel (STM) en ultra alto vacío.

4.3.2.5 Experimentos realizados por STM

Por último, y con el fin de estudiar la estabilidad de las nanopartículas sobre la superficie de oro, se decidió realizar un estudio por STM en ultra alto vacío (figura 4.23).

El estudio realizado sobre oro a temperatura ambiente no permite detectar ninguna partícula en la superficie. Esto podría deberse a una alta difusión de las partículas a esta temperatura, lo que imposibilitaría la observación por STM. Por ello decidimos realizar el experimento a bajas temperaturas, con la intención de minimizar al máximo los posibles efectos difusivos de las nanopartículas sobre el oro. Se registraron imágenes a 40 K figura 4.23 (a) y (b), donde se observan nanopartículas de un diámetro que varía de 1 a 2 nm. Sin embargo, la altura observada (1-2 Å) es considerablemente menor a la obtenida por AFM. Esto avala las observaciones de los espectros de XPS en superficie y sugiere la posibilidad de pérdida de estabilidad de las nanopartículas una vez depositadas sobre la superficie de oro, es decir, la partícula al interactuar con la superficie de oro, puede abrirse con lo que su conformación y por tanto altura final varíe considerablemente.

Otra posible explicación a la baja altura encontrada por STM, podría deberse a una mala conducción por parte de las partículas. Estas partículas pueden presentar un alto valor de ancho de banda prohibida, lo que falsearía la altura topográfica al realizar el efecto túnel punta-partícula.

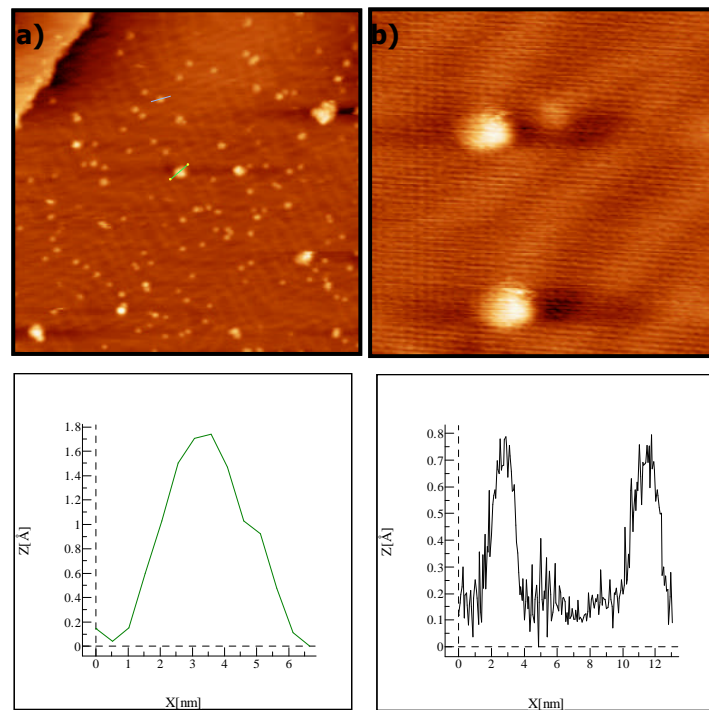


Figura 4.23 Imágenes de STM de las partículas aisladas en un cristal de oro tomadas a 40 K (a), e imagen aumentada de dos de esas partículas (b). En la parte inferior se representan las alturas observadas para las partículas caracterizadas por STM.

4.4 CONCLUSIONES

1. Se sintetizan nitruros de carbono estequiometría C_3N_4 en condiciones suaves de presión y temperatura. Su composición se determina mediante XPS, análisis elemental CHN y estudios ATG.
2. La caracterización morfológica del sólido C_3N_4 mediante microscopías SEM, TEM y AFM muestra que se trata de esferas de tamaños variados cuyas superficies son lisas. Las esferas por encima de las decenas de nanómetros muestran estructuras tipo cebolla.
3. Se establecen dos métodos de separación del sólido C_3N_4 para aislar nanopartículas separación por ultrasonidos-centrifugación y separación por sublimación.
4. Se caracterizan morfológicamente (AFM, STM, TEM) y espectroscópicamente (XPS) en superficie estas nanopartículas.
5. Los espectros de masas sugieren que del sólido se pueden separar moléculas $C_{33}N_{44}$ y $C_{21}N_{28}$.
6. Se proponen y analizan por DFT posibles estructuras que se ajustan a los datos de masas y a las dimensiones observadas en AFM, STM y TEM para estas nanopartículas.
7. Los estudios de XPS y STM realizados sobre superficie de oro indican que las nanopartículas aisladas por sublimación son reactivas hacia dicha superficie.

4.5 BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3

- [Alves 1999] I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill, *Solid State Commun.* 109, 697, (1999).
- [Anglada 2002] E. Anglada, J.M Soler, J. Junquera, E. Artacho, *Phys Rev B* 66, 205101, (2002).
- [Aono 1999] M. Aono, S. Nitta, T. Iwasaki, H. Yokoi, T. Itoh, S. Nonomura, *Mater Res. Soc. Symp. Proc.: Low-Dielectr. Const. Mater.* V 565, 291, (1999).
- [Bai 2003] Y.J. Bai, B. Lu, Z.G. Liu, L. Li, D.L. Cui, X.G. Xu, Q.L. Wang, *J. Cryst. Growth* 247, 505, (2003).
- [Brown 1975] J. Brown, P. Dunn, *Fire and materials* 1(1), 2, (1975).
- [Cao 2003] C.B. Cao, Q. Lv, H.S. Zhu, *Diamond Relat. Mater.* 12, 1070, (2003).
- [Cao 2004] C. Cao, F. Huang, C. Cao, J. Li, H. Zhu, *Chem. Mater.* 16(25), 1668, (2004).
- [Demazeau 2007] G. Demazeau, *High Pressure Res.* 27, 1739, (2007).
- [Demazeau 2008] G. Demazeau, *J. Mater. Science* 43(7), 2104, (2008).
- [Demazeau 1999] G. Demazeau, *J. Mater. Chem.* 9, 15, (1999).
- [Demianets 1991] L.N. Demianets, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 21, 299, (1991).
- [El-Gamel 2006] N.E.A El-Gamel, M. Schwarz, E. Brendler, E. Kroke, *Chem. Commun.* 4741, (2006).
- [Escobar 2002] L. Escobar-Alarcon, J.E. Villarreal-Barajas, E. Camps, S.

- Muhl, E. Haro-Poniatowski, S. Romero, B. Salinas, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.* B90, 79, (2002).
- [Fu 1999] Q. Fu, C.B. Cao, H.S. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* 314, 223, (1999).
- [Goettmann 2007] F. Goettmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 2717, (2007).
- [Goodenough 1972] J.B. Goodenough, J.A. Kafalas, J.M. Longo, in: P. Hagenmuller (Ed.), *High Pressure Synthesis in Chap. I. Preparative Methods in Solid State Chemistry*, Academic Press, New York, (1972).
- [Grueger 2003] H. Grueger, C. Kunath, *PCT Int. Appl. WO 0369327 A1*, 21.08. (2003).
- [Gu 2000] Y. Gu, Y. Zhang, X. Chang, Z. Tian, N. Chen, D. Shi, X. Zhang, L. Yuan, *Sci. China, Ser. A: Math. Phys. Astron.* 43, 185, (2000).
- [Gu 1999] Y. Gu, Y. Zhang, X. Chang, Z. Tian, D. Shi, X. Zhang, L. Yuan, *Wuli* 28 479 *Chem. Abstr.* 132, 67992, (1999).
- [Guo 2004] Q. Guo, Q. Yang, L. Zhu, C. Yi, S. Zhang, Y. Xie, *Solid State Commun.* 132, 369, (2004).
- [Guo 2004] Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Zhang, T. Hou, S. Lv, *Chem. Commun.* 1, 26, (2004).
- [Guo 2003] Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Lv, T. Hou, X. Liu, *Chem. Phys. Lett.* 380, 84, (2003).
- [Guo 1995] Y. Guo, W.A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* 237, 72, (1995).

- [Haeuseler 1979] H. Haeuseler, J. Solid State Chem. 29, 121, (1979).
- [Hannay 1880] J. Hannay, Nature 22, 255, (1880).
- [Hirsch 1999] A. Hirsch, B. Nuber, Acc. Chem. Res. 32, 795, (1999).
- [Holst 2008] J.R. Holst E.G. Gillan 130, 7373, (2008).
- [Hosmane 1982] R.S Hosmane, M.A Rossman, N. J. Leonard, J. Am. Chem. Soc. 104, 5497, (1982).
- [Hughbanks 1995] T. Hughbanks, Y. Tian, Solid State Commun. 96, 321, (1995).
- [Huynh 2005] M. Huynh, M. Hiskey, *et al*, Angew. Chem. Int. Edn 44, 737, (2005).
- [Ivanov 1999] B.L. Ivanov, L.M. Zambov, G.T. Georgiev, C. Popov, M.F. Plass, W. Kulisch, Chem. Vap. Deposit. 5, 265, (1999).
- [Khabashesku 2000] V. Khabashesku, J. Zimmerman, L. Margrave, Chem. Mater. 12, 3264, (2000).
- [Kroll 2003] P. Kroll, J. Solid State Chem. 176, 530, (2003).
- [Kroke 2002] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A.D Norman, New J. Chem. 26, 508, (2002).
- [Kulisch 2001] W. Kulisch, C. Popov, L. Zambov, New Diamond Front. Carbon Technol. 11, 53, (2001).
- [Li 2007] C. Li, X. Yang, B. Yang, Y. Yan, Y. Qian, Mater. Chem. Phys. 103, 427, (2007).
- [Li 2006] J. Li, C.B. Cao, J.W. Hao, H.L. Qiu, Y. Xu, H.S. Zhu, Diamond Relat. Mater. 15, 1553, (2006).
- [Liu 1989] A.Y Liu, M.L Cohen, Science 245, 841, (1989).
- [Liu 1990] A.Y. Liu, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 41, 10727, (1990).

- [Liu 1994] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* 50, 10362, (1994).
- [Lowther 1999] J. Lowther, *Phys. Rev. B.* 59, 11683, (1999).
- [Lv 2003] Q. Lv, C.B. Cao, C. Li, J.T. Zhang, H.S. Zhu, X. Kong, X.F. Duan, *J. Mater. Chem.* 13, 1241, (2003).
- [Ma 2002] H.A. Ma, X.P. Jia, L.X. Chen, P.W. Zhu, W.L. Guo, X.B. Guo, Y.D. Wang, S.Q. Li, G.T. Zou, G. Zhang, P. Bex, *J. Phys. Condens. Matter.* 14, 11269, (2002).
- [Martin 1997] J. Martin-Gil, F.J. Martin-Gil, M. Sarikaya, M. Qian, M. Jose-Yacaman, A. Rubio, *J. Appl. Phys.* 81, 2555, (1997).
- [Miyake 1999] S. Miyake, *Toraiborojisuto Chem. Abstr.* 131, 91178, (1999).
- [Mo 1999] S.D. Mo, L. Ouyang, W.Y. Ching, I. Tanaka, Y. Koyama, R. Riedel, *Phys. Rev. Lett.* 83, 5046, (1999).
- [Moissan 1893] H. Moissan, *Comptes Rendus* 116, 218, (1893).
- [Montigaud 1997] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, S. Courjault, M. Birot, J. Dunogues, *C.R. Acad. Sci.* 325 (IIB), 229, (1997).
- [Montigaud 1999] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, M. Birot, J. Dunogues, *Diamond Relat. Mater.* 8, 1707, (1999).
- [Montigaud 2000] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, S. Courjault, *J. Mater. Sci.* 35, 2547, (2000).
- [Mu 2004] T. Mu, J. Huang, Z. Liu, B. Han, Z. Li, Y. Wang, T. Jiang, H.X. Gao, *J. Mater. Res.* 19, 1736, (2004).
- [Naka 1976] S. Naka, K. Horii, Y. Takeda, T. Hanawa, *Nature* 259, 38, (1976).

- [Olszyna 1999] A. Olszyna, A. Sokolowska, J. Konwerska-Hrabowska, M. Psoda, P. Pawlowski, *Adv. Sci. Technol.* 21 35 Diamond Films, Chem. Abstr. 132, 57256, (1999).
- [Ordejon 1996] Ordejon, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Phys Rev B* 53, 10441, (1996).
- [Ortega 1995] J. Ortega, O.F. Sankey, *Phys. Rev. B* 51, 2624, (1995).
- [Qiu 2003] Y. Qiu, L. Gao, *Chem. Commun.* 2378, (2003).
- [Rabeneau 1985] A. Rabeneau, *Angew. Chem. Int. Ed.* 24, 1026, (1985).
- [Sahoo 2003] R.R. Sahoo, A. Patnaik, *J Colloid Interf Sci* 268, 43, (2003).
- [Soler 2002] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J Phys-Condens Mat* 14, 2745, (2002).
- [Sugimura 2001] H. Sugimura, Y. Sato, N. Tajima, O. Takai, *Surf. Coat. Technol.* 142, 714, (2001).
- [Sung 1996] C.M. Sung, M. Sung, *Mater. Chem. Phys.* 43, 1, (1996).
- [Teter 1996] D.M. Teter, R.J. Hemley, *Science* 271, 53, (1996).
- [Wang 2008] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen M. Antonietti *Nature Materials* 8, 76, (2008).
- [Wei 1999] J. Wei, P. Hing, Z.Q. Mo, *Wear* 225–229, 1141, (1999).
- [Xiong 2005] Y. Xiong, Z. Li, Q. Guo, Y. Xie, *Inorg. Chem.* 44, 6506, (2005).
- [Xu 2000] S. Xu, S. Kumar, Y.A. Li, N. Jiang, S. Lee, *J. Phys. Condens. Matter* 12, L121, (2000).

- [Zhang 1999] Z. Zhang, H. Guo, Y. Xu, W. Zhang, X. Fan, J. Mater. Sci. Lett. 18, 685, (1999).
- [Zhang 2001] Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L.A.J. Garvie, P.F. McMillan, G.H. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 123, 7788, (2001).
- [Zhou 2002] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, G.M. Hadi, Z.M. Ding, W.Y. Li, Solar Energy Mater. Solar Cells 70, 487, (2002).

5 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

5.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

Los análisis elementales se han desarrollado en un micro-analizador Perkin-Elmer 240-B. Para todos los productos sólidos obtenidos, se ha empleado un análisis para determinar el contenido de nitrógeno, carbono, hidrógeno operando por tanto en el modo CHN. Se ha realizado siempre tres medidas del mismo sólido, realizando una media aritmética del contenido de cada elemento presente en el sólido sintetizado operando con el software EA data Manager.

5.2 ANÁLISIS POR TERMOGRAVIMETRÍA (ATG)

Los análisis por descomposición térmica en termogravimetría (ATG) para nitruros de carbono, se han llevado a cabo en un analizador Perkin Elmer Termal Análisis, con incrementos de 5° C por minuto en atmósfera de aire y nitrógeno, hasta 1200° C.

Los análisis de termogravimetría realizados para los SWCNTs sintetizados en disposición vertical, se han llevado a cabo en el analizador termogravimétrico TQ 500, proporcionado por TA Instruments. La muestra es termoestabilizada a 23° C en un flujo de nitrógeno de 100 mL/min. A continuación, la temperatura se incrementa a una velocidad de 10° C/min, hasta los 800°C. La toma de datos, el control de temperatura, el programa de calentamiento y el flujo de gas, es controlado electrónicamente por el instrumento. El gas usado (nitrógeno), presenta una pureza de 99.9999% proporcionado por Praxair.

5.3 ANÁLISIS POR ADSORCIÓN DE GASES

El área de superficie específica se determina usando el método BET.^[Gregg 1982] El cálculo de volumen de microporo se realiza por el método Dubinin^[Dubinin 1975] y la ecuación para la isoterma tipo Langmuir, para el cálculo en el volumen de microporos llenos.^[Roque 2000] El método Saito-Foley se utiliza para calcular la distribución de tamaño de poro^[Saito 1991] y el método funcional de densidad no local para determinar la distribución de tamaño de poro.^[Neimark 2001] Estas metodologías se aplican para isotermas de adsorción de nitrógeno gas a 77K, obtenido para SWCNTs usando una Superficie de Área Acelerada y sistema porosímetro, Autosorb-1, proporcionado por Quantachrone Instruments. El equipo es calibrado previamente con zeolita tipo A proporcionado por Quantachrone Instruments.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

Se han realizado los espectros de infrarrojo en un FT- IR Bruker IFS 60V espectrómetro. Todos los compuestos se han llevado a cabo en pastilla de KBr (en una concentración aproximada de 1 mg de compuesto en 100 mg de KBr).

5.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS)

El equipo utilizado para los experimentos en XPS, se encuentra situado en el instituto nacional de técnica aeroespacial.

Los análisis se realizaron en una cámara de ultra alto vacío a presiones del 1×10^{-9} mbar, equipada con un detector de electrones hemisférico y con una fuente de rayos X de $MgK\alpha$ (1253.6 eV). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. El overview de la muestra fue tomado a 30 eV de energía de paso y las regiones para los niveles

profundos: O (1s), C (1s), N (1s) y Au (4f) a 20 eV de energía de paso. Energía de ligadura fue calibrada al valor de C 1s pico a 285.0 eV para la muestra de nitruros de carbono.

5.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN CONFOCAL

Espectro Raman obtenido para láminas de grafeno fue tomado usando como aparato un NTEGRA-SPECTRA (NT-MDT) espectrómetro a 633 nm de longitud de onda y por encima de 9 mW de potencia.

Espectro Raman obtenido para agregados de SWCNTs fue tomado usando como aparato un microscopio Raman confocal RENISHAW RM 2000, con microscopio Leica y cámara CCD refrigerada. Utilizamos un objetivo 50X (0.75 NA) y registramos espectros con láseres de: 1) Ar⁺ refrigerado por aire para excitar a 514 nm, y 2) láser de estado sólido, para excitación a 785 nm. Las potencias de láser fueron menores de 10 mW y los tiempos de integración en el rango 10-100 segundos.

5.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

Las muestras analizadas por microscopía de transmisión se realizó en microscopio marca JEOL modelo JEM-2000 EX de 200 Kv ubicado en el centro de microscopía Luis Brú en el campus de la Universidad Complutense de Madrid. Con este microscopio se realizó medidas de diámetro densidad y uniformidad.

5.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El producto obtenido fue observado por un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JM-6400; equipado con microsonda electrónica de 40 Kv y con longitudes de onda de 0.17 a 0.05 Å, ubicado también en el centro de microscopía Luis Brú en el campus de la Universidad Complutense de Madrid.

5.9 MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM)

Las imágenes de AFM han sido adquiridas en modo dinámico a temperatura ambiente usando un sistema Nanotec Electronica. Se han empleado cantilevers Olympus (RC800PSA (ORC8)) con una constante de fuerza nominal de 0.38 y 0.75 N/m. La punta con forma piramidal tiene un radio menor a 20 nm. Las imágenes fueron procesadas usando WSxM (software descargable gratis desde www.nanotec.es).

5.10 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El espectro de masas por LDI utilizado se encuentra ubicado en Departamento de Química Física I. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

La ionización por desorción con láser (LDI) es realizada en las muestras usando el tercer armónico de un láser Nd: YAG (355 nm) con anchura del pulso de 8 ns e índice de repetición de 10 hertzios en un espectrómetro de tiempo total de vuelo del reflectrón (TOF). La muestra es introducida en el compartimiento a un vacío de 10^{-8} - 10^{-9} mbar por medio de una punta metálica giratoria. La extremidad de la punta metálica es colocada entre la placa

repulsora y las placas eléctricas generadoras de la diferencia de potencial. La superficie de la muestra es perpendicular a la dirección del rayo láser. Un campo eléctrico de 300 V/cm es aplicado para extraer los iones. Los voltajes típicos entre la placa repulsora y la placa generadora son 4500 V y 3000 V. La longitud total del vuelo desde la región de la interacción hasta el detector de la placa del microchannel (MCP) es de dos metros. La radiación de láser en 355 nm, con la energía cerca de 30 J/pulso es centrada en la muestra usando una lente focal de la longitud de 25 cm.

5.11 CÁLCULOS COMPUTACIONALES DFT

Los cálculos han sido tratados en modo aproximación de gradiente generalizado (GGA) donde se incluía una polarización de los orbitales. El rango de orbitales fue fijado a 20 meV. Todos los parámetros fueron elegidos en base a criterios de convergencia. Las uniones iniciales geométricas, fueron realizadas por conexiones de anillos aromáticos C₃N₃ a través de nitrógenos triplemente coordinados, algo impuesto por las condiciones experimentales de síntesis utilizadas. Las estructuras iniciales fueron relajadas por un gradiente conjugado con minimización de la energía total, hasta que las fuerzas atómicas residuales eran menores de 0.03 eV/Å. La comprobación de las geometrías finales se realizó con el mínimo local de energía, y fueron relajadas de nuevo al azar con desplazamientos atómicos de 0.1 Å. Las simulaciones dinámicas a 700 K fueron desarrolladas usando fuerzas moleculares dinámicas con un tiempo por etapa de 1 fs y las correcciones de fuerza aplicada cada 5 fs.

5.12 MEDIDAS DE TRANSPORTE

Las medidas de transporte para láminas de grafeno fueron tomadas usando un aparato Keithley 24000 sobre muestras proporcionadas con electrodos Ti/AuPd. La conductividad fue

calculada como $\sigma = \frac{IL}{VtW}$ donde I es la corriente de paso, L es la distancia entre electrodos, V

es el voltaje aplicado fijado en 100 mV, t es el espesor medido por AFM que se corresponde a 1 nm para láminas individuales y W es el ancho de las láminas medidas.

6 MATERIALES DE SÍNTESIS

Todos los productos químicos, y disolventes son de grado analítico y han sido empleados tal y como se obtuvieron comercialmente desde los distribuidores Aldrich y Fluka.

6.1 REACTOR PARR CON CONTROL DE TEMPERATURA



Figura A.1 Reactor de presión modelo 4792 marca Parr utilizado en la síntesis de nitruros de carbono.

Modelo 4792

Empleado para la síntesis del producto C_3N_2 . Sin agitación, vasija de 50 mL, con una presión máxima de trabajo de 200 Bar, una temperatura máxima de trabajo de 225° C, control de temperatura por termopar de níquel en contacto directo con disolución, discos de seguridad de ruptura, vasos de teflón y acero inoxidable.

6.2 REACTOR PID CON CONTROL DE TEMPERATURA Y PRESIÓN

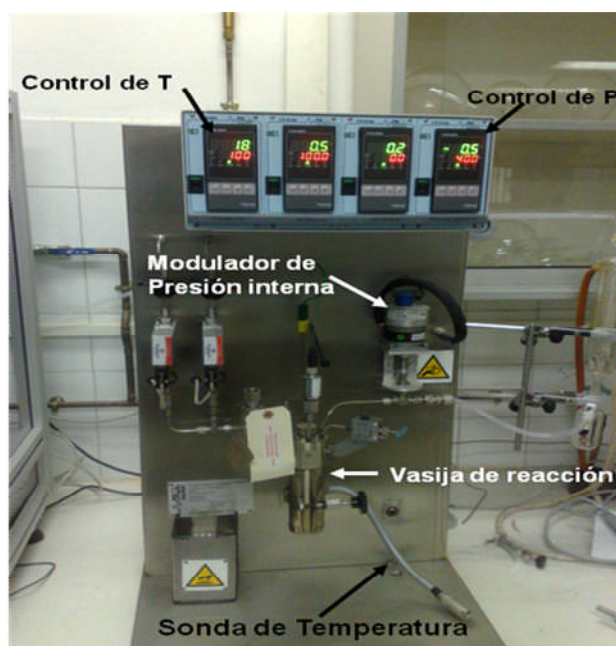


Figura A.2 Planta de presión modelo PID con control de presión y temperatura.

Modelo Mini-reactor Autoclave 100 mL

Empleado para la síntesis del sólido C_3N_4 , sin agitación, vasija de 100 mL, presión de trabajo de 150 Bar, temperatura de trabajo 250°C. Lazo completo de control de presión, concontrolador, válvula micrométrica de regulación. Controladores máscicos de gases nitrógeno e hidrógeno. Control de temperatura. Válvula de seguridad de sobrepresión con disco de ruptura. Comunicación digital para PC.

6.3 SISTEMA CVD

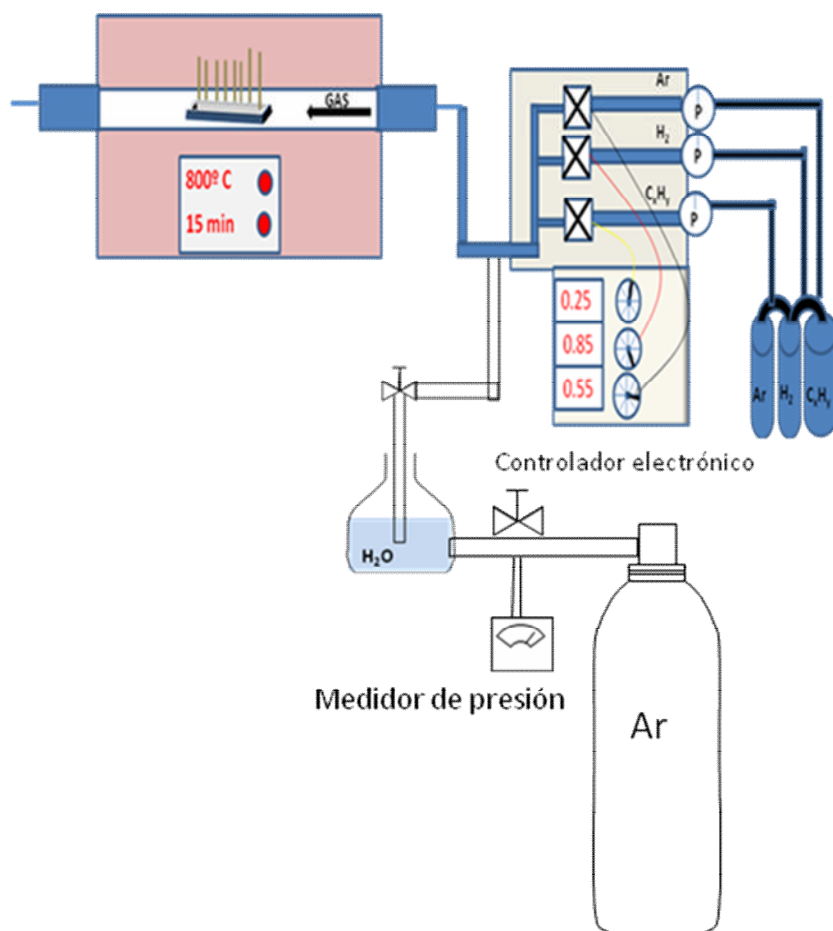


Figura A.3. Representación esquemática del sistema CVD empleado en la síntesis de CNTs.

El sistema CVD empleado en los experimentos de esta Tesis ha sido diseñado, construido y ubicado en el grupo de Nanomateriales de la UAM. Permite controlar densidad, longitud y diámetro, en la obtención de CNTs sobre membrana de alúmina anodizada (AAO) y en el crecimiento de SWCNTs sobre superficies previamente litografiadas. El sistema (figura A.3) consta de las siguientes partes:

- Horno tubular y horizontal, empleado para descomponer el precursor de carbono y activar por calentamiento la partícula catalítica. En este horno se introduce un tubo de cuarzo donde reside el sustrato con el catalizador metálico y por donde fluyen los diferentes tipos de gases. A la entrada del tubo de cuarzo (antes de la zona de calentamiento), se conecta a un cuadro de gases donde se encuentran los diferentes controladores másicos de cada gas. Los gases empleados en el sistema CVD son:
 - Gas inerte. Argón, actúa como disolvente de la reacción.
 - Gas hidrógeno. Que tiene dos funciones. Una es reducir el óxido del metal catalizador, antes de comenzar el proceso de descomposición del precursor de carbono, es decir, activar el catalizador y la otra se produce durante el proceso de crecimiento propiamente dicho, ralentizando lo que se denomina envenenamiento del catalizador, retrasa el momento en el que la partícula catalítica queda inactiva, por no poseer más superficie donde recibir átomos de carbono procedentes del gas precursor.
 - Fuente de carbono. Etileno. Este gas, proporciona los numerosos átomos de carbono que llegan a la superficie del catalizador para conformar la estructura del nanotubo de carbono, gracias a una descomposición térmica de dicho gas en radicales y carbono atómico.
 - Vapor de agua. Elimina por efecto oxidativo la aparición de carbono amorfo. Es importante mantener un compromiso entre este efecto beneficioso, y otro perjudicial, que sería la oxidación de las partículas catalíticas. Su entrada se consigue por medio del burbujeo de un gas inerte sobre un recipiente de agua, arrastrando vapor de agua hacia el sistema CVD.

Cada gas a la entrada del sistema se mide su caudal con un controlador másico, todos los flujómetros están conectados a un mismo controlador electrónico que permite regular el caudal de cada gas a la entrada del horno. A la salida del tubo de cuarzo los gases se enfrían burbujeando sobre un aceite mineral antes de expulsarlos a la atmósfera.

Etapas en el crecimiento CVD:

1ª etapa: Preparación del sustrato y deposición del catalizador.

Lo primero antes de nada es realizar un proceso de preparación del sustrato, se trata la superficie eliminando cualquier tipo de partícula que pueda interferir en el proceso de crecimiento por calcinación o tratamiento con ácidos. Sobre la superficie una vez limpia, se deposita el catalizador desde un precursor orgánico donde está disuelto en algún disolvente. Hay múltiples maneras de depositar el precursor sobre el sustrato. Las principales son:

Spin-coating figura A.4: El sustrato gira una velocidad determinada y controlada, mientras que el catalizador es depositado por gota en volumen controlado.

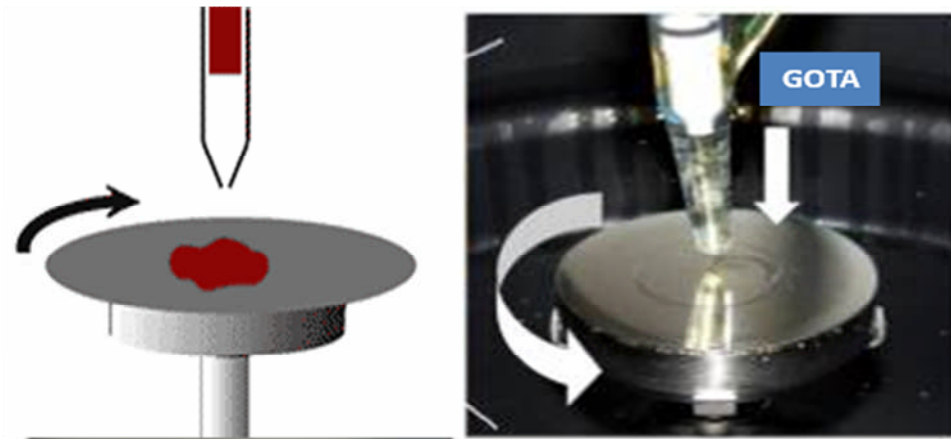


Figura A.4. Esquema sistema spin-coating.

Dip-coating figura A.5: Se introduce el sustrato verticalmente sobre la disolución del catalizador a una velocidad controlada y constante, retirando dicho sustrato a la misma velocidad.

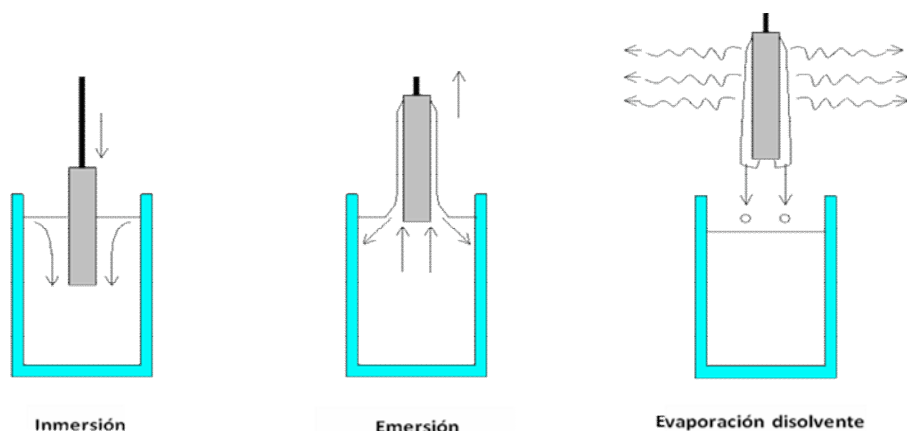


Figura A.5. Esquema sistema Dip-coating.

Estos dos métodos garantizan una deposición aparentemente homogénea del catalizador.

A continuación, el sustrato se calcina eliminando la parte orgánica del precursor y quedando como un óxido metálico sobre el sustrato.

2ª etapa: etapa de activación del catalizador

En esta etapa, se eleva la temperatura en el sistema CVD mientras que fluye una mezcla de gases compuesta por argón (disolvente) e hidrógeno (reductor) en una proporción: $\text{Ar}/\text{H}_2=4/1$. Es aquí donde se eliminan los óxidos formados en la 1ª etapa y se obtienen en tamaño nanométrico partículas metálicas cero valentes aptas para actuar como semillas de los nanotubos de carbono.

3ª etapa: etapa de crecimiento

Una vez alcanzada la temperatura de crecimiento deseada, a la mezcla de Ar/H_2 preexistente, se añade el precursor de carbono junto con el vapor de agua arrastrado por argón. Es en este momento donde se producen los nanotubos de carbono. El tiempo de paso del precursor de carbono se elige en función de las necesidades de densidad de SWCNTs necesaria.

6.4 SISTEMA ACCVD

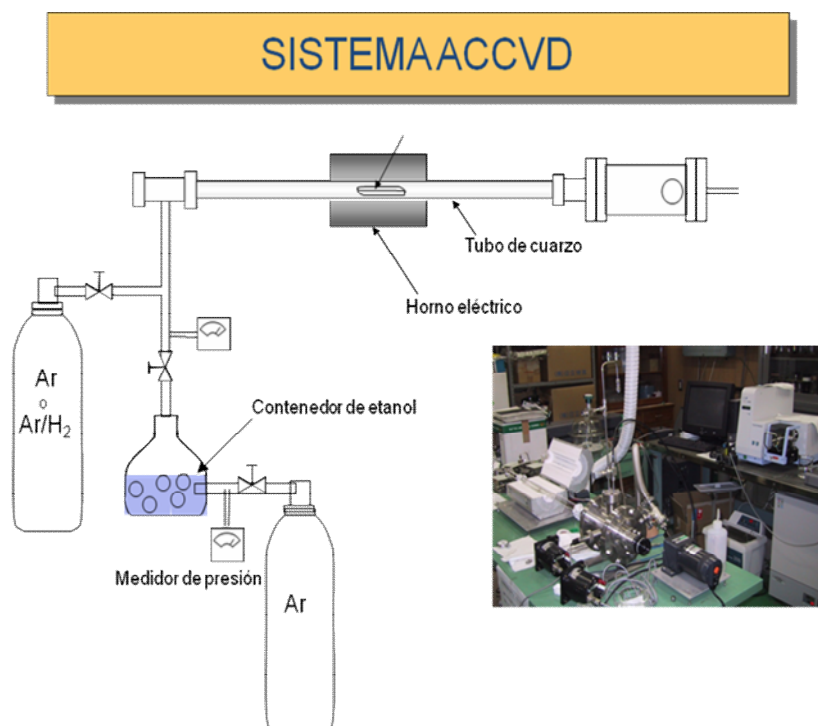


Figura A.6 Esquema del sistema ACCVD empleado en la síntesis de SWCNTs en disposición vertical.

En la figura A.6, se detalla el sistema ACCVD diseñado, construido y ubicado en el laboratorio del grupo de Nanomateriales UAM y que es utilizado en el crecimiento de SWCNTs en disposición vertical. El sistema está compuesto por un tanque de etanol al que se conecta directamente una botella de argón por medio de una válvula en T y un medidor de presión. Con esta botella de argón se busca burbujear sobre el etanol y arrastrar así vapor del alcohol al interior del tubo de cuarzo. El tanque de etanol se conecta a su vez al sistema por medio de otra llave en T y otro medidor de presión, con lo cual se regula el paso de etanol al sistema ACCVD. A su vez, al sistema se conecta una botella de argón empleado para desgasificar el sistema antes de proceder al crecimiento y otra botella de hidrógeno utilizada en la etapa de reducción de la nanopartículas metálicas. Los caudales de ambos gases se regulan por caudalímetros másicos antes de su entrada en el sistema. El tubo de cuarzo introducido en

el horno eléctrico y donde reside el sustrato de silicio que soporta las nanopartículas catalíticas tiene un diámetro interno de 24 mm y una longitud de 1.5 m. A la salida del tubo de cuarzo se conecta un burbujómetro con aceite mineral que sirve para enfriar los gases de salida antes de su contacto con la atmósfera.

6.5 TIPOS DE SUPERFICIES DONDE SE DEPOSITAN LOS CLUSTERS C_3N_4

Las superficies empleadas para la visualización de las partículas C_3N_4 son las siguientes:

Superficies empleadas para microscopía AFM: Moscovita mica marca E.M.S. Grafito pirolítico altamente orientado HOPG marca NTI Europe. Oro depositado sobre vidrio con un espesor de 10 nm, marca Arrendee company.

Superficies empleadas para microscopía TEM: rejillas de cobre de 200 mesh con soporte de carbono amorfo marca E.M.S

6.6 BAÑO DE ULTRASONIDOS

Baño de ultrasonidos de 680 vatios con potencia regulable, temperatura de baño regulable, capacidad de 28 litros. Se emplea antes de la ultracentrifugación en el proceso de separación de los clusters C_3N_4 , facilitando la separación de las partículas por diferencia de tamaño o peso. El sólido observado previamente por diferentes técnicas de microscopía presentaba un alto índice de compactación, por lo que parece indispensable pasar antes de la centrifugación por una aplicación de ultrasonidos enérgica como es la que se consigue en este baño. Utilizado también para los reactivos sólidos empleados antes de la síntesis solvotermal en el propio disolvente de reacción (tolueno o benceno). Así se garantiza una mayor

reactividad de los sólidos, aumentando superficie de reacción de los reactivos y mayor homogeneidad a la hora de realizar la síntesis solvotermal.

6.7 ULTRACENTRIFUGADORA

Ultracentrifugadora marca Med. Instruments modelo MPW 350 es utilizada para realizar una separación entre partículas C_3N_4 por diferencia de tamaños. Separando la parte sobrenadante que es la que nos interesa (que contiene partículas más pequeñas) del sólido de abajo. Esta ultracentrifugadora, presenta control por micro procesador de velocidad, tiempo, aceleración, deceleración, temperatura, y fuerza centrípeta.

6.8 CAMPANA DE SUBLIMACIÓN EN ALTO VACÍO

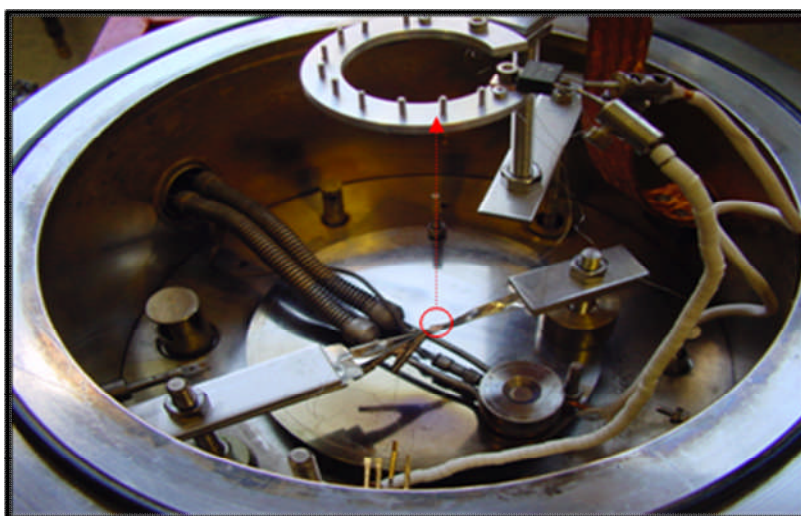


Figura A.7 Esquema de campana de sublimación en alto vacío.

La sublimación de los clusters C_3N_4 se realizó en un sistema de alto vacío a una presión de trabajo de 10^{-7} mbar. La muestra del sólido de nitruros de carbono, fue calentada a $300^\circ C$ para producir la sublimación del compuesto durante 5, 10 y 60 min en función de cada

experimento. Para alcanzar la temperatura de evaporación, fue necesario aplicar una corriente de 7 amperios.

6.9 SISTEMA “DIP-COATING” O DEPOSICIÓN POR INMERSIÓN



Figura A.8. “Sistema Dip-Coating” o deposición por inmersión a velocidad controlada. En la imagen de la derecha se amplía la zona donde se encuentra la superficie a depositar junto a una disolución ejemplo.

Sistema de deposición por inmersión a velocidad controlada desarrollado en el laboratorio Nanomaterials Group UAM. El sistema consta de un motor tipo lápiz al que se le

ha acoplado un controlador de velocidad por voltaje aplicado. La velocidad mínima es de 1 cm/min y máxima de 5 cm/min. En el extremo se encuentra una pinza, desde la cual se coloca el substrato.

7 MÉTODOS DE SÍNTESIS

7.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL SÓLIDO NITRUROS DE CARBONO

Sólido C₃N₄

2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (1.0 g, 5.4 mmol), azida sódica (1.5 g, 23.1 mmol) se suspenden, separadamente, en 30 mL de tolueno y se sonicán durante 30 min. (680 w). Se mezclan ambas suspensiones y se cargan en un reactor de acero inoxidable de 50 mL con camisa de teflón. El reactor se calienta a 220 °C durante 20 h manteniendo la presión siempre por debajo de la presión de vapor del disolvente (11.03 bares). Una vez finalizada la reacción, se permite el enfriamiento a temperatura ambiente. El sólido marrón obtenido, se lava con tolueno 3 x 50 mL, y después 4 x 50 mL de agua a ebullición. El sólido resultante se seca a vacío durante 8 h a 80° C, obteniendo 0.139 g (1.5 mmol), y un 19.7% de rendimiento.

Análisis elemental calculado (experimental) para [C₃N₄·1.6H₂O]: C 29.6 (30.7), N 46.0 (46.6). H 2.7 (3.8). Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 3403 (fuerte), 2149 (media), 1557 (fuerte), 1348 (fuerte), 1260 (fuerte), 1096 (fuerte), 806 (media).

7.1.1 Sólido CN

2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (0.613 g, 3.3 mmol), azida sódica (0.180 g, 10.04 mmol) y se suspenden, separadamente, en 12 mL de benceno y se sonicán durante 30 min. (680 w). Se mezclan ambas suspensiones y se cargan en un reactor de acero inoxidable de 50 mL con camisa de teflón. El reactor se calienta a 230 °C durante 20 h observando en los primeros 30

min una subida progresiva de la presión igual a la síntesis de C_3N_4 . A partir de ese momento se produce una subida repentina de presión hasta 28 Bar. Una vez finalizada la reacción, se permite el enfriamiento a temperatura ambiente. El sólido negro obtenido, se lava con tolueno 3 x 50 mL, y después 4 x 50 mL de agua a ebullición. El sólido resultante se seca a vacío durante 8 h a 80 °C, obteniendo 0.113 g (4.6 mmol), y un 37% de rendimiento.

Análisis elemental calculado (experimental) para $[C_3N_{2.1} \cdot 1.05H_2O]$: C 42.7 (42.5), N 34.9 (35.6). H 2.4 (2.5). Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3415 (media), 2141 (media), 1539 (fuerte), 1319 (fuerte), 1260 (fuerte), 806 (media).

7.2 CLUSTERS C_3N_4

7.2.1 Preparación de superficies

Las superficies de mica y HOPG se exfolian con papel adhesivo. En el caso de la mica, para nuestros experimentos, se funcionaliza la superficie depositando 100 μ L de polisina, dejando actuar durante 5 minutos, se lava con agua y se seca con corriente de argón.

Las superficies de oro se tratan químicamente sumergiendo las mismas en una disolución de $H_2SO_4:H_2O_2$ (3:1) durante 10 min. Se sumergen las superficies en 5 mL de agua destilada y se sonicen (680 w) durante 5 minutos. Por último, se procede a calentar la superficie directamente a la llama durante un minuto. De esta forma se reconstituye una superficie de oro (111).

7.2.2 Preparación de muestras

Para estudios por AFM

Método (A): Se añaden 5 mL de una disolución de sodio dodecil sulfato en 20 mL de agua destilada, sobre 1 mg del sólido de composición C_3N_4 . Se toma 1 mL, y durante 90 min se sonica a (680 W), posteriormente, se centrifuga a 90.000 rpm durante 5 min. El

sobrenadante se diluye a 0.022 mM y se depositan 40 μL sobre las superficies de mica modificada con polilisina y HOPG dejando actuar durante 2 min. Por último, se lava con agua destilada y se seca con corriente de argón

Método (B): Se depositan 5 mg del sólido de composición C_3N_4 en el dosificador de una campana de alto vacío y se calienta a 400°C y 10^{-7} mbar. El producto sublimado se recoge en superficies de mica moscovita y oro.

Para estudios por TEM

Método pesca: Se toma 1 mg del sólido de composición C_3N_4 y se suspende en 5 mL de acetona. La suspensión se agita vigorosamente durante 10 min. La rejilla de carbono amorfo se introduce durante 10 segundos en la mezcla anterior rebañando con la rejilla a modo de cuchara y se deja secar al aire.

Método a gota: Se toma 1 mg del sólido de composición C_3N_4 y se suspende en 5 mL de acetona. La suspensión se agita vigorosamente durante 10 min. Se recoge unos 200 μL de la disolución y se coloca la rejilla sobre papel de filtro. A continuación se depositan gotas sucesivamente dejándolas caer sobre la rejilla mientras que a la vez se deja un borde del filtro en contacto con el líquido y la rejilla, recogiendo el disolvente con el papel filtro y favoreciendo así la deposición de sólido sobre la rejilla.

7.3 CONTROL DE LONGITUD Y DIÁMETRO DE SWCNTS EN SUPERFICIE SINTETIZADOS POR CVD

El proceso completo desarrollado por CVD consta principalmente de dos fases, por un lado una primera etapa denominada preparación del catalizador y por otro lado una segunda

fase que sería propiamente dicho el crecimiento de SWCNTs. La síntesis en sus dos fases se desarrolla en un sistema CVD térmico.

7.3.1 Fase de preparación del catalizador:

-Procedimiento A: Se toma una pieza de silicio con orientación (100), resistividad de 15Ω y de dimensiones 100×100 mm como sustrato de crecimiento. En vista a realizar posteriores caracterizaciones en propiedades eléctricas con los SWCNTs sintetizados, se crece una capa de óxido de silicio de un espesor de 200 nm por método térmico. El sustrato se limpia su superficie previamente a 800°C en aire, enfriando a temperatura ambiente y se sumerge en una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 2-propanol a una concentración de 0.5 mM durante 10 s. A continuación, el mismo sustrato se sumerge durante 3 s en n-hexano y finalmente se seca a chorro con argón. El sustrato, ya preparado con precursor catalítico sobre la superficie, se introduce en el sistema CVD, fluyendo argón a $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. Así, se previene la oxidación del catalizador, mientras se alcanza la temperatura de síntesis en el interior del sistema.

-Procedimiento B: El sustrato de silicio ya preparado del mismo modo que en el método A es sumergido durante 10 s en una disolución de 2-propanol de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a las siguientes concentraciones: 6 mM, 95mM y 475mM que han sido las concentraciones testadas en este trabajo. A continuación, el sustrato se sumerge en n-hexano y se seca en argón.

7.3.2 Fase de crecimiento de SWCNTs en superficie:

La síntesis térmica por CVD, se desarrolla a una presión constante de trabajo de 1.2 bar. Inicialmente, una mezcla de hidrógeno con un caudal de $1500 \text{ cm}^3/\text{min}$ y argón con otro caudal de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ es introducido durante 20 min a una temperatura de $800\text{-}950^\circ \text{C}$, buscando una completa reducción del precursor metálico. A continuación, las condiciones se reajustan manteniendo constante el caudal de hidrógeno y argón y añadiendo a la mezcla un caudal de $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ de etileno durante 5 min. Por último, el flujo de argón y etileno se mantiene constante mientras que el caudal de hidrógeno se reduce en $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ cada 5

min, hasta alcanzar un caudal final de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, es entonces cuando se considera el proceso concluido, enfriando el sistema hasta temperatura ambiente pasando únicamente una corriente de argón de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

7.4 SÍNTESIS DE CNTs SOBRE MEMBRANA AAO

7.4.1 Preparación de la membrana AAO

La membrana de alúmina con poros altamente ordenada que utilizamos como patrón de crecimiento de los nanotubos de carbono, es preparada según los trabajos ya reportados en la bibliografía acerca de la obtención de membranas de alúmina anodizadas.¹⁻⁶

En la figura A.9 se muestra un esquema donde se detallan los pasos a seguir para su preparación. Una lámina de aluminio de alta pureza (99.999%) se degrada o ataca, bajo una mezcla ácida compuesta por ácido fluorhídrico (HF), ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl), en unas proporciones (1:10:20:69, v/v). La mezcla ácida, junto con la lámina de aluminio se calienta bajo atmósfera de nitrógeno durante tres horas a una temperatura de 400°C , buscando remover las deformaciones mecánicas presentes y la recristalización de la muestra. A continuación la lámina de aluminio es electropulida con una mezcla de ácido perclórico (HClO_4) y etanol, en una proporción (1:4, v/v) a una temperatura de 2°C , obteniendo así un alisado de la superficie. El primer paso de anodización se realiza en una disolución de ácido oxálico a una concentración de 0.3 M durante 24 h introducido todo ello en una celda de potencial trabajando a una temperatura de 1°C . El segundo paso de anodización, se lleva a cabo durante 2 h en condiciones idénticas a las del primer paso. Posteriormente, una disolución de cloruro de mercurio (HgCl_2) se aplica para disolver el aluminio metal restante. La membrana de alúmina resultante es posteriormente preparada removiendo la parte posterior y ensanchando el diámetro de poro en una disolución de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 5% en peso durante 20 min a 35°C . El espesor de la lámina porosa de alúmina que está suspendida se calcula por observaciones en microscopía SEM y se

corresponde a 4 μm . Por otro lado, el diámetro de los poros se corresponde a 60 nm y la distancia entre poros es de 100 nm, lo cual corresponde a una densidad de poros de $1.2 \cdot 10^{10}$ poros/ cm^2 . La membrana de AAO, se soporta directamente sobre un substrato de silicio con orientación (100). La adherencia de la membrana de silicio se consigue por fuerzas de van der Waals y puede ser intensificada dicha interacción mojando la membrana de AAO en una disolución de propanol y etanol (2:1, v/v). Tras esto, la membrana soportada se seca a 70° C durante 3h.

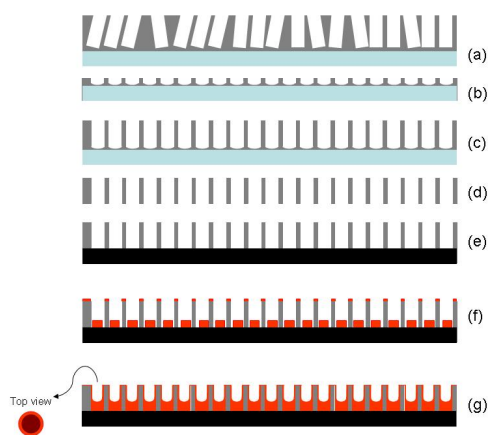


Figura A.9. Esquema de la preparación de la membrana AAO apta para el crecimiento de CNTs sobre ella. (a) Alúmina obtenida tras la primera anodización. (b) Imperfecciones que se mantiene en la superficie de la alúmina porosa después de la primera anodización. (c) Formación de nanoporos obtenidos tras la segunda anodización. (d) Separación de la membrana AAO. (e) Membrana AAO soportada sobre el silicio. (f) Deposición de la capa de hierro sobre la superficie de la membrana AAO. (g) Situación final del sistema Fe/AAO/Si después del tratamiento térmico de percolación del hierro a través de los poros.

Por último, se coloca el catalizador hierro en forma de lámina, en un espesor de 30 nm sobre el sistema AAO/Si por “sputtering” empleando como fuente de hierro una fuente de hierro con, pureza (99.999%) ver figura A.10 El espesor de la lámina de hierro se calcula por medio de un perfilómetro tipo Taylor-Hobson Talystep. El vacío empleado es de 10^{-5} Pa y la presión de argón empleado durante el “sputtering” es de 0.1 Pa. La velocidad de deposición se

corresponde a 1 nm/min. Como se ilustraba en la figura A.9 (f), el catalizador depositado no solo está sobre la superficie de la membrana, también está presente en el interior de los poros tras la deposición del hierro. El tratamiento térmico de percolación que se realizará posteriormente generará una mayor introducción de hierro en el interior de los poros disminuyendo su cantidad sobre la superficie.

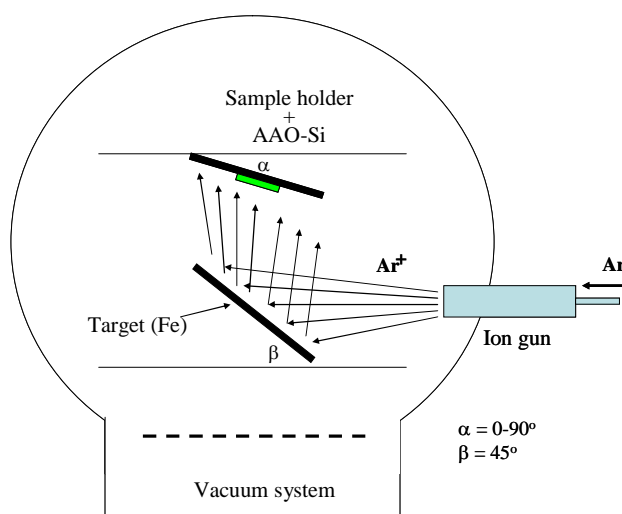


Figura A.10. Representación esquemática del sistema “sputtering” empleado para la deposición del hierro sobre la membrana AAO.

7.4.2 Crecimiento de nanotubos de carbono

La síntesis térmica por CVD se lleva a cabo a una presión constante de 1.2 bar. En una primera fase, una mezcla de hidrógeno ($1500 \text{ cm}^3/\text{min}$) y de argón ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$) se hace fluir dentro del sistema CVD, todo ello bajo una temperatura de 900°C durante 5 min, asegurando la completa reducción del hierro depositado por “sputtering”. A continuación, las condiciones se reajustan manteniendo constante los caudales de hidrógeno, argón y temperatura pero añadiendo a la mezcla etileno con un caudal de $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 5 min. Finalmente, los flujos de argón y etileno permanecen constantes mientras que el caudal de hidrógeno se reduce en $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ cada 5 min hasta alcanzar un flujo final de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, dando por

terminado el proceso de crecimiento de nanotubos de carbono y enfriando el sistema bajo atmósfera de argón.

7.5 CRECIMIENTO VERTICAL DE AGREGADOS DE SWCNTs.

7.5.1 Preparación del catalizador

Se preparan dos disoluciones distintas. Por un lado una disolución de etanol en volumen de 100 mL de acetato de molibdeno al 0.01 % en peso (0.0223 g), se sónica la disolución durante 30 min y se deja en agitación 48 horas. Por otro lado, se prepara otra disolución en etanol con volumen de 100 mL en acetato de cobalto al 0.01 % en peso (0.0422 g), se sónica 30 min la disolución y se deja en agitación durante 48 horas.

El substrato de silicio con orientación (100), resistividad de 15 Ω y de dimensiones 100 x 100 mm se limpia su superficie previamente a 800° C en aire, enfriando a temperatura ambiente.

Se toma la disolución de acetato de molibdeno y se sumerge en ella el substrato limpio, haciendo la deposición del precursor catalítico por el método dip-coating a una velocidad de 4 cm/min. A continuación, se calcina el substrato a 400° C durante 5 min generando el óxido de molibdeno (IV) (MoO_2). El siguiente paso es recoger el substrato y sumergirlo de la misma manera por dip coating en la disolución de acetato de cobalto. Se calcina también a 400° C durante 5 min obteniendo el óxido de cobalto (II) CoO .

7.5.2 Crecimiento de SWCNTs en vertical

El siguiente paso, es el crecimiento de SWCNTs en disposición vertical sobre el substrato apto para la nucleación. El soporte de silicio con el precursor catalítico se introduce en el sistema ACCVD alojado en el centro del horno tubular gracias a la utilización del tubo de cuarzo. El sistema se desgasifica haciendo pasar una corriente de argón durante 10 min a temperatura ambiente. A continuación, se programa una rampa de subida de temperatura a 25°

C/min hasta alcanzar la temperatura final de 800° C. Todo ello se consigue en un tiempo de 27 min fluyendo conjuntamente argón en un caudal de 290 cm³/min e hidrógeno en un caudal de 10 cm³/min. Una vez alcanzada la temperatura de 800° C se corta el caudal de hidrógeno y argón y se introduce en el sistema el vapor de etanol (fuente de carbono). El vapor del alcohol, se consigue arrastrando por el burbujeo de argón sobre etanol en un caudal de 500 cm³/min durante 20 min. Por último, se corta la entrada de vapor de etanol y se enfría el sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente pasando una corriente para ello de argón de 100 cm³/min.

7.6 FUNCIONALIZACIÓN DE SWCNTs

Para la funcionalización de SWCNTs con la diada Pc-C₆₀ el proceso consta de dos pasos. El primero consiste en el crecimiento de SWCNTs en disposición horizontal sobre sustrato de SiO₂ en baja densidad. El segundo consta de la preparación de la disolución de la diada Pc-C₆₀ que dependerá del tipo de deposición a utilizar, bien deposición por gota o “drop-coating”, o bien deposición por inmersión a velocidad controlada o “dip-coating”.

7.6.1 Crecimiento de SWCNTs en disposición horizontal

El crecimiento de SWCNTs se realiza en disposición horizontal, en baja densidad y por CVD. El procedimiento desarrollado es el siguiente:

Deposición del precursor catalítico del crecimiento en baja densidad. Para ello se emplea Fe(NO₃)₃·9H₂O a una concentración de 0.25 mM en disolvente isopropanol. Se agita durante 10 min y a continuación se deposita sobre sustrato de SiO₂. La deposición se lleva a cabo por el método “spin-coating” o deposición por gota mientras gira el sustrato a una velocidad controlada. La velocidad de giro del sustrato seleccionada es de 4000 rpm.

El siguiente paso es la calcinación del precursor catalítico en atmósfera ambiente a 700 °C durante 20 min, con la consiguiente formación del óxido de hierro (III). Por último se

introduce el substrato con el precursor calcinado en el sistema CVD y se realiza el crecimiento de los SWCNTs por CVD.

Para ello se desarrolla todo el crecimiento a una presión constante de trabajo de 1.2 bar. Inicialmente, una mezcla de hidrógeno con un caudal de 1500 cm³/min y argón con otro caudal de 200 cm³/min es introducido durante 20 min a una temperatura de 800-950° C, buscando una completa reducción del precursor metálico. A continuación, las condiciones se reajustan aplicando una mezcla de gases compuesta por un caudal de argón de 800 cm³/min, un caudal de hidrógeno de 200 cm³/min y un caudal de etileno de 3 cm³/min, todo ello durante 6 min. Por último se cortan los caudales de hidrógeno y etileno, manteniendo un caudal de 100 cm³/min mientras se enfría el sistema.

7.6.2 Preparación de la disolución de la diada Pc-C₆₀

Para la deposición por “drop-coating” se prepara una disolución de la diada Pc-C₆₀ a una concentración de 10⁻⁹ M en tolueno. A continuación y para garantizar la completa disolución de la diada, se aplica ultrasonidos a una potencia de 80 W durante 5 min. Se deposita una gota de volumen 30 μL dejando secar al aire durante 20 min.

Para la deposición por “dip-coating” se prepara una disolución de la diada Pc-C₆₀ a una concentración de 10⁻⁵ M en tolueno. Se aplica ultrasonidos a una potencia de 80 W durante 5 min. Una vez obtenida la disolución, se coloca el substrato de SiO₂ con los SWCNTs crecidos en el “dip-coating” colgando del extremo por unas pinzas. Se realiza la inmersión de dicho substrato a una velocidad constante de 4 cm/min cubriendo la totalidad de la superficie en la disolución. Una vez cubierta la totalidad de la superficie, se retira a la misma velocidad, dejando que la superficie se vaya secando al aire según asciende hacia la superficie. Si fuera necesario, se repite el proceso de inmersión y retirada cuantas veces sea necesario para el estudio de recubrimiento homogéneo estudiado y explicado en la sección 1.4.5.

7.7 MÉTODO DE FABRICACIÓN DE LÁMINAS DE GRAFENO POR CVD

El óxido de grafeno (GO) fue preparado vía método Hummers.^[Hummers 1958] Se parte desde copos de grafito de tamaño 20 μm (Sigma Aldrich). El material oxidado se dispersa en agua con la aplicación de ultrasonidos a una potencia de 40 W. A continuación, se deposita una gota de volumen 20 μL sobre un substrato de SiO_2 con una lámina de óxido de 300 nm de espesor, crecida térmicamente. La superficie de SiO_2 se funcionaliza previamente sumergiéndolo en APTES (3-amino-propiltriethylxilano) durante 3 min. El grado de recubrimiento en el substrato SiO_2 es de un 30 %.

Preparación de láminas de GO reducidas y tratadas por CVD:

-Etapa de reducción: El substrato es introducido en el sistema CVD a presión atmosférica. La temperatura se eleva desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 25 °C/min, mientras se hace pasar por el sistema una mezcla de gases compuesta por hidrógeno y argón a caudales de 1500 y 200 cm^3/min respectivamente. Una vez alcanzada la temperatura de reducción, se mantiene el sistema en las mismas condiciones durante 20 min.

-Etapa CVD: La temperatura se incrementa desde 500 °C hasta 800 °C manteniendo la presión de inicio a una velocidad de 25 °C/min. Durante el incremento de temperatura, la mezcla de hidrógeno y argón a 1500 y 200 cm^3/min respectivamente se mantiene. Una vez alcanzada la temperatura de 800 °C, se introduce una mezcla de gases en el sistema CVD compuesta por hidrógeno a 200 cm^3/min , argón a 800 cm^3/min y etileno a una caudal de 6 cm^3/min durante un tiempo de 6 min. Por último se cortan los gases de hidrógeno y etileno y se mantiene un caudal de argón de 100 cm^3/min mientras se enfría el sistema CVD hasta alcanzar una temperatura de 50 °C.

7.8 BIBLIOGRAFÍA PARTE EXPERIMENTAL

- [Dubinin 1975] M.M. Dubinin, Prog. Surf. Memb. Sci. 9, 1, (1975).
- [Gregg 1982] S.J. Gregg and K.S.W. Sing, Adsorp. Surf. Area Porosity, Academic Press, London, (1982).
- [Hummers 1958] W.S Hummers, R.E Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (6), 1339, (1958).
- [Lei 2003] Y. Lei, W. K. Chim, Z. Zhang, T. Zhou, L. Zhang, G. Meng F. Phillipp, Chem. Phys. Lett. 380, 313, (2003).
- [Li 1999] A. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch U. Gösele, Adv. Mater. 11, 483, (1999).
- [Masuda 1995] H. Masuda K. Fukuda, Science 268, 1466, (1995).
- [Navas 2006] D. Navas, M. Hernández-Vélez, A. Asenjo, M. Jaafar, J. L. Baldonado M. Vázquez, IEEE Trans. Magn. 42, 3057, (2006).
- [Neimark 2001] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, Mic. Mes. Mat. 44, 697, (2001).
- [Pirota 2004] K.Pirota, D.Navas, M. Hernández-Vélez, K. Nielsch M. Vázquez, J. Alloys Compd. 369, 18, (2004).
- [Roque 2000] R. Roque-Malherbe, Mic. Mes. Mat. 41, 227, (2000).
- [Saito 1991] A. Saito, H.C. Foley, A.I.Ch.E. J. Molec. Catal. A 37, 429, (1991).
- [Yanagishita 2005] T. Yanagishita, K. Nishio H. Masuda, Adv. Mater. 17, 2241, (2005).

ÍNDICE DE FIGURAS

I.1	El grafeno la madre de todas las formas gráficas conocidas.	XI
I.2	Descripción del grafeno y grafito.	XII
2.1	Enrollamiento virtual de una lámina de grafeno.	1
2.2	Posibles vectores especificados para los pares de índices (n, m).	3
2.3	Tipos de SWCNTs en función de su quiralidad.	4
2.4	Estructura de bandas de los nanotubos extraído desde la del grafeno.	6
2.5	Cuantización de los estados de onda sobre una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma.	7
2.6	Esquema de los dos tipos de crecimiento posibles para los CNTs	15
2.7	Esquema de crecimiento desde el sustrato en disposición horizontal.	16
2.8	Imagen topográfica tomada por AFM de una distribución de tamaño homogénea para los precursores catalíticos $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.	24
2.9	Imagen topográfica tomada por AFM de SWCNTs crecidos sobre sustratos de SiO_2 usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas.	25
2.10	Imagen topográfica tomada por AFM de un SWCNT aislado sobre SiO_2 con una longitud mayor de $70 \mu\text{m}$.	26
2.11	Imágenes topográfica por AFM tomadas de SWCNTs obtenidos por CVD desde disoluciones del precursor $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a diferentes concentraciones.	27
2.12	Membrana de alúmina anodizada (AAO) observada por SEM.	29
2.13	Representación del sistema AAO-lámina de hierro tras el tratamiento térmico de percolación a través de sus poros.	30
2.14	Representación del crecimiento de nanotubos de carbono a través de la membrana AAO.	30
2.15	Imagen SEM de la membrana AAO antes de depositar la lámina de hierro y después de retirar la membrana.	31
2.16	Imagen tomada en SEM del sistema Fe/Si con nanotubos de carbono.	32
2.17	Imagen tomada en AFM del sistema Fe/Si tras un tratamiento térmico similar al utilizado en CVD.	32
2.18	Imagen tomada por AFM del sistema Si/AAO/Fe tras el tratamiento térmico en el que ha percolado el hierro. Imagen tomada en SEM del sistema Si/AAO/Fe tras un tratamiento en CVD.	33

2.19	Imagen tomada por SEM del sistema Si/AAO/Fe tras el tratamiento térmico en el que ha percolado el hierro a través de algunos de los poros.	35
2.20	Imágenes tomadas por SEM de los diferentes tipos de estructuras obtenidas por CVD en presencia de la membrana AAO.	36
2.21	SWCNT ultra-largo atravesando varios pilares de SiO ₂ .	37
2.22	Esquema de cómo se llega a suspender un SWCNTs durante la etapa de crecimiento.	38
2.23	Imagen tomada por microscopio óptico de la superficie de SiO ₂ , e imagen tomada por AFM de la zona designada para caracterizar tras el crecimiento de los SWCNTs.	39
2.24	Imágenes tomadas por AFM de la superficie de SiO ₂ litografiada antes y después del crecimiento por CVD.	40
2.25	Imágenes tomadas por SEM y AFM de la superficie de SiO ₂ litografiada tras el tratamiento por CVD.	41
2.26	Imágenes tomadas por SEM de una superficie de silicio donde se observan colonias de cepillos de nanotubos de carbono.	44
2.27	Imagen tomada por TEM donde se comprueba la existencia de agregados de SWCNTs embebidos en carbono amorfo.	45
2.28	Imagen ampliada de la figura 2.27 donde se observa el diámetro (1.2 nm) de un SWCNT embebido dentro del paquete de nanotubos.	45
2.29	Imagen tomada por TEM de SWCNTs aislados tras un proceso de separación basado en aplicación de ultrasonidos.	46
2.30	Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K de los agregados de SWCNTs.	47
2.31	Distribución de tamaño de poro de los SWCNTs sintetizados empleando la teoría funcional de densidad no local.	48
2.32	Perfil termogravimétrico de los SWCNTs sintetizados.	48
2.33	Espectro Raman en superficie de la muestra de SWCNTs crecidos por ACCVD.	50
2.34	Representación del modelo para la diada Pc-C ₆₀ .	51
2.35	Modelo propuesto de organización supramolecular de la diada Pc-C ₆₀ sobre la pared de un SWCNT.	52
2.36	Espectro ultravioleta de la diada Pc-C ₆₀ .	53
2.37	Ejemplo de dos imágenes tomadas por AFM de un mismo SWCNT sintetizado por CVD sobre SiO ₂ antes y después del drop-coating.	54

2.38	Ejemplo de tres imágenes tomadas por AFM de un mismo SWCNT sintetizado por CVD sobre SiO ₂ antes y después del drop-coating y tras sumergir el sustrato en tolueno.	55
2.39	Ejemplo de tres imágenes tomadas por AFM de varios SWCNTs sintetizado por CVD sobre SiO ₂ tras varias inmersiones por dip-coating.	56
3.1	Geometría de la celda unidad de una lámina de grafeno.	71
3.2	Estructura de bandas del grafeno.	72
3.3	Lámina de grafeno individual visualizada por AFM y SEM.	73
3.4	Esquema del proceso, (2 etapas) desarrollado para la obtención de láminas individuales de grafeno reducido, desde óxido de grafeno.	80
3.5	Imágenes tomadas por AFM de la misma lámina individual de grafeno antes y después del tratamiento.	81
3.6	Imagen tomada por AFM de un cuatro contactos sobre lámina individual de GO tratada por CVD. Resistencia en un dos contactos a temperatura ambiente en función de la longitud del canal..	82
3.7	Correlación entre la conductividad eléctrica y la espectroscopía confocal Raman.	83
3.8	Representación gráfica de los ratios de las bandas D/G frente a la conductividad.	84
4.1	Planos gráficos de una red hexagonal y ortorrómbica para un C ₃ N ₄ .	95
4.2	Representación de un bloque de heptazina aislada y conformación a partir de varios bloques de heptazinas de redes bidimensionales gráficas.	96
4.3	Planta de presión de la empresa Parr.	99
4.4	Modelo propuesto para el producto formado en la la condensación solvotermal de melanina con hidracina pura como disolvente.	100
4.5	Imagen tomada por TEM donde se observan morfologías esféricas de unos 20 nm de diámetro.	107
4.6	Esquema de reacciones utilizadas para la preparación de sólido de nitruro de carbono.	112
4.7	Estructura propuesta para un nitruro de carbono tipo CN.	114
4.8	Estructura propuesta para una lámina de nitruro de carbono tipo C ₃ N ₄ .	114
4.9	Estudio ATG del sólido C ₃ N ₄ .	115

4.10	Estudio ATG del sólido CN.	116
4.11	Espectro IR de un CN y un C ₃ N ₄ .	1117
4.12	XPS para un sólido C ₃ N ₄ .	1119
4.13	Imagen SEM de un CN y un C ₃ N ₄ .	120
4.14	Imagen TEM de una esfera procedente del producto CN.	120
4.15	Imagen AFM de una partícula procedente del sólido CN.	121
4.16	Espectro TOF-LDI de sólido tipo C ₃ N ₄ .	123
4.17	Estructuras optimizadas por DFT para las moléculas C ₃₃ N ₄₄ y C ₂₁ N ₂₈	124
4.18	Estructura optimizada por DFT para la molécula C ₁₈ N ₂₅ .	125
4.19	Imágenes en AFM de la topografía de nanopartículas C ₃ N ₄ aisladas en HOPG y mica (126
4.20	TEM de nanopartículas C ₃ N ₄ de 1.4 nm.	126
4.21	Imagen AFM sobre mica en topografía de las partículas obtenidas por sublimación del sólido C ₃ N ₄ .	127
4.22	Imágenes AFM en topografía de los agregados formados al sublimar el sólido C ₃ N ₄ sobre oro a distintos tiempos.	128
4.23	Imágenes de STM de las partículas aisladas en un cristal de oro tomadas a 40 K.	131
A.1	Reactor de presión modelo 4792 marca Parr.	145
A.2	Planta de presión modelo PID con control de presión y temperatura.	146
A.3	Representación esquemática del sistema CVD.	147
A.4	Esquema sistema spin-coating.	149
A.5	Esquema sistema Dip-coating.	149
A.6	Esquema del sistema ACCVD empleado en la síntesis de SWCNTs en disposición vertical.	150
A.7	Esquema de campana de sublimación en ultra alto vacío.	152
A.8	Sistema Dip-Coating.	153
A.9	Esquema de la preparación de la membrana AAO	159
A.10	Representación esquemática del sistema “sputtering” empleado para la deposición del hierro sobre la membrana AAO.	160

ÍNDICE DE TABLAS

I.1	Distancias interatómicas, módulo B y dureza H, de diferentes materiales compuestos de elementos ligeros de la tabla periódica.	XV
4.1	Parámetros de adsorción medidos.	47
4.1	Resumen de trabajos realizados desde síntesis solvotermal para la obtención de nitruros de carbono.	108
4.2	Resumen de los experimentos realizados por XPS en superficie.	129

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

- AAO** Óxido de aluminio anodizado.
- ACCVD** Deposición de vapor químico catalítico con alcohol.
- AFM** Microscopía de fuerzas atómicas.
- ATG** Análisis por termogravimetría.
- BET** Isoterma de adsorción de gases desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller.
- CNTs** Nanotubos de carbono.
- CN_x** Nitruros de carbono.
- CVD** Deposición por vapor químico.
- DFT** Teoría del funcional de la densidad.
- FESEM** Microscopía electrónica de barrido de efecto campo.
- FET** Transmisión por efecto campo.
- GO** Óxido de grafito o de grafeno.
- GOR** Óxido de grafito o de grafeno reducido.
- GOR-CVD** Óxido de grafito o de grafeno reducido y tratado por CVD.
- GPa** Unidad de presión, giga pascales.
- HiPCo** Método de crecimiento de SWCNTs empleando como fuente de carbono CO a alta presión.
- HOPG** Grafito pirolítico altamente orientado.
- HRTEM** Microscopía electrónica de transmisión en alta resolución.
- IR** Espectroscopia de infrarrojo.
- ITO** Indio-óxido de estaño.
- KΩ** Unidad de resistencia eléctrica: Kilo ohmios.
- LDI** Modo de espectrometría de masas, ionización desorción por láser.
- MB** Unidad de presión: Megabares.
- MEM** Detectores microelectromecánicos.
- MPa** Unidad de presión: Megapascales.
- MWCNTs** Nanotubos de carbono de pared múltiple.
- Pc** Abreviatura de ftalocianina.

- PVD** Deposición física de vapor.
- PZB** Primera zona de Brioullin.
- RBM** Modo de respiración radial para espectros Raman.
- RMN** Resonancia magnética nuclear.
- SEM** Microscopía electrónica de barrido.
- SIESTA** Iniciativa española para simulaciones electrónicas con miles de átomos.
- STM** Microscopía de efecto túnel.
- SWCNTs** Nanotubos de carbono de pared única.
- TEM** Microscopía electrónica de transmisión.
- TCCVD** Deposición química de vapor térmico catalítico.
- VLS** Vapor-líquido-sólido.
- WSxM** Software para tratamiento de imágenes tomadas por AFM.
Desarrollado por Nanotec SL.
- XPS** Espectroscopia de rayos X.

Agradecimientos

El agradecimiento mira siempre grande el favor que recibió

Soy consciente de que estas líneas van a ser las más leídas con mucha diferencia a todo lo que ocupa mi tesis. Por ello, realizaré un profundo ejercicio de memoria, porque yo también he leído muchas tesis, es decir muchos agradecimientos, y sé lo que significa cuando una persona te nombra como parte del apasionado viaje que ha sentido durante su tesis. No voy a utilizar orden alguno, entendiéndose como cronológico, importancia o jerárquico. Voy a dejar fluir mi mente, sin reglas a las que atenerme, sin consideraciones profundas, todo eso lo dejo para las otras páginas, aquellas que leen unos pocos y sufren otros menos.

La primera persona a la que me urge dar las gracias es a Miguel Ángel. Por su apoyo, por su interés, confianza y compañerismo, porque me ha demostrado que todo es fácil, además me ha prestado momentos increíbles, todos relacionados con el trabajo eso sí, pero todos agradables, como es él, una persona agradable y feliz (un perdón a Luisa por quitárselo tantas tardes). También agradecer a mi director tesis Félix, la oportunidad que me brindó aquel lejano 3 de mayo del 2005 para comenzar mis investigaciones. También agradecerle los medios instrumentales y el capital para desarrollar mi trabajo, así como sus correcciones y críticas a mi estilo literario. Por supuesto agradecer a mis compañeros de trabajo en el laboratorio, que se han convertido en mis amigos con el paso del tiempo, un grupo de personas que me han hecho feliz mientras trabajaba con ellos, porque he reído, he aprendido y he podido quitar importancia a los avatares típicos de una tesis. Siempre me han apoyado cuando se lo he pedido y nunca con condiciones, ellos son Gonza (por sus correcciones durante mi escritura y por los momentos en el chiringuito, junto a la cerveza y el relax), Rodri (también por sus correcciones, sus monólogos, chistes y fanatismo por el Real Madrid), Frau Welte (por su AFM, las fiestas nocturnas incluso en la estepa segoviana, ayudas en la impresión de esta tesis y su compañerismo desprendido), leticia (montañismo, monterrubio y vino frente a la cerveza), las nuevas adquisiciones Rubén, a la nueva sangre jovial Isadora y Cristina, animándolas a estas últimas con sus futuras tesis del 2012 y los petardos valencianos. Mari Luz ya Doctora y buena compañera. También un agradecimiento a Tomás

Torres, que me ha ofrecido también su apoyo logístico y personal, aún estando alejado de mis investigaciones. Otro agradecimiento a Julio por los medios prestados desde su laboratorio de nuevas microscopías. Quiero también mencionar a Andrés Buendía, sin él, nuestro CVD no hubiera sido tan potente y tan completo, su paciencia y su experiencia han sido una tabla de salvación constante. A Ismael, darle las gracias por esos cambios rápidos de botella de Argon a horas tardías. A Antonio, que no he podido colaborar con él, pero siempre me ha parecido un motero encantador. Agradecer a David Olea, sus explicaciones en AFM, nuestros experimentos conjuntos, los platos combinados al sol o a la intemperie de Cantoblanco con cervecita incluida y sobre todo nuestras primeras clases de boxeo en su terraza, y lo mucho que he aprendido de los directos repentinos que aparecen sin avisar (no te voy a agradecer los golpes a traición que haces sin querer). También muchas gracias a Paco Márquez, por poder desarrollar las ideas del maestro Maruyama, también por lo que me ha enseñado en el mundo del CVD. Su paciencia y calma siempre me han sorprendido y ha sido un punto cardinal en Madrid en lo que se refiere al CVD (¡por fin encontré alguien en la UAM que tenía los mismos problemas que yo creciendo los nanotubos de carbono!). Darle las gracias también a Gianni por las colaboraciones realizadas y sus correcciones en el mundo de las ftalocianinas. A Eva por sus enseñanzas en XPS, Guillermo Román por sus cálculos teóricos y explicármelos. También agradecer a Scott Bunch su ayuda en EEUU cuando visité su CVD para entender mi CVD, a veces la solución a algo está solo a unos miles de Km. A Luna, una gran chica que me entendió en EEUU y me proporcionó visitas y momentos increíbles. Un agradecimiento cálido a mi maestro de Krav-Maga Oskar Curro, que me ha enseñado el control y la confianza en los momentos críticos, la fortaleza de la que es uno capaz de desarrollar solo con su técnica y confianza. También nombrar a Pedro J de Pablo, él me trajo el CVD hecho piececitas y puso los medios para que el primer CVD de la UAM empezara a andar. Otro reconocimiento especial como no, a la señorita Miriam, persona capaz donde las haya, cabal, recta y diligente, pocas personas puedes ver en el ambiente laboral tan humildes y tan especiales. A mis amiguetes de toda la vida, la gorda por compartir conmigo los triunfos, su psicología traída al pelo me ha proporcionado fuerza. Su amistad es algo imprescindible para superar mis avatares. A Zanero, por su filosofía “take it easy” y su amistad desde mis albores humanos. También a Ruth que ha sufrido mi escritura, y ha estado siempre dispuesta a

escuchar mis maldiciones por estar encerrado escribiendo. A Don Pablísimo, que me ha proporcionado muchas risas, muchas noches largas y emocionantes, y me ha enseñado un punto de vista especial donde los haya. Gracias a mi primo “el primo”, porque me gusta oír qué piensa de todo, y me encanta compartir el vicio consolero junto a él. Al chori y al judío, por las noches largas sin cuartel, a D. Ángel por su erudita lectura, a mi japonesa Kayo Fujikawa por su inglés-japonés. A Itziar, por mostrarme el camino más corto entre dos puntos a veces tan distantes. A toda mi familia en general. A mi hermana Silvia, porque me encanta cómo ve la vida y el orden que pone a cada cosa. A mis padres, que me han proporcionado siempre un ambiente feliz y agradable, porque me han permitido desarrollar mis ideas y mis capacidades sin cortapisas, y me han enseñado lo que es la humildad y la bondad absoluta. Y por último a mi bici, que al ser un objeto puede parecer extraño decírselo, pero me ha traído y me ha llevado siempre al laboratorio sin condiciones, hiciera frío, lloviera o nevara, nunca pincha, pocas veces chirría y es la más atractiva de cada bici que me cruzo en el día a día. Pero sobre todo gracias por dejarme ver las cosas a una velocidad que muy pocos consiguen ver.

De veras, muchas gracias a todos y a todas. Porque si de bien nacido es ser agradecido, yo debo haber nacido sentado.

PUBLICACIONES

-Artículos relacionados con esta tesis

1- Anodic aluminium oxide membranes used for the growth of carbon nanotubes

Vicente López, Carmen Morant, Francisco Márquez, Félix Zamora, Eduardo Elizalde.

Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 9, 1-5 2009

2- Studies of the dependence of the SWNTs length with the growth temperature by CVD

Vicente López, Lorena Welte, Miguel Ángel Fernández, Mirian Moreno, Julio Gomez, Pedro J. de Pablo, Félix Zamora.

Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Aceptado

3- Synthesis and characterization of azafullerenes type C_3N_4

Vicente López, Guillermo Roman Pérez, Andrés Arregui, Luis Bañares, Eva Mateo, José Angel Gago, José M. Soler, Julio Gómez-Herrero, Félix Zamora

Enviado a Advanced Materials

4- High mobility chemically derived graphene through defect healing using CVD

V. Lopez, Ravi S. Sundaram, C. Gomez-Navarro D. Olea, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, M. Burghard, K. Kern.

Enviado a Advanced Materials

-Otras colaboraciones

1- *Strain energy and lateral friction force distributions of carbon nanotubes manipulated into shapes by atomic force microscopy.*

Mark C. Strus, Roya R. LAhiji, Pablo Ares, **Vicente López**, Arvind Raman, Ron Reifengerger.

Enviado a Nano Letters

