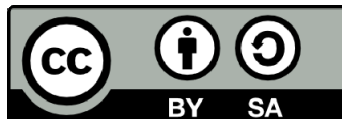




UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Nanotubos de carbono: síntesis, caracterización y aplicaciones

Jordi García Céspedes



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartitqual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartitqual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License.**



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Departament de Física Aplicada i Òptica  
C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

# Nanotubos de carbono: síntesis, caracterización y aplicaciones

Jordi García Céspedes

Memoria presentada para optar al grado de Doctor  
Barcelona, diciembre de 2008

Facultat de Física

**Programa de doctorado:** Técnicas instrumentales de la física y la ciencia de los materiales.

**Directora:** Esther Pascual Miralles

**Co-director:** Enric Bertran Serra



## PREFACIO

Esta tesis doctoral es el fruto del trabajo llevado a cabo por el autor, desde noviembre de 2002 hasta su fecha de presentación en enero de 2009, en el *Departament de Física Aplicada i Òptica* de la *Universitat de Barcelona*, concretamente en el grupo FEMAN (*Física i Enginyeria de Materials Amorfs i Nanoestructures*). Durante el transcurso de este trabajo, el autor ha participado en diversos proyectos de investigación. En particular, son de especial relevancia dos proyectos realizados con la empresa MONOCROM S. L., y otros dos en colaboración con CRIC S. A., dentro del programa europeo CRAFT. El resto han sido participaciones en proyectos financiados por convocatorias públicas de carácter autonómico y estatal.

Esta tesis doctoral representa la apertura de una nueva línea de investigación por parte del grupo FEMAN. Las bases para el inicio de este trabajo se asientan en la experiencia acumulada por el grupo en la síntesis de materiales nanoestructurados mediante técnicas de depósito químico en fase vapor (CVD<sup>1</sup>) y CVD asistido por plasma (PECVD<sup>2</sup>). Ejemplo de ello son las tesis de Albert Pinyol [Pinyol A., 2006], Carles Corbella [Carles C., 2005], o Gregorio Viera [Viera G., 2000]. Estas tesis doctorales corresponden a estudios sobre fabricación, caracterización y aplicaciones de materiales novedosos basados en silicio y carbono, básicamente.

A modo de resumen, la trayectoria del autor durante este tiempo se puede separar en tres etapas. En la primera etapa, las actividades llevadas a cabo consistieron en el aprendizaje básico sobre las técnicas instrumentales de síntesis y caracterización de nanomateriales. Aquí se preparó el sistema experimental y se obtuvieron los primeros resultados, los cuales abarcaron la síntesis de nanotubos de carbono (CNTs<sup>3</sup>) sobre sustratos de cobre y de silicio, de cara a su aplicación en la optimización de dispositivos de láser de diodos (proyectos FBG 301971 y FBG 303095). En una segunda etapa, se ahondó en la optimización del sistema experimental y del proceso de depósito, así como en la caracterización de los nanomateriales sintetizados. En paralelo, el autor se dedicó a la síntesis y caracterización de nanopartículas de silicio, en el marco del proyecto

---

<sup>1</sup> En inglés: *Chemical Vapour Deposition*.

<sup>2</sup> En inglés: *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*.

<sup>3</sup> En inglés: *Carbon Nanotubes*.



---

LASERPOM (COOP-CT-2004-513275). Durante esta etapa, se realizó una estancia de dos meses en el *Electrical Engineering Department* de la *University of Cambridge*. El objetivo de esta estancia fue el de avanzar en el aprendizaje acerca de la síntesis de CNTs mediante PECVD. Asimismo, se aprendieron otras técnicas de producción de CNTs, y se estudiaron diversos tratamientos superficiales del cobre para la obtención de depósitos densos de estas nanoestructuras sobre este tipo de sustratos. Por último, la tercera etapa se enmarca en el proyecto NANOTUBE (COOP-CT-2006-032713), que en la fecha de redacción de esta memoria se halla en su fase final de desarrollo, y en el cual el autor ha estado contratado a tiempo completo. Durante este periodo, el autor ha consolidado su conocimiento sobre el depósito de CNTs, ha participado en el diseño y construcción de un nuevo reactor PECVD y ha colaborado en la preparación de un reactor CVD térmico (inyección de ferroceno).

En el transcurso de la tesis, se han establecido colaboraciones con los siguientes grupos y centros de investigación:

- Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC)
- *Grup de Recerca de Materials (GRM) de la Universitat de Girona (Departament de Física Aplicada)*
- Departamento de Física, Universidad de Oviedo
- Instituto de Microelectrónica de Barcelona - Centro Nacional de Microelectrónica (IMB-CNM) (CSIC)
- Grupo de Sensores y Biosensores, Departamento de Química, Universitat Autònoma de Barcelona.
- *Electrical Engineering Department y Material Science and Metallurgy Department, University of Cambridge.*

A lo largo de todo este tiempo, se ha hecho difusión de los resultados obtenidos mediante la asistencia a congresos de carácter nacional e internacional, así como la redacción de diversas publicaciones.

Al final de esta memoria se pueden encontrar, distribuidos en diversos anexos, aspectos relacionados con el trabajo llevado a cabo en el grupo de investigación y con el desarrollo de esta tesis doctoral. Ello comprende explicaciones detalladas de

determinados fundamentos teóricos, esquemas de sistemas experimentales utilizados y una tabla en la que se especifican las condiciones de depósito de cada una de las muestras utilizadas para este trabajo. En el transcurso de la memoria se hace referencia a las muestras mediante un código cuya significación está explicada en el correspondiente anexo, con la idea de facilitar la lectura e informar de la procedencia y características de éstas. Además, se ha redactado un apartado con la trayectoria investigadora del autor, también localizado al final de la memoria.



# **AGRADECIMIENTOS**

Y para acabar, gracias a todos...

---

¡Es broma! No seré yo quien rompa la tradición de escribir un apartado de agradecimientos...Y bueno, pues aquí estás tú, estimado/a lector/a, al principio de mi tesis, y yo mientras escribo estas palabras me hallo justo al final, y me dispongo a pensar en todas esas personas a las que deseo darles las gracias por haber contribuido a que yo ahora esté aquí, y tú, lector/a, estés ahí...

Debería empezar dando gracias a mis padres, Diego y Trinidad, por haberme introducido en este mundo (la Tierra). Yo solito me introduje en este otro mundillo (la Física), por lo que deseo darme las gracias a mí mismo. Pero como la Física y la Tierra son muy grandes, y como hay que escoger un camino en ambas, y como hay muchas personas que me han guiado y me han acompañado por todos esos caminos, es justo que intente ampliar este agradecimiento a todas esas personas.

Volviendo de nuevo al principio, les doy las gracias de nuevo a mis padres. El amor y el cariño que me han transmitido son y serán siempre para mí un colchón (“el” colchón). Debo continuar con mis hermanos Diego, Carmen, y Manolo. Gracias por haber iluminado y allanado el camino de vuestro hermano pequeño en tantos aspectos, y gracias a Rosa y Jorge, por haber hecho crecer mi familia con personas (y personitas) tan bellas. Marta e Iván, espero daros primitos algún día, pero de momento os tendréis que conformar conmigo como lo más cercano a un niño en la familia. Gracias también a todos mis primos, primas, tías, tíos, abuelos y abuelas; a los que puedo disfrutar y a los que ya no están. Gracias por proveerme de tantos y tan buenos referentes a lo largo de mi vida.

Pasando a lo académico, gracias a Enric Bertran y Esther Pascual por haberme acogido como estudiante de doctorado, y por haberme guiado hasta aquí. Y volviendo a lo emocional, muchas gracias a Enric Betran y Esther Pascual, por haberme permitido pasar estos 6 inolvidables años aquí. Especialmente deseo transmitir mi más sincero agradecimiento a Enric, por todo su ánimo, su apoyo, su sabiduría y la fe que ha puesto en mí y en mi trabajo.

Gracias a Gregorio Viera y a Miguel Galán de MONOCROM S. L., por su constante apoyo y su paciencia, y por poner los medios para que yo empezara en esto.

Gracias también a Francisco Javier del Campo y Francesc Xavier Muñoz, del CNM de Barcelona, en especial a Fransico Javier por su entusiasmo y diligencia en las colaboraciones llevadas a cabo, y que tan buenos resultados han dado hasta ahora.

Y por supuesto, gracias a Jacobo. Reconozco que cuando empecé a ver su cara frecuentemente pensé “¡la que me ha caído encima!”, pero con el tiempo me he dado cuenta de lo importante que ha sido su aparición en mi vida y en mi tesis, y de las muchas cosas que he aprendido de, y gracias a él. Quiero también extender este agradecimiento a la empresa CRIC S. A., por habernos dado la oportunidad de participar en los diversos proyectos llevados a cabo hasta ahora.

Gracias a mis compañeros de la recién bautizada “patrulla F”: Coté, Noemí, Miguel, Oriol, Eric, Roger, Sabine, Carles y José Luis (¡FEMAN crece!). Ha sido, es, y espero que sea un placer trabajar con ellos, y es todavía un placer mayor poderme tomar una cervecita a su lado y que me rían mis chistes (que es normal que se rían, porque son buenos, no, ¡buenérrimos!). Quiero aprovechar también para agradecer muy especialmente a Miguel por haber confeccionado un servidor ftp para el grupo, y por haber aportado tanto al grupo FEMAN en general, y a mí en particular, con sus infinitos conocimientos de informática, su insaciable curiosidad y su buena disposición.

Muchas gracias también a todos aquellos miembros del Departamento de Física Aplicada y Óptica de esta casa que me han ayudado en mayor o menor medida, y sobre todo, gracias por proporcionarme tan buenos momentos, tanto en el trabajo como en nuestros encuentros gastronómico-festivos anuales, a los que espero que me permitan añadirme aun cuando ya no trabaje aquí. Además, deseo agradecer al personal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona por su ayuda en la caracterización de las muestras, y a Jordi Farjas y Pere Roure, de la Universidad de Girona por las medidas de DSC.

Neus, Carina y Chumi: gracias por hacerme desear cada día que llegara la hora de comer más por vuestra compañía que por el hambre que tenía (y ya sabéis que yo soy de buen comer). Pau, siempre he pensado que apareciste en mi vida en el momento justo y en el lugar adecuado, y fuiste tú quien me abrió las puertas de esta Facultad. Si fuera religioso, te compararía con un ángel... ahí queda eso.

---

A mis compañeras nanotuberas de Carboquímica en Zaragoza, a Esperanza, Raquel, Eva, Cristina, Isabel y Roberto: No sabéis cómo me alegro de haber decidido apuntarme a aquella escuela de verano en Junio del 2003 (Jaca). No podíamos habernos conocido en un momento mejor, y a pesar de que nuestros caminos son diferentes, siempre habrá algo que nos une, es pequeño pero muy fuerte ¿qué será, qué será...?

Gracias a todas las bellísimas personas que conocí en Cambridge durante los dos meses que pasé allí en verano de 2005. Tengo que reconocer que mi estancia, aunque corta, no pudo ser más fructífera (¿o sí? en fin, ¡ya nunca lo sabré!). Especialmente, gracias a Bill Milne, del *Electrical and Engineering Department (University of Cambridge)*, por admitirme en su grupo de investigación.

Gracias a mis compañeros de piso, Alberto, Álex y Oriol. Necesitaría un capítulo entero para ellos, pero dejémoslo en que no son conscientes de lo afortunado que me siento al haberlos conocido y poder compartir actualmente mi cotidianidad con ellos, y aunque la vida siga su curso y esto llegue a su fin algún día, ¡que nos quiten lo bailao!

Muchas gracias también a las inquilinas a tiempo parcial del hogar, Àngela (¡1<sup>er</sup> premio!), Bárbara y Carol, por enriquecer con “Campanillas” nuestro “nido de Peter Pans” (aunque Campanilla a vuestro lado es una rancia de cuidado).

Y, ¿cómo no? gracias a todos los buenos amigos que he conocido en la Facultad de Física, a todos mis amigos de “Santako”, ¡y a todos los amigos en general! Aunque parezca exagerado decirlo, yo no sería nada ni nadie sin vosotros.

Y ya para acabar, hay muchas más personas, animales y cosas a quienes no puedo dejar de darle las gracias, así que mil gracias a: Pedrito (que Dios lo tenga en su gloria), Antoñita, mi bicicleta, mis botas de montaña, Che Sudaka, internet, Google, *the Flying Spaghetti Monster*, el servidor ftp de FEMAN, Muchachada Nui, miii caaassaa, la terraza de miii caaassaa, los higos chumbos, el Singstar, Chuck Norris, Los Pirineos, Manzanita, Australia, Bar La Resistencia, el inventor del pan, las compañías aéreas de bajo coste, ISI WEB OF KNOWLEDGE, Batman y Robin, “Los Soprano”, el Renault-12 de mis padres, “El gen egoísta”, “Sho-gun”, “Momo”, *the dramatic Chipmunk*, *the Monty Paython's flying circus*, Radio Evolució (90.1 FM), mi cama, EndNote, Futurama, el lavavajillas y el Adobe<sup>®</sup> pdf writer.

# TABLA DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN .....	5
1.1	EL NACIMIENTO DE LA NANOTECNOLOGÍA .....	5
1.1.1	¿Qué es la Nanotecnología? [Ramsden J. J., 2005] .....	5
1.1.2	Orígenes de la Nanotecnología [Poole C. P. et al., 2003] [Edelstein A. S. et al., 1996].....	8
1.1.3	Física e Ingeniería de materiales en la Nanoescala.....	9
1.1.4	El interés por la Nanotecnología en el mundo.....	10
1.2	OBJETIVOS Y APLICACIONES .....	14
1.2.1	Crecimiento de CNTs sobre sustratos de Cu.....	14
1.2.2	Aplicaciones .....	15
2	NANOTUBOS DE CARBONO .....	17
2.1	¿QUÉ SON LOS NANOTUBOS DE CARBONO? .....	17
2.1.1	Definición.....	17
2.1.2	Resumen histórico .....	20
2.2	PROPIEDADES.....	24
2.2.1	Propiedades eléctricas.....	24
2.2.2	Propiedades mecánicas .....	25
2.2.3	Propiedades térmicas .....	26
2.2.4	Otras propiedades .....	27
2.3	PRINCIPALES TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN DE CNTS.....	29
2.3.1	Descarga eléctrica en arco .....	29
2.3.2	Vaporización por láser.....	30
2.3.3	Depósito químico en fase vapor (CVD) .....	32
2.3.3.1	Mecanismo de crecimiento de CNTs mediante CVD.....	33
2.3.3.2	Desactivación del catalizador y parada del crecimiento .....	35
2.3.3.3	Materiales catalizadores .....	36
2.3.3.4	Materiales precursores.....	36
2.3.3.5	Obtención de CNTs a baja temperatura.....	38
2.3.3.6	Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) .....	38
2.4	IMPACTO DE LOS CNTS EN LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA ACTUALES: APLICACIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO.....	43
2.4.1	Dispositivos de emisión de campo.....	43
2.4.2	Composites para aplicaciones mecánicas .....	45
2.4.3	CNTs y nanoelectrónica .....	47
2.4.4	Energías renovables.....	49
2.4.5	Sensores basados en CNTs.....	50
2.4.6	Miscelánea.....	51



2.4.7	Consideraciones sobre la toxicidad de los CNTs.....	51
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	55
3.1	EL REACTOR DE PECVD.....	55
3.1.1	La cámara de vacío, gestión de gases y parte eléctrica.....	55
3.1.2	Accesorio para la producción de CNTs.....	57
3.1.2.1	Brazo portamuestras.....	59
3.1.2.2	Calefacción.....	60
3.1.2.3	Cabezal de pulverización catódica.....	63
3.1.3	Control de la temperatura.....	65
3.1.4	Fuentes de potencia para la producción de plasmas fríos.....	67
3.1.5	Proceso de depósito de CNTs.....	70
3.1.6	Propuesta de diseño de un reactor PECVD secuencial.....	71
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS.....	73
3.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	74
3.2.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	77
3.2.2.1	TEM de alta resolución (HRTEM).....	80
3.2.2.2	Difracción de electrones en área local (SAED).....	81
3.2.2.3	Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS).....	85
3.2.2.4	Preparación de muestras para TEM.....	87
3.2.3	Espectroscopia Raman.....	88
3.2.3.1	Modos de vibración en el carbono.....	90
3.2.3.2	Modos de vibración en SWCNTs.....	90
3.2.3.3	Modos de vibración en MWCNTs.....	92
3.2.4	Espectroscopia de electrones Auger (AES).....	93
3.2.5	Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).....	94
3.2.6	Espectroscopia de emisión óptica (OES).....	98
3.2.7	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	100
3.2.8	Difracción de rayos X.....	103
4	CNTS OBTENIDOS POR CVD Y PECVD.....	105
4.1	INFLUENCIA DEL SUSTRATO.....	105
4.1.1	Difusión del material catalizador activada por temperatura.....	107
4.1.2	Barrera de difusión de SiO <sub>x</sub> .....	108
4.1.3	Barreras de difusión en muestras obtenidas por CVD de inyección de ferroceno.....	111
4.1.4	Barrera de difusión de TiN para VACNTs crecidos mediante PECVD.....	119
4.2	INFLUENCIA DEL MATERIAL CATALIZADOR.....	132
4.2.1	Formación de nanoislas a partir de capas continuas de material catalizador.....	132
4.2.2	Estudio del material catalizador tras el depósito de CNTs.....	139
4.3	CRECIMIENTO ALINEADO Y LOCALIZADO DE CNTS.....	146

4.3.1	Crecimiento de CNTs mediante PECVD: mecanismo de alineamiento .....	146
4.3.2	Creación de matrices de VACNTs individuales mediante el uso de litografía de haz de electrones .....	152
4.4	INFLUENCIA DEL TIPO DE FUENTE DE POTENCIA: RF VS. DC–PULSADA .....	159
4.4.1	Identificación de especies precursoras en plasmas de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> y NH <sub>3</sub> : comparativa entre fuentes de RF y DC–pulsada .....	160
4.4.2	Crecimiento de CNTs mediante RF–PECVD y DC–pulsada–PECVD.....	162
4.5	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA .....	166
4.6	TERMOESTABILIDAD DE LOS CNTS.....	172
4.6.1	Estudio de los procesos de oxidación de CNTs mediante DSC.....	172
4.6.2	Caracterización del material oxidado mediante TEM.....	175
4.7	CRECIMIENTO DE CNTS MEDIANTE CVD DE INYECCIÓN DE FERROCENO .....	179
5	APLICACIONES.....	187
5.1	CNTs EN LÁSERES DE DIODO DE ALTA POTENCIA (LDAPs) .....	187
5.1.1	Características y problemática de los láseres montados en MONOCROM S.L. ....	187
5.1.2	Soluciones propuestas para la mejora de los LDAPs. Objetivos del proyecto.....	189
5.1.3	Control de los componentes y caracterización del haz láser.....	190
5.1.3.1	Fresado y dorado de los electrodos .....	190
5.1.3.2	Montaje .....	192
5.1.3.3	Caracterización del haz láser.....	193
5.1.4	Resultados de los montajes con CNTs y comparación con sistemas normales .....	195
5.2	MICROELECTRODOS BASADOS EN VACNTs PARA ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO.....	199
5.2.1	El uso de los microelectrodos en el análisis electroquímico.....	199
5.2.2	Matrices de microelectrodos.....	202
5.2.3	Matrices de microelectrodos fabricados en el CNM.....	203
5.2.4	Optimización de matrices de microelectrodos mediante el uso de VACNTs.....	204
6	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	215
7	ANEXOS .....	219
7.1	ANEXO I. DIFUSIÓN EN SÓLIDOS .....	219
7.2	ANEXO II. SISTEMA DE VACÍO Y GESTIÓN DE GASES (ESQUEMA).....	223
7.3	ANEXO III. PROCESO DE VALIDACIÓN DE UN LDAP .....	225
7.4	ANEXO IV. LISTADO DE MUESTRAS Y CONDICIONES DE DEPÓSITO.....	226
7.5	ANEXO V. LISTADO DE ACRÓNIMOS .....	231
	REFERENCIAS .....	233
	TRAYECTORIA INVESTIGADORA DEL AUTOR.....	247
	RESUMEN EN INGLÉS (SUMMARY IN ENGLISH).....	259

---

OVERVIEW .....	259
MAIN RESULTS AND PROSPECTS .....	260

---

# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 El nacimiento de la Nanotecnología

### 1.1.1 ¿Qué es la Nanotecnología? [Ramsden J. J., 2005]

Los términos “Nanociencia y Nanotecnología” se aplican al conjunto de campos de investigación que se ocupan de estudiar y explotar, respectivamente, la fenomenología asociada a los sistemas y estructuras en la Nanoescala, lo que se entiende comúnmente por dimensiones inferiores a 100 nm. Esta área emergente de la Ciencia y la Tecnología se genera a partir de disciplinas como Física, Medicina, Biología, Química o Farmacia, así como Ingeniería y Arquitectura, con un carácter marcadamente interdisciplinar, que le confiere una entidad propia. El término Nanotecnología fue empleado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi en su conferencia “*On the basic concept of Nanotechnology*” (*Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*), donde hablaba acerca de cómo el ser humano había ido mejorando, a lo largo de la historia, la precisión en los procesos de fabricación.

Por otra parte, estrictamente, la Nanociencia y la Nanotecnología son el paso natural después de la era “micro”, en el camino hacia el control de lo más íntimo de la materia, y cuyo comienzo se podría situar a principios del siglo XX con el nacimiento y desarrollo de la Física Cuántica. Así pues, la “era nanotecnológica” en la cual nos hallamos actualmente es fruto, principalmente, de la evolución de las técnicas de síntesis, caracterización y manipulación de la materia, que han llevado a poder trabajar a escala casi atómica.

Los retos que planteaba Richard Feynman, en su famosa conferencia “*There is plenty of room at the bottom. An Invitation to enter a new field of Physics*” (*California Institute of Technology*, diciembre de 1959), hoy día han sido prácticamente superados. La posibilidad de escribir los 24 tomos de la Enciclopedia Británica en el espacio equivalente a la cabeza de un alfiler –algo que pudo parecer extravagante en los años 60– es abarcable en el presente mediante técnicas como la litografía de haz de

electrones (EBL<sup>4</sup>), e incluso superable mediante el microscopio de rastreo por efecto túnel (STM<sup>5</sup>). Más revelador aún es el hecho de que la densidad de información de soportes recientes como un disco duro o una memoria “flash”, alcanza ya los 10 Gb/cm<sup>2</sup>. Por otra parte, los avances en biología celular han permitido la secuenciación del código genético de numerosas especies de seres vivos, entre ellas la humana (2003). Como bien observó Feynman, la relevancia de la Nanociencia y la Nanotecnología –términos que, por otra parte, nunca utilizó– no era tanto por su posibilidad de aportar nuevos conceptos físicos (tales como los que aportó la Mecánica Cuántica), como por la posibilidad de estudiar el comportamiento de multitud de nuevos y complejos sistemas y materiales en la Nanoescala.

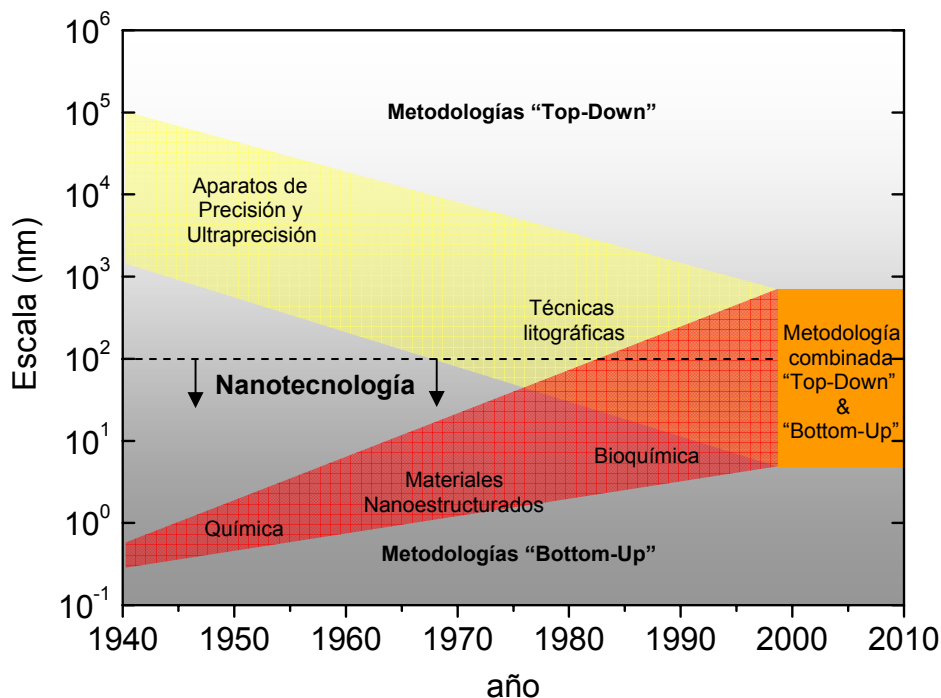


Figura 1.1-1. Convergencia entre técnicas “top-down” y “bottom-up” [Whatmore R. W., 2005].

La Nanotecnología puede dividirse en dos grandes bloques: fabricación y metrología (figura 1.1-1). En fabricación, se diferencia entre las técnicas “top-down” y las técnicas “bottom-up”. Las técnicas “top-down” hacen referencia a todos aquellos procesos en los que se hace uso de herramientas para la síntesis de estructuras miniaturizadas. Un ejemplo de ello es la fotolitografía de UV y, con mayor resolución aún, la litografía de

<sup>4</sup> En inglés: *Electron Beam Lithography*.

<sup>5</sup> En inglés: *Scanning Tunneling Microscopy/Microscope*.

haz de electrones. Las técnicas de este tipo tienen un alto coste económico, que aumenta a medida que disminuye el tamaño del motivo o patrón que se desea realizar. Normalmente sólo es económicamente viable en grandes producciones.

Las técnicas “*bottom-up*” consisten en establecer unas condiciones iniciales en un sistema al que se le deja evolucionar hacia la configuración energéticamente más estable. Un ejemplo ilustrativo de este tipo de procesos podría ser la simple mezcla de dos compuestos químicos, los cuales forman un nuevo compuesto espontáneamente al entrar en contacto. No obstante, en Nanotecnología se resalta el concepto de “auto-ensamblaje”. En este sentido, el mejor ejemplo podría ser la molécula de ADN, la cual es un objeto nanométrico con la sorprendente capacidad de hacer réplicas de sí misma bajo las condiciones adecuadas. Es obvio que la consecución de un nivel tan alto de complejidad en nanofabricación queda todavía muy lejos, pero sin duda alguna, resulta un campo enormemente atractivo, dado que los procesos de auto-ensamblaje, aunque a más bajo nivel, implican por definición una considerable reducción en los costes de producción.

En lo que concierne a metrología, existe multitud de herramientas de manipulación y caracterización a escala nanométrica, lo cual es esencial para el desarrollo de cualquier experimento en Nanotecnología. Entre las principales técnicas ya establecidas, se pueden destacar la microscopía electrónica, tanto de rastreo como de transmisión (SEM<sup>6</sup> y TEM<sup>7</sup>) y sus variantes analíticas, como la espectroscopia de electrones Auger (AES<sup>8</sup>) la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS<sup>9</sup>), o el microscopio de fuerzas atómicas (AFM<sup>10</sup>), versátil por sus usos diversos como la medición de contraste topográfico y la posibilidad de manipulación a escala atómica.

---

<sup>6</sup> En inglés: *Scanning Electron Microscopy/Microscope*.

<sup>7</sup> En inglés: *Transmission Electron Microscope /Microscopy*.

<sup>8</sup> En inglés: *Auger Electron Spectroscopy/Spectroscopy*.

<sup>9</sup> En inglés: *Electron Energy Loss Spectroscopy/Spectroscopy*.

<sup>10</sup> En inglés: *Atomic Force Microscopy/Microscope*.

### **1.1.2 Orígenes de la Nanotecnología [Poole C. P. et al., 2003] [Edelstein A. S. et al., 1996]**

No está claro cuándo los seres humanos empezaron a utilizar materiales nanoestructurados, ya que se pueden encontrar diversos casos en la historia en los que éstos formaban parte del uso cotidiano de las personas. Por ejemplo, el cristal que se fabricaba en la Roma del siglo IV a. C. contenía metales de dimensiones nanométricas. Por otra parte, la gran variedad de colores que presentan los ventanales de las catedrales medievales se deben a la presencia de nanopartículas metálicas en el cristal. Hasta las legendarias espadas de Damasco, famosas por su acero de dureza y flexibilidad extremas, y cuya receta de fabricación se perdió a finales del siglo XVIII, podrían deber sus cualidades a su carácter nanoestructurado, ya que en su composición se encuentran CNTs encapsulando nanohilos de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) [Reibold M. et al., 2006]. Más reciente es el uso de emulsiones de nanopartículas de plata como material fotosensible, en los siglos XVIII y XIX, en lo que sería el nacimiento de la fotografía.

Si se desea encontrar un antecedente en el que el ser humano se muestra consciente de las propiedades de los materiales nanoestructurados como causa de un fenómeno, hay que citar el artículo de Michael Faraday publicado en *Phylosophical transactions of the Royal Society*, en 1857. En este artículo, Faraday intentaba explicar cómo las partículas metálicas de tamaño nanométrico influían en el color de las ventanas de las iglesias [Faraday M., 1857], aunque no fue hasta 1908, cuando Gustav Mie, en un artículo publicado en los *Annalen der Physik*, explicó la dependencia del color de las vidrieras en función del tipo de metal y del tamaño de partícula [Mie G., 1908].

También en el siglo XIX se empezaron a producir láminas delgadas mediante la evaporación y la descarga en arco de varias decenas o cientos de nanómetros con aplicaciones tales como la protección ante la corrosión o para producir espejos, pero más relevante es hacer referencia al trabajo de Irving Langmuir y Katharine B. Blodgett, que en 1930 desarrollaron el método que lleva sus nombres (Langmuir-Blodgett) para el depósito de monocapas de moléculas orgánicas, es decir, láminas cuyo espesor no supera el de una molécula [Langmuir I. et al., 1930]. Posteriormente, con el desarrollo de los sistemas de vacío, las técnicas de depósito como la epitaxia de haces moleculares

(MBE<sup>11</sup>) o la pulverización catódica se han mostrado como los métodos preferidos para el depósito de capas ultradelgadas (< 1 nm) de casi cualquier material, sobre todo desde la segunda mitad del siglo XX. Hacia 1960, ya se había utilizado el TEM para visualizar nanopartículas metálicas, las cuales se producían en reactores de evaporación por arco y de plasma. En los años 70 se empezaron a producir partículas para su uso en cintas magnéticas, y en los años 80 se iniciaron estudios en agregados de menos de 100 átomos. También a principios de los años 80 se desarrollaron el STM y el AFM –quizás las dos herramientas más destacadas en Nanotecnología–, además del microscopio óptico de barrido de campo cercano (NSOM<sup>12</sup>).

En 1985, una investigación encabezada por Richard Smalley, Robert Curl y Harry Kroto encontró evidencias de la existencia de una molécula inusualmente estable y formada por 60 átomos de carbono, la C<sub>60</sub>, más conocida hoy en día por el nombre de “fulereno” [Kroto H. W. et al., 1985]. Este descubrimiento les valió el premio Nobel de química en 1996. En 1991, Iijima observó filamentos grafiticos de pared múltiple con estructura tubular [Iijima S. 1991], lo cual se considera como otro de los hechos más relevantes en la historia de los nanomateriales, aunque en verdad estas estructuras ya habían sido observadas con anterioridad en los años setenta [Oberlin M. et al., 1976] pero con diámetros por encima de los 50 nm. El hecho realmente diferencial respecto a estas nanoestructuras, es la observación inequívoca de CNTs de pared simple (SWCNTs<sup>13</sup>) en 1993, de manera casi simultánea por los equipos dirigidos por Iijima [Iijima S. et al., 1993] y Bethune [Bethune D. S. et al., 1993]. Las extraordinarias propiedades de estas estructuras –que serán descritas más adelante en § 2.1– le han valido un lugar destacado dentro del mundo de la Nanociencia y la Nanotecnología.

### 1.1.3 Física e Ingeniería de materiales en la Nanoescala

En la Nanoescala, la gravedad pierde su importancia como interacción frente a otras fuerzas como las de Van der Waals, la electrostática o la tensión superficial. Diversas propiedades presentan variaciones al reducir el tamaño del material. Por ejemplo, el

<sup>11</sup> En inglés: *Molecular Beam Epitaxy*.

<sup>12</sup> En inglés: *Near-Field Scanning Optical Microscopy/Microscope*.

<sup>13</sup> En inglés: *Single-Walled Carbon Nanotubes*.



punto de fusión se sitúa a temperaturas menores con respecto al material macroscópico [Buffet Ph., 1976]; el valor del *gap* (banda prohibida) de un material semiconductor en forma de nanopartícula puede ser ajustado mediante el control de su diámetro [Murray C. B. et al., 1993]; y los materiales ferro y paramagnéticos pueden presentar un comportamiento superparamagnético por debajo de cierto umbral de pocos nanómetros [Krishnan K. M. et al., 2006]. Otro fenómeno de gran interés es el de la magnetorresistencia gigante (GMR<sup>14</sup>), que aparece en sistemas formados por capas alternadas de materiales ferromagnéticos y no ferromagnéticos de pocos nm de espesor, y que consiste en un aumento de la resistencia eléctrica en un orden de magnitud o más, al aplicar un campo magnético mientras circula una corriente por el sistema multicapa en cuestión. [Baibich M. N. et al., 1998]. Este efecto se utiliza hoy en día en los discos duros de los ordenadores.

En cuanto al comportamiento químico, la elevada relación superficie/volumen de las nanopartículas hace que éstas sean especialmente reactivas e interesantes en procesos catalíticos [Whatmore R. W., 2005]. Según se reduce una, dos o las tres dimensiones de un cuerpo a escala nanométrica, podemos obtener comportamientos eléctricos, en lo que se refiere a su densidad de estados, casi equivalentes a sistemas bidimensionales, unidimensionales (hilos cuánticos), o 0-dimensionales (puntos cuánticos) [Moriarty P., 2001], lo cual se traduce en propiedades ópticas (en relación a absorción y emisión) que varían con el tamaño de la nanoestructura.

#### **1.1.4 El interés por la Nanotecnología en el mundo**

Si nos preguntamos en qué momento la Nanotecnología empezó a ser un campo de investigación con entidad propia, podríamos remitirnos a 1986, cuando en el Reino Unido, el *National Physical Laboratory* y el *Department of Trade and Industry* establecieron la *National Initiative on Nanotechnology (NION)* para potenciar la Ciencia y la Ingeniería en la Nanoescala. Posteriormente, aparecieron las primeras iniciativas ambiciosas financiadas desde los gobiernos para potenciar la actividad en este campo, como es el caso de Japón, que en 1992 inició el *Research and Development of Ultimate*

---

<sup>14</sup> En inglés: *Giant Magnetoresistance*.

*Manipulation of Atoms and Molecules*: un plan dotado con un presupuesto de 25.000 millones de yenes (~€ 150 millones actuales) para 10 años, lo cual comprendió la construcción del *Joint Research Centre for Atom Technology (JRCAT)*. En 2007, el presupuesto dedicado sólo a los nanomateriales era de 78.600 millones de yenes (~€ 480 millones al cambio actual). Por su parte, en Estados Unidos, la inversión en Nanotecnología adquirió un carácter federal en el 2000 a través de la *National Nanotechnology Initiative*, con un presupuesto de \$ 500 millones para 2001, que en 2007 ya rondó los \$ 1.350 millones, y que prevé llegar cerca de los \$ 1450 millones en 2008 (~€ 1025 millones al cambio actual). Respecto a la Unión Europea, se estableció un plan concreto en cuanto a estrategias y objetivos para el periodo 2005 – 2009, aunque ya en el *6th European Framework Programme (2002 – 2006)*, se creó una sección llamada *Nanotechnologies and Nanosciences, knowledge-based multifunctional materials and new production processes and devices*, con un presupuesto de unos € 1.400 millones (€ 280 millones anuales de media), lo cual representaba casi el 10 % del presupuesto. Actualmente, en el *7th Framework Programme (2007 – 2013)*, el apartado *Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and New Production Technologies* goza de un presupuesto de € 3.500 millones (€ 500 millones anuales de media) aproximadamente, y se mantiene alrededor del 10 % del presupuesto total.

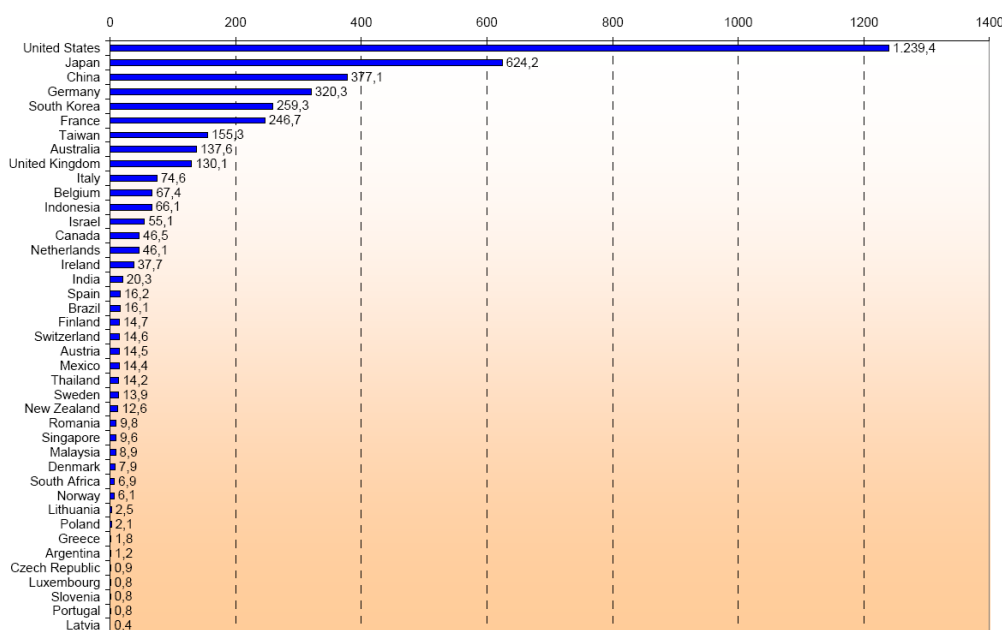


Figura 1.1-2. Presupuesto total por país en investigación y desarrollo en el campo de las nanotecnologías en 2004, en millones de euros (cambio de moneda 2004). Fuente: Comisión europea.

La inversión global en el campo de la Nanociencia y la Nanotecnología se estimaba en 2004 alrededor de los € 8.000 millones, de los cuales un 37 % se gastaron en EE.UU., un 28 % en Japón y un 24 % en Europa. Por otro lado, la inversión del sector público, per cápita, fue mayor en Japón, con € 6, seguido de EE.UU. con € 4,5, y Europa con € 3. Estas diferencias se acrecientan si se compara con la inversión del sector privado, que en Japón asciende a más de € 12, a casi € 6 en EE.UU., y se reduce a € 1,5 en Europa. En la (figura 1.1-2) se pueden comparar las inversiones totales por países en 2004. En la (figura 1.1-3) se pueden comparar las diferentes inversiones per cápita y por países.

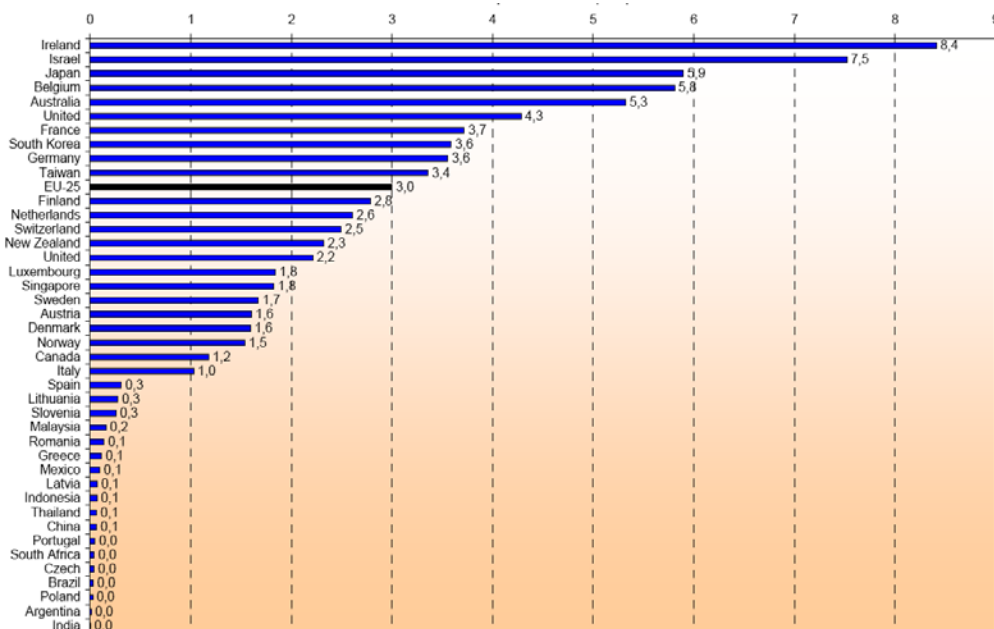


Figura 1.1-3. Presupuesto total per cápita por país en investigación y desarrollo en el campo de las nanotecnologías en 2004, en millones de euros (cambio de moneda 2004). Fuente: Comisión europea.

De acuerdo con las predicciones de la *U.S. National Foundation*, se estima que el mercado global de las nanotecnologías alcanzará 1 \$ billón ( $10^{12}$ ) dentro de los próximos 10 o 15 años [Roco C. and Bainbridge W. S., 2001].

A nivel nacional, en España se puede destacar la creación de la red NANOSPAIN<sup>15</sup>, como la entidad más importante de estimulación y difusión de la nanotecnología en nuestro país, con 232 miembros y más de 1200 investigadores adscritos.

<sup>15</sup> <http://www.nanospain.org>

Por último, con carácter local, el *Institut de Nanociència i Nanotecnologia* de la *Universitat de Barcelona (IN<sup>2</sup>UB)* se presentó públicamente el 14 de diciembre de 2006 en las Facultades de Física y Química de la *Universitat de Barcelona*.

El nuevo Instituto concentra un gran número de investigadores del área de la Nanotecnología de diversos Departamentos de las Facultades de Física, Química, Farmacia, Biología y Medicina y del Parque Científico de Barcelona. Con voluntad integradora, el nuevo Instituto proporciona cohesión a los grupos y las infraestructuras de investigación en Nanociencia y Nanotecnología, y los dota de la organización y visibilidad exterior adecuadas. Así mismo, permite mejorar la colaboración con los grupos de otras universidades y, especialmente, con el *Institut Català de Nanotecnologia*. Además, facilita la relación con el sector industrial interesado en aplicaciones de las nanotecnologías y contribuye a construir un proyecto global que ayude a vertebrar todo el potencial de la investigación nanotecnológica de Cataluña.

## 1.2 Objetivos y aplicaciones

### 1.2.1 Crecimiento de CNTs sobre sustratos de Cu

Los CNTs presentan propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas singulares que han suscitado un interés considerable en las dos últimas décadas por sus posibles aplicaciones en Ciencia e Ingeniería de Materiales (§ 2.1). Entre estas aplicaciones destaca la integración de CNTs en dispositivos electrónicos, como elementos activos en transistores [Seidel R. et al., 2004], o como nanocables eléctricos [Kreupl F. et al. 2002]. Actualmente, la actividad de investigación se centra en la capacidad de manipulación y crecimiento localizado de CNTs con características específicas. Una de las dificultades de este proceso se halla en la síntesis de CNTs sobre superficies metálicas. En el presente trabajo se ha abordado esta problemática, en concreto, el crecimiento de CNTs verticalmente alineados (VACNTs<sup>16</sup>) sobre cobre mediante PECVD. El punto clave es el fenómeno de interdifusión entre el sustrato metálico y el material catalizador del crecimiento (Fe, Ni o Co), el cual está activado por las elevadas temperaturas (~ 700 °C) del proceso de depósito de CNTs. La difusión del catalizador en el sustrato puede limitar o hasta impedir el crecimiento de los CNTs, por lo que es conveniente depositar una capa delgada como barrera de difusión entre el sustrato y el catalizador.

En esta tesis doctoral se ha realizado un análisis fundamental del material sintetizado, del sustrato y del material catalizador, de cara a establecer el tipo y el grado de interacción entre ellos durante el proceso de crecimiento. Esto ha ayudado a entender mejor el mecanismo de síntesis de los CNTs de acuerdo con las particularidades del sistema experimental. Por otra parte, se ha puesto especial atención en el uso de barreras de difusión de baja resistividad eléctrica, puesto que la resistencia de contacto entre los CNTs y el sustrato limita la capacidad de transporte eléctrico de estas nanoestructuras [Graham A. P. et al., 2004]. Entre las posibles técnicas de preparación del recubrimiento catalizador, se ha optado por la de pulverización catódica asistida con magnetrón, debido a su compatibilidad con la técnica de depósito de los CNTs mediante PECVD.

---

<sup>16</sup> En inglés: *Vertically Aligned Carbon Nanotubes*.

### **1.2.2 Aplicaciones**

Se han utilizado VACNTs en dos aplicaciones distintas. Por un lado, se han realizado depósitos densos de este material sobre los electrodos de cobre que forman parte de un dispositivo láser de diodos. La intención es mejorar el contacto eléctrico y térmico entre los electrodos y los diodos que hacen de elemento activo del láser. Por otra parte, se han depositado VACNTs sobre microelectrodos de Ir, Pt y Au utilizados para el análisis electroquímico. En este caso, se prevé un incremento en el ritmo de transferencia electrónica entre las nanoestructuras y el electrolito, dada la elevada superficie específica de los VACNTs, su buena conductividad eléctrica y la disposición inclinada de sus planos grafiticos (estructura tipo “bambú”). Esta morfología se caracteriza por presentar una elevada porción de planos con sus bordes expuestos al medio líquido.



---

## 2 NANOTUBOS DE CARBONO

---

### 2.1 ¿Qué son los nanotubos de carbono?

#### 2.1.1 Definición

Se puede imaginar fácilmente un nanotubo de carbono (CNT) como una lámina de carbono tipo grafito (grafeno) enrollada alrededor de un eje para formar una geometría cilíndrica. Sus dimensiones son típicamente desde  $\sim 1$  a 100 nm de diámetro y de hasta varios milímetros de longitud (aunque no hay un límite superior teórico, ni para el diámetro, ni para la longitud), lo que le confiere un carácter casi unidimensional. La estructura de un CNT se puede especificar mediante su vector quiral:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ son enteros, siendo } 0 \leq |m| \leq n) \quad (2.1.a)$$

Donde  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  son los vectores unitarios del espacio real de la red hexagonal que se muestra en la figura 2.1-1.

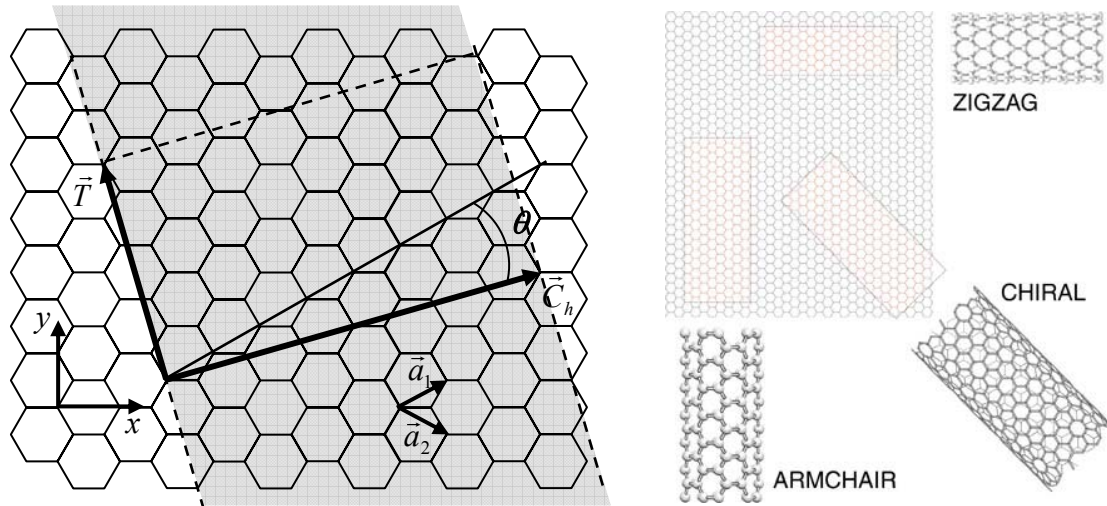


Figura 2.1-1. Clasificación de los distintos tipos de CNTs según su quiralidad.  $\vec{T}$  es el vector paralelo al eje natural del tubo, y por lo tanto, perpendicular a  $\vec{C}_h$ .



Así pues, el diámetro  $d$  del CNT y su ángulo quiral  $\theta$  se pueden expresar en función de los índices  $n$  y  $m$  de la siguiente manera:

$$d = \frac{a_{c-c} \sqrt{3(m^2 + mn + n^2)}}{\pi} \quad (2.1.b)$$

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (2.1.c)$$

donde  $a_{c-c}$  representa la distancia entre átomos de carbono en el plano basal del grafito, y cuyo valor es de 1,42 Å.

Según su vector quiral, los CNTs se clasifican en:

Nanotubos “aquirales” tipo:

“butaca”:  $n = m \quad \longrightarrow \quad \vec{C}_h = (n,n) \quad (\text{metálicos})$

“zig zag”:  $m = 0 \quad \longrightarrow \quad \vec{C}_h = (n,0) \quad (\text{semiconductores})$

- Nanotubos “quirales”:  $n \neq m \quad (n,m \neq 0) \quad \longrightarrow \quad \vec{C}_h = (n,m)$

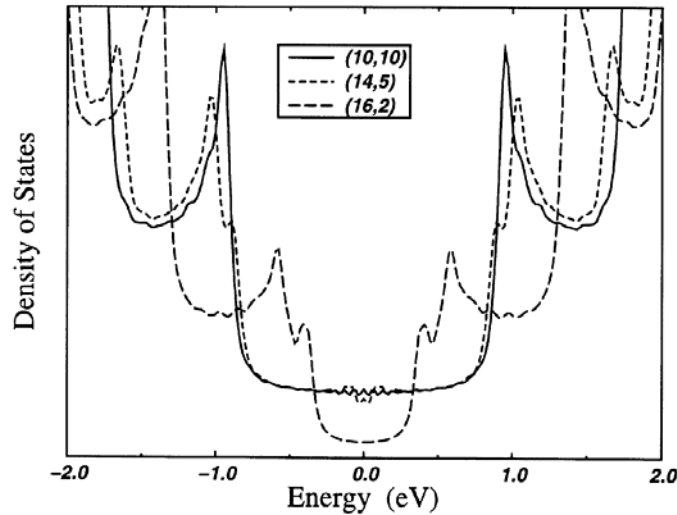


Figura 2.1-2. Densidad de estados calculada para un SWCNT (10,10) (metálico), un SWCNT (14,5) (metálico) y un SWCNT (16,2) (semiconductor). El nivel de Fermi está posicionado a energía igual a cero [Charlier J. C. et al., 1998]. Las singularidades de Van Hove dan cuenta de la estructura 1-D de los CNTs.

La densidad de estados electrónicos de un CNT se caracteriza por una serie de picos simétricos respecto al nivel de Fermi, llamados singularidades de *Van Hove* (en honor al físico belga Léon Van Hove) (figura 2.1-2). La posición de estas singularidades, así como la existencia o no de un *gap* de energía con una baja densidad de estados entre las bandas de valencia y conducción dependen de la geometría del CNT, o lo que es lo mismo, su quiralidad. Como resultado, puede demostrarse que los CNTs tipo “butaca” y los “quirales” con  $n - m = 3k$  ( $k \in \mathbb{N}$ ) presentan comportamiento metálico, mientras que el resto se comportan como semiconductores de *gap* variable [Saito R. et al., 1998] (figura 2.1-3).

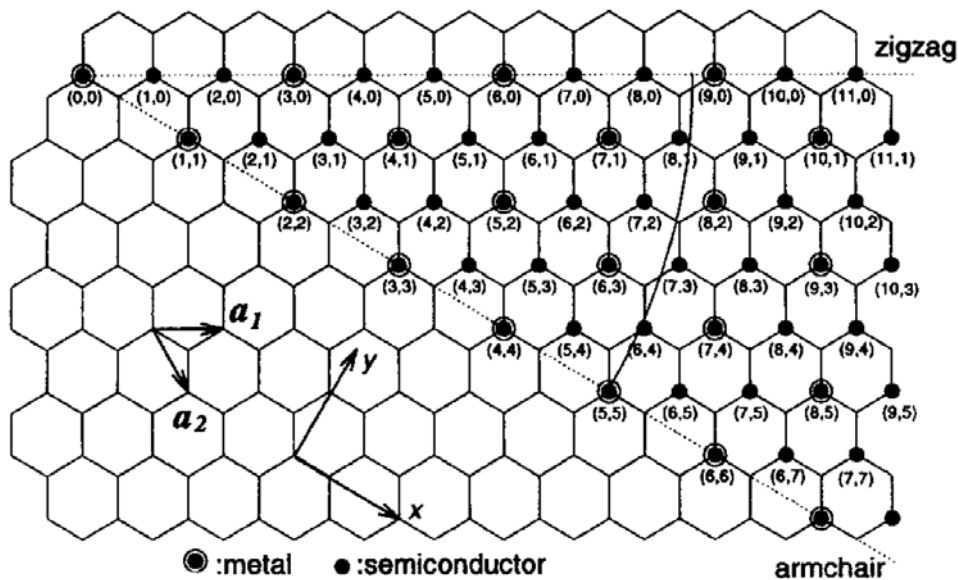


Figura 2.1-3. Distribución de los distintos vectores quirales  $(n,m)$  y el correspondiente carácter conductor o semiconductor del CNT asociado [Saito R. et al., 1998].

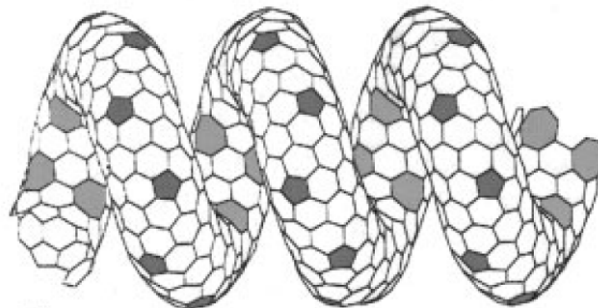


Figura 2.1-4. Representación de un CNT helicoidal, donde la presencia de heptágonos y pentágonos define la estructura curvada del CNT [Terrones M. 2004].

Esta condición hace que estadísticamente, en un proceso de síntesis donde la quiralidad de los CNTs en crecimiento es aleatoria, 1/3 de los CNTs producidos serían conductores. Por otra parte, podemos encontrar CNTs de pared simple (SWCNTs) o de pared múltiple (MWCNTs<sup>17</sup>). Asimismo, estos pueden ser rizados, alineados o helicoidales. La curvatura en el CNT es causada por la inclusión de heptágonos y pentágonos en su estructura, los cuales producen una curvatura cóncava o en “ensilladura” y convexa respectivamente (figura 2.1-4).

### 2.1.2 Resumen histórico

Se puede establecer dos puntos de partida a la hora de hablar de los precedentes de los CNTs, dependiendo de la vertiente tecnológica o la fundamental. Desde un punto de vista tecnológico, los predecesores de los CNTs son las fibras de carbono. Sus orígenes se remontan a finales del siglo XIX, cuando Edison vio que podía utilizar como filamentos para sus experimentos de incandescencia unas fibras de carbono obtenidas a partir de un polímero natural (rayón). Muy utilizadas actualmente por sus excelentes propiedades mecánicas, las fibras de carbono modernas comenzaron a ser sintetizadas a principios de los años sesenta, con motivo del desarrollo de la industria aeroespacial, ya que se necesitaban nuevos materiales más ligeros, más fuertes, de gran resistencia al “*shock*” térmico y de bajo coeficiente de expansión térmica. El grafito reunía todas las propiedades térmicas deseadas, pero no las mecánicas. A pesar de que el valor del módulo de Young en la dirección paralela a los planos basales del grafito es de los más altos que se conocen (1060 GPa), no ocurre igual para la dirección perpendicular (37 GPa). Las investigaciones llevadas a cabo dieron como resultado las primeras fibras comerciales con un módulo de Young de 500 GPa. El método utilizado consistía en carbonizar un precursor polimérico a alta temperatura (> 2000 °C), a la vez que se sometía a una tracción que lo deformaba plásticamente. Este proceso favorecía el paso de un material carbonáceo isotrópico a un material grafitico, cuyo alineamiento de los planos basales paralelos al eje de la fibra le confería unas excelentes propiedades mecánicas. En la actualidad, el polímero más utilizado para la síntesis de fibras de carbono comerciales es el poliacrilonitrilo (PAN), por su reducido coste y simplicidad

---

<sup>17</sup> En inglés: *Multi-Walled Carbon Nanotubes*.

en el proceso de fabricación de las fibras [Fitzer E. et al., 1998]. Sin embargo, la fibra de carbono sigue siendo un material puntero poco accesible económicamente –en comparación con materiales convencionales como el acero o el aluminio– aunque difícilmente superable en sus características, lo cual le asegura un puesto en el mercado para aplicaciones donde los costes no son el factor limitante, como son principalmente el deporte de élite, la industria militar, y la industria aeroespacial.

Desde un punto de vista fundamental, los CNTs son estructuras íntimamente relacionadas con los fulerenos (aunque se consideran alótopos diferentes). Estas estructuras consisten en 60 átomos de carbono enlazados con hibridación  $sp^2$  dispuestos de igual manera que los vértices de un icosaedro truncado, o lo que es lo mismo, de un balón de fútbol, con doce pentágonos y 20 hexágonos (figura 2.1-5).

Los fulerenos deben su nombre al arquitecto, diseñador e inventor Buckminster Fuller, cuyas construcciones más famosas se basaban en los “domos geodésicos”, unas cúpulas esféricas construidas a base de triángulos cuyos vértices coinciden con una superficie esférica, y que está pensada sobre la base del icosaedro truncado. Las primeras evidencias experimentales de esta molécula tan singular fueron publicadas por Kroto y sus colaboradores en 1985 [Kroto H. W. et al., 1985], cuando investigaban sobre los mecanismos mediante los cuales se crean largas cadenas de carbono en el medio interestelar y en las capas externas de las estrellas.

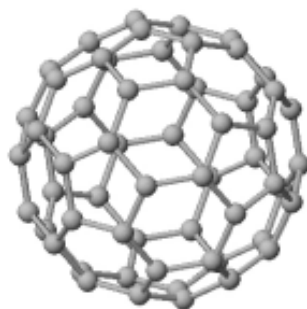


Figura 2.1-5. La molécula  $C_{60}$  o “fulereno”, llamada así en honor al arquitecto Buckminster Fuller.

La historia de los CNTs, contrariamente a una idea muy extendida, no empezó con el trabajo de Sumio Iijima en los laboratorios de la corporación NEC, ni con su ya famoso artículo [Iijima S., 1991], en el cual se muestran MWCNTs producidos mediante descarga en arco entre dos electrodos de grafito. Un editorial de la revista *Carbon*

[Monthieux M. et al., 2006], hace un breve repaso a la historia de los filamentos de carbono, haciendo hincapié en los primeros trabajos en los que se aportan pruebas de la síntesis de filamentos huecos de carbono mediante la descomposición térmica de un hidrocarburo en presencia de un catalizador metálico. Concretamente, cita el artículo [Radushkevich L. V. et al., 1952], como el primero en el que se muestran imágenes obtenidas mediante TEM de filamentos de carbono nanométricos con estructura tubular. En los años setenta, con la mejora de la resolución de los microscopios electrónicos, se obtuvieron imágenes de fibras de carbono formadas por paredes sucesivas de carbono grafitico [Baker R. T. K. et al., 1973; Oberlin et al., 1976]. Curiosamente, en el artículo [Oberlin et al., 1976], se muestra lo que podría ser la primera imagen de un SWCNT. Si bien los autores del editorial dudan de su validez como prueba (dado el inusual diámetro del tubo, de  $\sim 4$  nm, y la calidad de la imagen), en una mayor ampliación expuesta en un artículo de M. Terrones [Terrones M., 2004] (figura 2.1-6) se hace difícil negar su naturaleza SWCNT. De este modo, tampoco se debería atribuir el descubrimiento de los SWCNTs a los trabajos de Iijima en los laboratorios de NEC [Iijima S. et al., 1993], y de Bethune y colaboradores en los laboratorios de IBM [Bethune D. S. et al., 1993].

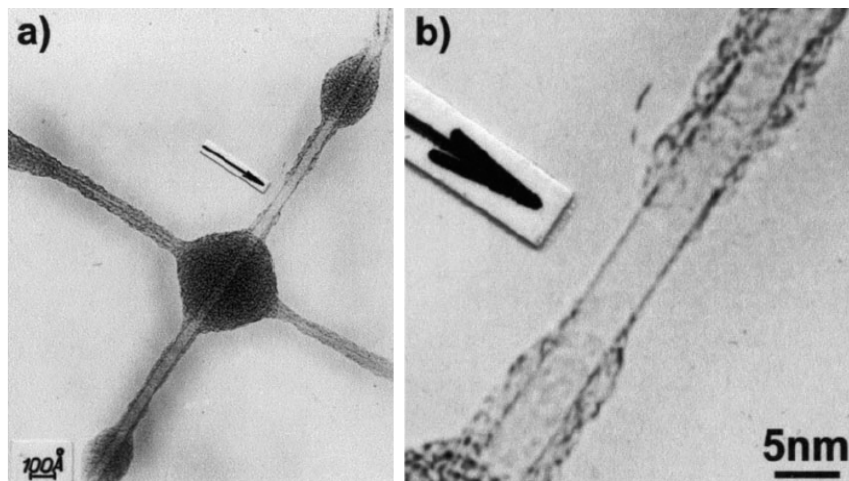


Figura 2.1-6. HRTEM de CNTs obtenidos por Oberlin y co-autores (a). En la ampliación (b), se observa en más detalle como su estructura se corresponde con la de un SWCNT (imagen extraída de [Terrones M. 2004]).

Estos trabajos fueron casi simultáneamente presentados en 1993 en la revista *Nature*, y en ellos se reportaba la síntesis de SWCNTs con el método de descarga en arco, pero en presencia de un catalizador metálico (hierro en el caso de Iijima y cobalto en el caso de

Bethune). No obstante, los hechos expuestos no han de desmerecer los excelentes trabajos llevados a cabo por Iijima, Bethune y sus respectivos colaboradores. De hecho, los autores del editorial exponen unas acertadas reflexiones acerca del porqué del impacto del artículo de Iijima de 1991 en relación a los anteriores trabajos en el tema, lo cual se puede extender a los trabajos de 1993 en relación a los SWCNTs. Concretamente, son dos los principales motivos por los que el artículo de Iijima atrajo tanta atención. Por un lado, hasta entonces las investigaciones relacionadas con estas estructuras estaban encaminadas principalmente a entender su mecanismo de crecimiento. Con ello se pretendía evitar su formación durante el procesado del acero, y en los canales de refrigeración de los reactores nucleares. Además, estos trabajos se publicaban en revistas especializadas en Química e Ingeniería de materiales, y entre sus lectores no se encontraban usualmente los científicos del área fundamental. El otro motivo, con carácter más general, tiene que ver con el nivel de madurez de la Ciencia y la Tecnología de las décadas precedentes. En aquellos años, las técnicas de fabricación, manipulación y análisis no reunían las condiciones necesarias para adentrarse de lleno en la Nanoescala. Así pues, el impacto del artículo de Iijima se debe principalmente a su publicación en una revista de gran relevancia y ámbito generalista como lo es *Nature*, a los precedentes sentados por el descubrimiento de los fullerenos, y al haber aparecido durante el inicio del cambio de paradigma que representa la era “nano” [Monthieux M. et al., 2006].

## 2.2 Propiedades

### 2.2.1 Propiedades eléctricas

El transporte electrónico en un SWCNT sin defectos ni impurezas es de tipo balístico (el recorrido libre medio de los electrones es mayor que la longitud del CNT) en sentido paralelo a su eje natural y presenta un comportamiento cuántico, siendo el *quanta* de conductancia  $G_0 = 2e^2h^{-1} \approx 12,9 \text{ k}\Omega^{-1}$  [Frank S. et al., 1998; Sanvito S. et al., 2000]. En un MWCNT, la conducción eléctrica será principalmente a través de las paredes contactadas que sean conductoras. Si ambos extremos del CNT son cerrados, la conducción sólo se producirá a través de la pared exterior, dado que la corriente apenas circula en sentido radial entre las distintas paredes de un CNT, al igual que en el caso del grafito cristalino, cuya conductividad es mucho menor en el eje  $c$  que a lo largo de los planos basales. Así pues, se puede considerar que las distintas paredes de un MWCNT están aisladas eléctricamente entre sí, tanto más cuanto más libre de defectos esté. De hecho, en un MWCNT con baja perfección estructural, la corriente puede ser compartida por las distintas paredes. Los MWCNTs admiten densidades de corriente elevadas, superiores a  $10^7 \text{ Acm}^{-2}$  sin sufrir electromigración [Frank S. et al., 1998; Wei B. Q. et al., 2001], lo cual los convierte en los mejores conductores eléctricos a escala nanométrica conocidos.

La respuesta en frecuencia de estas nanoestructuras es otra de sus características prometedoras de cara a su implementación en transistores de emisión de campo (FET<sup>18</sup>). Experimentalmente se ha llegado a medir una frecuencia de trabajo de 50 GHz en un SWCNT [Rosenblatt S. et al., 2005], aunque la frecuencia de corte teórica ha sido establecida en  $\sim 1 \text{ THz}$  [Burke P. J., 2005].

Una de las propiedades más explotadas de los MWCNTs hoy en día es su buen comportamiento como emisores de campo, debido a su reducido potencial de extracción (causado por el “efecto punta” en el seno de un campo eléctrico), alta corriente extraída sin electromigración y estabilidad química y térmica [De Jonge N. et al., 2004].

Por último, cabe destacar que los SWCNTs son superconductores a temperaturas por debajo de los 20 K [Kasumov A. Y. et al., 1999; Tang Z. K. et al., 2001].

---

<sup>18</sup> En inglés : *Field Emission Transistor*.

### 2.2.2 Propiedades mecánicas

El enlace covalente del carbono en el grafito es uno de los enlaces químicos más fuertes conocido y por ello no es de extrañar que los CNTs estén considerados como las fibras más fuertes que se conocen. El parámetro mecánico más utilizado para caracterizar un CNT es su módulo de Young,  $Y$ , en la dirección paralela a su eje. Debido a que  $Y$  es un parámetro asociado a un material continuo, es difícil aplicar este concepto a escala nanométrica [Hernández E. et al., 1998], cosa que podría explicar las notables diferencias entre las predicciones y las medidas experimentales. Con todo, de los diversos trabajos experimentales encontrados en la literatura, se puede extraer que el valor de  $Y$  está alrededor de 1 TPa, muy similar al de la hoja de grafeno, siendo mayor para los MWCNTs que para los SWCNTs y que para los haces de SWCNTs [Shenderova O. A. et al., 2002]. Por comparación, el valor de  $Y$  de una fibra de carbono comercial es de hasta  $\sim 0,8$  TPa [Terrones M., 2004].

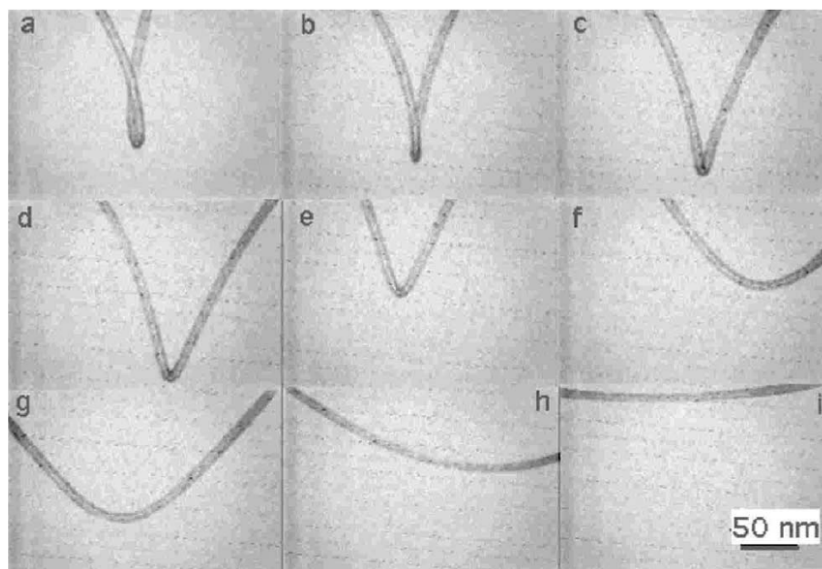


Figura 2.2-1. Secuencia de imágenes obtenidas por TEM de la deformación y posterior recuperación de un MWCNT [Demczyk B. G. et al., 2002].

De todas maneras, es importante resaltar que los valores experimentales están íntimamente ligados al sistema de medida, el cual puede estar basado en el estudio de las oscilaciones térmicas de los CNTs observados por TEM [Demczyk B. G., et al., 2002], o en la flexión mecánica realizada mediante un AFM [Falvo M. R. et al., 1997], entre otras. Por otra parte, los CNTs pueden estar sometidos a grandes deformaciones y



retornar a su estado inicial sin deformación plástica apreciable (figura 2.2-1), lo cual hace de ellos unas fibras enormemente flexibles [Demczyk B. G. et al., 2002].

### 2.2.3 Propiedades térmicas

En los CNTs, la conductividad térmica a lo largo de su eje longitudinal está gobernada por los fonones en todo el rango de temperaturas y es máxima a  $\sim 320$  K [Dresselhaus M. S. et al., 2004]. Las medidas experimentales de dicha cantidad en CNTs individuales representan numerosas dificultades técnicas, por lo que no sorprende que existan pocos trabajos al respecto, y relativamente recientes.

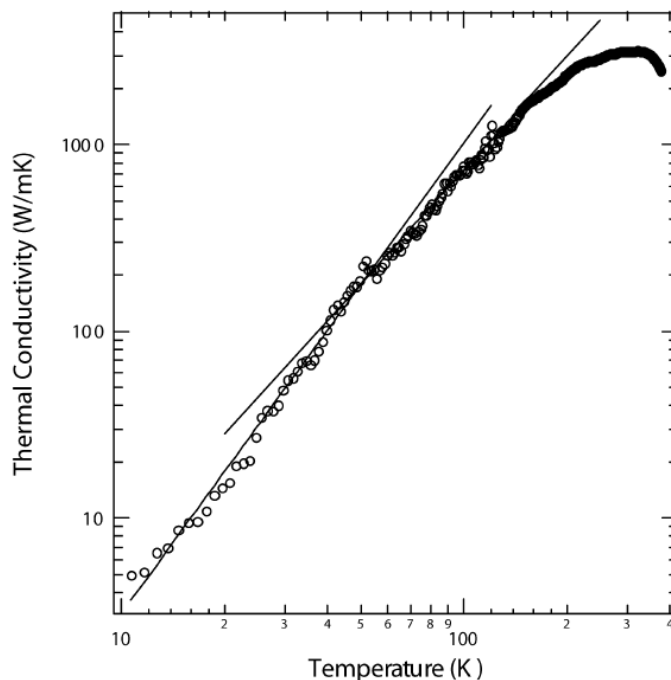


Figura 2.2-2. Conductividad térmica de un MWCNT individual de 14 nm de diámetro [Small J. P. et al., 2003].

En el caso de MWCNTs individuales, se obtuvo un valor de  $\sim 3000$  W/m $\cdot$ K para un MWCNT de 14 nm [Kim P. et al., 2001; Small J. P. et al., 2003] (figura 2.2-2), muy similar a la correspondiente a la del grafito a lo largo de sus planos basales y superior a la del diamante ( $\sim 2000$  W/m $\cdot$ K) [Spear H. E. et al., 1994]. En contraste, Yi y colaboradores habían encontrado previamente un valor de 20 W/m $\cdot$ K en “mantos” de MWCNTs, dos órdenes de magnitud por debajo del valor hallado para un CNT individual [Yi W. et al., 1999]. Esta diferencia podría deberse, primero, a la baja pureza

estructural de los MWCNTs utilizados (la presencia de defectos induce una mayor dispersión de fonones); y segundo, a la interacción entre los distintos tubos dentro de un mismo haz, que generarían multitud de uniones resistivas que dominarían la conducción térmica [Small J. P. et al., 2003].

En cuanto a la conducción térmica de los SWCNTs, cálculos teóricos llevados a cabo por Berber y co-autores [Berber S. et al., 2000] predijeron un valor de 6600 W/m·K para un SWCNTs (10,10) (diámetro = 1,36 nm) a temperatura ambiente. Este resultado podría parecer demasiado optimista a juzgar por los resultados obtenidos por Hone y colaboradores tan sólo un año antes, con un valor cercano a 200 W/m·K para un haz de SWCNTs [Hone J. et al., 2000]. Pero posteriormente, Yu y colaboradores midieron la conductividad térmica de SWCNTs individuales, obteniendo un valor de  $\sim 10^4$  W/m·K para un SWCNTs de  $\sim 1$  nm [Yu C. et al., 2005]. Por su parte, Pop y colaboradores hallaron un valor de  $\sim 3500$  W/m·K para un SWCNT de 1,7 nm de diámetro, también a temperatura ambiente [Pop E. et al., 2006].

Cabe apuntar que las diferencias observadas en las mediciones realizadas a CNTs individuales y en grupo hacen que sea necesario adoptar una cierta prudencia al hablar de esta propiedad a escala macroscópica.

#### 2.2.4 Otras propiedades

Los CNTs son moléculas insolubles en todas las soluciones acuosas y disolventes orgánicos, aunque su interacción con multitud de compuestos orgánicos como proteínas o ADN ha generado una gran actividad en el campo de la Biomedicina [Sinha N. et al., 2005]. Las tres maneras de modificar químicamente estas nanoestructuras son: el anclaje covalente de grupos químicos mediante reacciones con los enlaces  $\pi$  del CNT; la adsorción no covalente o envoltura de moléculas funcionales y el almacenamiento endoédrico de átomos o moléculas en su cavidad interior [Tasis D. et al., 2006].

Uno de los aspectos más estudiados de los CNTs, sobre todo durante la primera década después del artículo de Iijima [Iijima S., 1991], ha sido su capacidad de almacenar hidrógeno u otros elementos ligeros como el litio. La disparidad en los resultados obtenidos en cuanto al almacenamiento de hidrógeno (porcentaje en masa) es notable

(0,1 – 66 % *wt*) [Terrones M., 2004], aunque los estudios realizados por Hirsher y Becher establecieron el límite máximo a temperatura ambiente en  $\sim 2\%$  *wt* lo cual lo aleja de ser el material idóneo que muchos propusieron para este fin [Hirsher M. et al., 2003].

En cuanto a las propiedades electroquímicas, los CNTs pueden actuar como electrodos de respuesta rápida, reversibles y altamente sensibles en reacciones redox [Li J. et al., 2002; Koehne J. et al., 2003].

El espectro de absorción de los SWCNTs en el rango visible e IR cercano se compone generalmente de tres picos correspondientes a las transiciones entre las primeras singularidades de *Van Hove* de la densidad de estados. Los dos primeros picos de absorción corresponden a SWCNTs semiconductores, mientras que el tercero corresponde a SWCNTs metálicos (mirar “*Kataura Plot*” en § 3.2.3). Estas transiciones son permitidas cuando el campo eléctrico es paralelo al eje del SWCNT [Lambin Ph. et al., 2002]. En cuanto a los MWCNTs, su espectro de absorción es similar al del grafito [Lin M. F. et al., 2000].

En cuanto al comportamiento óptico, se ha observado experimentalmente que una lámina delgada de haces de CNTs es birrefringente [Deheer W. A. et al., 1995]. Además, la suspensión de CNTs en agua mediante surfactantes exhibe un comportamiento notable como limitador óptico, debido a fenómenos de dispersión no lineal, sobre todo a intensidades elevadas [Vivien L. et al., 2000].

## 2.3 Principales técnicas de producción de CNTs

Existen diversas técnicas de producción de CNTs y nuevas y curiosas modalidades surgen cada año. A continuación se describen las más comunes, que son la descarga eléctrica en arco, la vaporización por láser, el depósito químico en fase vapor (CVD<sup>19</sup>) y su variante asistida por plasma (PECVD<sup>20</sup>). En este trabajo se ha dedicado especial atención a estas dos últimas.

### 2.3.1 Descarga eléctrica en arco

En los depósitos por descarga en arco se establece una tensión de 10 a 20 V y una corriente de 50 a 100 A (aprox.) entre dos electrodos cilíndricos de grafito separados por una distancia del orden de 1 mm. La descarga se produce en una atmósfera inerte (helio o argón) a una presión de entre ~ 5 y 70 kPa. El carbono del ánodo se vaporiza entre ~ 3000 y 4000 °C, y se condensa en el cátodo en forma de MWCNTs y otros subproductos como carbono amorfo, fulerenos y nanopartículas. El gas inerte añadido tiene la función de arrastrar y refrigerar los productos sintetizados, por lo que el crecimiento se verá afectado por la velocidad del flujo existente, así como por la conductividad térmica del gas. Los CNTs normalmente se depositan sobre el cátodo mientras que el resto de especies carbonáceas se depositan mayoritariamente en las paredes de la cámara (figura 2.3-1). La utilización de H<sub>2</sub> durante el proceso provoca una mejor grafitización de los CNTs así como un mejor rendimiento del proceso. Esto se debe a que el hidrógeno forma enlaces C–H con los átomos de los extremos del CNT, lo cual evita que éste se cierre mediante un capuchón fullerénico. Precisamente por este motivo, la producción de nanopartículas tipo fullereno se ve drásticamente reducida en presencia de este gas [Wang X. K. et al., 1995].

Para la obtención de SWCNTs aislados o agrupados en haces, es necesaria la presencia de un metal catalizador co-evaporado con el grafito (normalmente se coloca una mezcla de grafito y metal en forma de polvo sub-milimétrico compactado). Los SWCNTs producidos se encuentran, a diferencia del sistema para la producción de MWCNTs,

<sup>19</sup> En inglés : *Chemical Vapor Deposition*.

<sup>20</sup> En inglés: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*.

principalmente formando redes filamentosas que van del cátodo a las paredes de la cámara de reacción. Los metales utilizados son principalmente Ni, Fe, Co o compuestos bimetálicos que contengan alguno de estos tres, como, Ni–Y [Ando Y. et al., 2000], Co–Ru o Co–Pt [Lambert J. M. et al., 1994] entre otros. Su utilización suele dar como resultado CNTs más delgados, así como un mayor porcentaje de estas nanoestructuras en el producto final (hasta el 90 %). Los principales inconvenientes del depósito de descarga en arco son el bajo control sobre los diámetros y el alineamiento de sus CNTs, así como la necesidad de un proceso de separación y purificación del producto final para conseguir una muestra de CNTs pura.

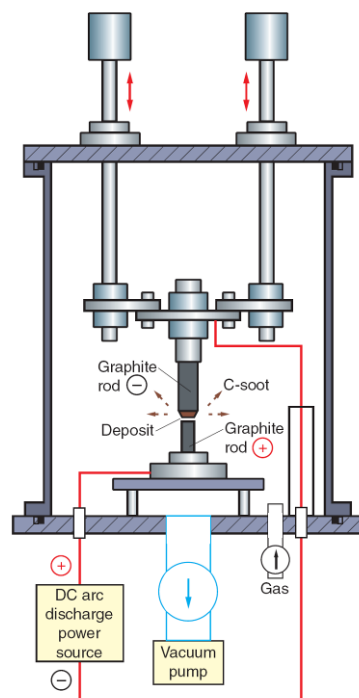


Figura 2.3-1. Esquema de un reactor de descarga en arco para la producción de fulerenos y CNTs [Ando Y. et al., 2004].

### 2.3.2 Vaporización por láser

La vaporización por láser se produce por un mecanismo análogo al de descarga en arco. Esta técnica fue utilizada por primera vez por Richard Smalley y colaboradores [Guo T. et al., 1995] en la Universidad de Rice con el objetivo de crear una técnica capaz de producir fulerenos en gran cantidad. El proceso consiste en vaporizar el carbono a partir

de un blanco de grafito mediante su irradiación con un láser pulsado o continuo de Nd:YAG o CO<sub>2</sub>. La reacción se produce en un tubo de cuarzo, el cual se calienta entre 1000 y 1500 °C, típicamente (figura 2.3-2). A través del tubo se hace pasar un flujo de un gas inerte (He o Ar) a presión por debajo de la atmosférica (~ 70 kPa) que arrastra el material vaporizado hasta una trampa fría. Allí se condensan las nanoestructuras de carbono, entre las cuales se encuentran mayoritariamente MWCNTs, y en menor medida, fulerenos y carbono amorfo. De la misma manera que en la descarga en arco, se pueden obtener SWCNTs utilizando un blanco con una mezcla de metal catalizador y grafito en forma de polvo compactado. De nuevo Ni, Co y Fe son los materiales más utilizados para catalizar la síntesis de SWCNTs, además de otras variantes que incluyen alguno de estos tres elementos, como el Ni–Y, cuya utilización produce rendimientos de hasta el 70 % [Maser W. K. et al., 1998]. También con esta técnica es necesario un proceso de purificación del producto final para la obtención de los CNTs, aunque éstos gozan de un mayor grado de cristalinidad que los producidos por descarga en arco. El alto nivel de control sobre los parámetros de depósito, así como la variedad de éstos, permite un mayor control sobre las características finales de los CNTs y de otras tantas nanoestructuras producidas con este método. El principal inconveniente es el alto coste de los láseres implicados y la dificultad para escalar esta técnica a nivel industrial.

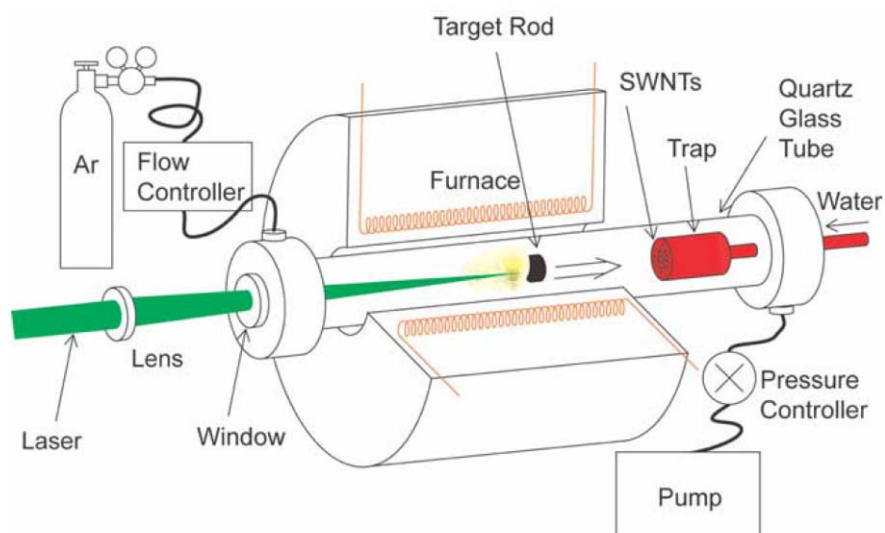


Figura 2.3-2. Esquema de un aparato de vaporización por láser [Ando Y. et al., 2004].

### 2.3.3 Depósito químico en fase vapor (CVD)

Esta es la técnica de producción de CNTs más popular hoy en día y la que presenta más posibilidades de cara a las aplicaciones de este material. Su principal ventaja es la versatilidad para obtener CNTs sobre multitud de soportes y geometrías diferentes. El CVD ya se utilizaba en los años 70 para la síntesis de fibras y filamentos de carbono [Oberlin A. et al., 1976], pero fue en 1993 cuando se sintetizaron CNTs por primera vez –con tal propósito– mediante este método. Se trataba de MWCNTs y se utilizaron nanopartículas de Fe como catalizador [Endo M. et al., 1993; José-Yacamán M. et al., 1993]. El CVD consiste en la descomposición catalítica de un precursor sólido, líquido o gaseoso rico en átomos de C sobre partículas metálicas de tamaño nanométrico (catalizador), a temperaturas usualmente entre 600 °C y 1200 °C (figura 2.3-3). El diámetro de estas partículas determina en gran medida el diámetro de los CNTs que se forman a partir de ellas.

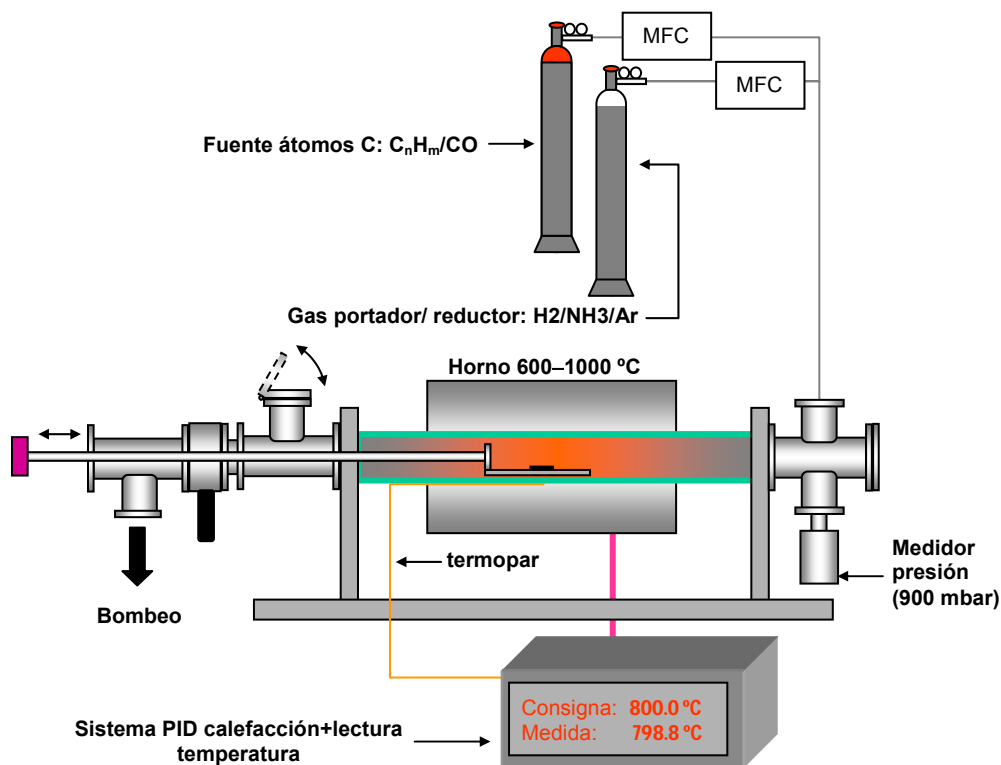


Figura 2.3-3. Esquema básico de un horno CVD para la síntesis de CNTs.

La técnica CVD permite controlar mejor algunas características de los CNTs, como el diámetro medio, la longitud y el alineamiento. En cuanto a la perfección estructural, la

descarga en arco y la vaporización por láser son indiscutiblemente mejores [Thiên-Nga L. et al., 2002], pero día a día las técnicas CVD recortan distancias [Hata K. et al., 2004; Zhang L. et al 2006]. Es destacable, por otra parte, que mediante la técnica CVD se pueden llegar a obtener SWCNTs con baja dispersión en su quiralidad [Bachilo S. M. et al., 2003].

Experimentalmente, se ha observado que en el rango de temperaturas de trabajo que van de los 600 a los 900°C, los CNTs sintetizados son mayoritariamente MWCNT, mientras que en el rango de 900 a 1200 °C es más favorable la formación de SWCNTs [Dai H., 2002]. Esto indica que, en principio, los SWCNTs necesitan de un mayor aporte energético para su formación, algo que presumiblemente se corresponde con el exceso de energía que introduce la geometría curvada de un CNT con respecto al grafito, tanto más cuanto más pequeño es el diámetro del CNT [Robertson D. H. et al., 1992].

### **2.3.3.1 Mecanismo de crecimiento de CNTs mediante CVD**

Aunque el mecanismo de crecimiento de los CNTs sobre partículas catalizadoras es un campo de estudio abierto (y más todavía el crecimiento sin catalizador), existe una aceptación generalizada del mecanismo conocido como el proceso vapor-líquido-sólido (VLS) propuesto para el crecimiento de microcolumnas de Si monocristalinas [Wagner R. S., Ellis W. C., 1964]. Según este modelo, la partícula catalizadora forma una gota líquida sobre la que se adsorben y disocian las moléculas del vapor circundante. Los átomos se difunden hacia el interior de dicha partícula y cuando ésta se sobresatura, el carbono precipita en la forma de CNTs. Dependiendo de la interacción entre la partícula catalizadora y el sustrato, se pueden dar dos variantes de este mecanismo, una en la cual la partícula catalizadora se queda adherida al sustrato [Bower C. et al., 2000a] y otra donde la partícula se desprende del sustrato y permanece en la punta del CNT [Chhowalla M. et al., 2001]. El hecho de que se forme una estructura filamentosa en vez de un encapsulamiento isótropo de la partícula, implica una anisotropía en el proceso de crecimiento, a lo cual han sido propuestas diversas explicaciones, y de las cuales aquí se destacan dos. Por un lado, Baker y colaboradores postularon que la descomposición exotérmica del vapor precursor provoca un gradiente de temperatura a lo largo del catalizador situado sobre el sustrato (figura 2.3-4), siendo la parte fría de la partícula donde precipita el carbono [Baker R. T. K. et al., 1975]. Por otro lado, Baird y Oberlin



propusieron que la formación de los filamentos se produce mediante difusión superficial en la partícula [Baird T. et al., 1974; Oberlin A. et al., 1976]. En 1984, Tibbets propuso una explicación del porqué de su estructura tubular, dónde se argumenta la imposibilidad de formación de tubos gráficos por debajo de un determinado diámetro, debido al creciente exceso de energía por átomo conforme aumenta la curvatura de éste [Tibbets G. G., 1984].

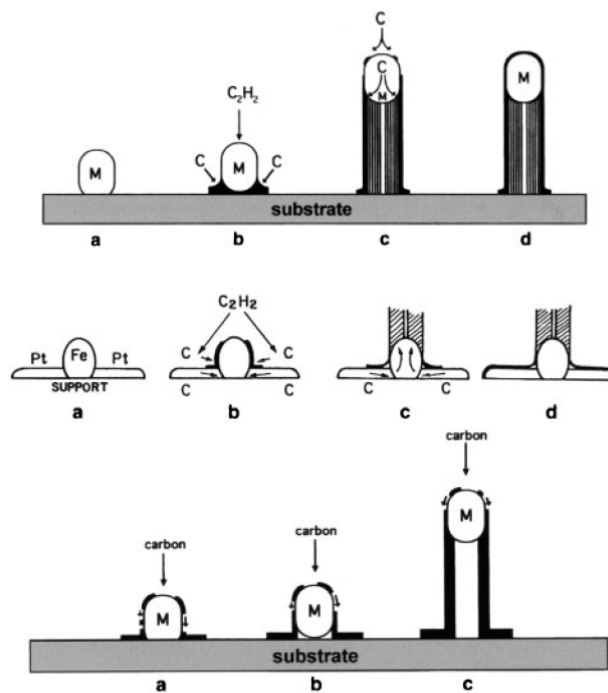


Figura 2.3-4. Ilustraciones de los distintos mecanismos propuestos en los años 70 para el crecimiento de CNT's a partir de la descomposición térmica de un hidrocarburo catalizada por una partícula metálica. **Arriba:** mecanismo postulado por Baker, basado en la creación de un gradiente de temperatura en la partícula como fuerza motora para la difusión de los átomos de C a través de ésta [Baker R. T. K. et al., 1973]. **Medio:** igual que en el caso anterior, pero en este caso la partícula quedaría adherida al sustrato [Baker R. T. K. et al., 1975]. **Abajo:** modelo basado en un fenómeno de difusión superficial [Oberlin A. et al., 1976]. La figura está extraída de [Terrones M., 2004].

Más recientemente, Dai y co-autores propusieron el mecanismo “Yarmulke” para la síntesis de SWCNTs mediante la descomposición de CO sobre nanopartículas de Mo. Según este modelo, la elevada energía superficial de una partícula metálica de reducido diámetro (< 10 nm) favorece la formación de un hemisferio fullerénico a su alrededor, ya que la energía superficial de los planos basales del grafito (hojas de grafeno) es mucho

más baja, lo cual disminuye la energía superficial total del sistema. El capuchón fullerénico es entonces elevado mediante la adición de nuevos átomos de C sobre la superficie metálica parcialmente cubierta, y forman una estructura tubular. Este hecho también responde a argumentos de tipo energético. La estructura tubular del CNT confiere a los átomos de C un exceso de energía menor que en el caso de una estructura hemisférica, muy tensionada debido a la presencia de los pentágonos [Dai H. et al., 1996a]. A modo de ejemplo, la energía en exceso por átomo de los fullerenos  $C_{60}$  y  $C_{240}$  es de 0,37 y 0,15 eV/átomo, mientras que para un CNT de diámetro  $\sim 1$  nm es de 0,05 eV/átomo [Shenderova O. A. et al., 2002]. Por otra parte, estudios recientes realizados mediante simulación por ordenador corroboran este modelo [Ding F. et al., 2004].

### **2.3.3.2 Desactivación del catalizador y parada del crecimiento**

El crecimiento de los CNTs mediante CVD termina cuando el catalizador pierde su actividad, lo cual se produce cuando la difusión de nuevos átomos de C hacia la partícula se hace imposible. Esto puede ocurrir debido a la formación de un carburo estable en la partícula metálica, o tras la cobertura total de ésta mediante un capuchón fullerénico. Respecto a la formación de un carburo a partir del metal catalizador, Hernadi y colaboradores demostraron la ausencia de crecimiento de CNTs a partir de partículas de  $Fe_3C$  [Hernadi K. et al., 1996]. Por su parte, Herreyre analizó *in-situ* la descomposición de CO sobre Fe, mediante espectroscopia Mössbauer [Herreyre S. et al., 1997]. Los autores mostraron cómo la reducción en el ritmo de depósito está directamente relacionada con la transformación de la fase  $\alpha$ -Fe en  $\theta$ - $Fe_3C$  (cementita). Puede parecer paradójico que se asocie la formación de un carburo a la desactivación del catalizador, a la vez que los modelos de crecimiento contemplan la sobresaturación del mismo con C previo a su precipitación como CNTs. Sin embargo, el hecho es que la difusión de los átomos de C hacia la partícula catalizadora no implica una concentración homogénea de este elemento en el metal, por lo que precisamente este gradiente de concentración podría ser el responsable del mecanismo de difusión en el metal por parte de los átomos de C. Así pues la formación de un carburo no sería más que un paso intermedio en el crecimiento del CNT [Dupuis A. C., 2005]. Por otra parte, no hay que olvidar que también es posible la nucleación y crecimiento de un CNT mediante difusión superficial de los átomos de C sobre la partícula catalizadora (ver § 2.3.3.5).

### **2.3.3.3 Materiales catalizadores**

Al igual que en otras técnicas, Ni, Fe y Co, son los materiales más eficientes para el crecimiento catalítico de CNTs mediante CVD, lo cual es fruto de una elevada solubilidad del carbono en estos metales, a la par que una alta difusividad para las temperaturas implicadas [Deck C. P. et al., 2006]. Las combinaciones de metal catalizador con metal no-catalizador, como el caso de Fe–Mo o Fe–Ru [Casell A. M. et al., 1999], Fe–Mo–Al [Delzeit L. et al., 2001], producen un rendimiento incluso mayor en la producción de CNTs, así como una reducción importante en el diámetro medio de los tubos, hasta el punto de producir SWCNTs exclusivamente [Zhang L. et al., 2006]. No obstante, hay publicaciones en las que se muestra la síntesis de CNTs a partir de otros metales sin contenido en Ni, Fe o Co, como es el caso de [Dai H. et al., 1996a] (SWCNTs/Mo), [Lee S. Y. et al., 2005] (MWCNTs/Pd), [Gan B. et al., 2001; Zhou W. et al., 2006] (“*Y-junctions*”/Cu; SWCNTs/Cu) o [Takagi D. et al., 2006] (SWCNTs/Ag, Au, Cu, Pd, Pt, Fe, Co, Ni). La utilización de estos elementos alternativos produce mayoritariamente SWCNTs, y tal como se sugiere en [Takagi D. et al., 2006], el motivo para esta inusual actividad catalítica debe estar relacionada con el reducido tamaño de las nanopartículas implicadas. La “clusterización” de estos materiales podría llevar a un aumento de la solubilidad y/o difusividad del C en ellos, lo que vendría a ser un efecto más del tamaño nanométrico de las partículas.

### **2.3.3.4 Materiales precursores**

Entre los materiales precursores del crecimiento mediante CVD de CNTs, se puede distinguir entre aquellos que son utilizados como fuentes de átomos de C, y aquellos que tienen una función catalítica, o simplemente portadora. Los precursores tradicionalmente utilizados como fuentes de C son el acetileno ( $C_2H_2$ ) y el metano ( $CH_4$ ). Sin embargo hay muchos otros precursores gaseosos como el etano ( $C_2H_6$ ), el etileno ( $C_2H_4$ ), el 1,2-propandieno ( $C_3H_4$ ), el monóxido de carbono (CO); fuentes de C sólidas como el alcanfor ( $C_{10}H_{16}O$ ); y precursores líquidos como el benceno ( $C_6H_6$ ), tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ), iso-octano o 2,2,4-trimetil-pentano ( $C_8H_{18}$ ) o etanol ( $C_2H_5OH$ ) entre otros.

Todos estos precursores (y más) han sido empleados con éxito en la síntesis de CNTs, lo cual responde a una incansable búsqueda del perfecto material precursor, es decir, aquel que permite la síntesis de CNTs en mayor cantidad, con mayor grado de cristalinidad, a menor temperatura y de manera más barata y segura. Desgraciadamente, no se ha encontrado un precursor que reúna todos estos requisitos. El  $C_2H_2$  es el precursor más utilizado para la obtención de CNTs a baja temperatura, con el que se obtiene principalmente MWCNTs. A temperaturas por encima de los  $900\text{ }^\circ\text{C}$  su descomposición térmica genera grandes cantidades de carbono amorfo que imposibilita su uso para SWCNTs. Es por esto que  $CH_4$  y  $CO$  son más utilizados con este propósito, debido a su mayor estabilidad a estas temperaturas. No obstante, este problema ha sido solucionado introduciendo  $C_2H_2$  en insuflaciones cortas de  $\sim 5\text{ s}$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [Lacerda R. G. et al., 2004]. Pero es la descomposición de  $CO$  a alta presión (HiPCO<sup>21</sup>) la variante de CVD más exitosa hasta el momento de cara a producción de SWCNTs de alta calidad en grandes cantidades. En esta técnica,  $CO$  a alta presión ( $> 5\text{ atm}$ ) y a alta temperatura ( $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) se descompone en presencia de ferropentacarbonilo (compuesto líquido, cuya fórmula empírica es  $Fe(CO)_5$ ), obteniéndose SWCNTs de gran pureza y pequeño diámetro, con una producción de hasta  $450\text{mg/h}$  [Bronikowski M. J. et al., 2001].

En cuanto a los materiales catalíticos o portadores, estos son principalmente gases como  $Ar$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  o  $NH_3$ . El papel del  $H_2$  y el  $NH_3$  suele ser el de mantener la partícula catalizadora en un estado reducido [Ci L. et al., 2001], a la par que los átomos de hidrógeno que se descomponen en la superficie ayudan a evitar la formación de un capuchón fullerénico, el cual desactivaría al catalizador, de la misma manera como se propone en el método de descarga en arco. Por otra parte, un exceso de átomos de  $H$  puede llevar a una reducción en el ritmo de crecimiento en el método de CVD por inyección de ferroceno [Singh C. et al., 2003a], lo cual podría deberse a la formación de átomos de  $CH_4$  [Yang K. L. et al., 1986] que recortan el aporte de átomos de  $C$  para la formación de CNTs. Por otra parte, se ha encontrado que la presencia de  $NH_3$  durante un proceso de CVD por descomposición de  $C_2H_2$ , como consecuencia de su acción sobre el catalizador, favorece el crecimiento de CNTs verticalmente alineados [Choi K. S. et al., 2001; Terrado E. et al., 2006a].

---

<sup>21</sup> En inglés: *High Pressure (Disproportionation of) Carbon Monoxide*.

### **2.3.3.5 Obtención de CNTs a baja temperatura**

La obtención de CNTs a baja temperatura es de crucial importancia principalmente para su implementación en circuitos electrónicos, además de consideraciones de tipo económico y ecológico.

Experimentalmente se ha comprobado que la utilización de un alcohol como material precursor permite rebajar la temperatura de síntesis de SWCNTs hasta los 550°C [Maruyama S. et al., 2002]. Sin embargo, la menor temperatura a la que se han podido sintetizar SWCNTs hasta ahora es de 350 °C [Cantoro M. et al., 2006], mediante la descomposición térmica de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> recubiertos de una lámina ultradelgada de Al/Fe/Al. Los autores consideran que el catalizador permanece sólido durante la nucleación y crecimiento de los CNTs, incluso teniendo en cuenta las correcciones en el punto de fusión debidos al tamaño y la cantidad de C disuelto [Louchev O. A. et al., 2003], lo cual apoyaría un mecanismo basado en la difusión superficial de los átomos de C sobre la partícula catalítica. De hecho, en [Hofmann S. et al., 2005b] se aportan evidencias de que la activación de la nucleación y crecimiento de CNTs se produce mediante la difusión superficial de los átomos de carbono sobre la partícula catalítica; y por otra parte, observaciones de crecimiento de CNTs *in-situ* mediante HRTEM a 540 °C así lo corroboran [Helveg S. et al., 2004], ya que se observan planos cristalinos en las partículas de Ni durante el proceso.

### **2.3.3.6 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)**

Esta técnica es una variante del CVD térmico, en la que el sustrato se polariza para establecer una descarga (DC, RF) o bien se posiciona en el seno de un plasma de microondas. Las principales características diferenciales de esta técnica con respecto al CVD térmico son las siguientes:

- **Aporte extra de especies precursoras debido a la disociación de los gases producida por el plasma.**

El bombardeo electrónico que se produce en el seno de la descarga produce un grado de disociación de las especies precursoras mayor que el producido por una fuente de calor, lo cual es beneficioso de cara al aporte de átomos de C a las partículas catalizadoras. De hecho, esta característica de los plasmas fríos ha

sido utilizada desde hace tiempo en la síntesis de materiales como nanopartículas o diamante. Sin embargo, la disociación del carbono en la fase gas debido al bombardeo también acarrea consigo la formación de carbono amorfo, lo cual entorpece la síntesis de CNTs, ya sea porque puede cubrir el catalizador y desactivarlo, o porque se deposita sobre las paredes de los CNTs, lo cual es un inconveniente para casi todas las aplicaciones que se le atribuyen a estas estructuras. Por ello, es imprescindible la utilización de  $H_2$  o  $NH_3$  en la mezcla de gases precursores, ya que el bombardeo iónico que se genera a partir de ellos ayuda a retirar el carbono amorfo que se deposita sobre los CNTs mientras estos crecen [Chhowalla et al., 2001].

– **Alineamiento perpendicular al sustrato de los CNTs, independientemente de su densidad.**

Son numerosos los trabajos donde se describe el crecimiento de CNTs con un alineamiento vertical y perpendicular al sustrato [Fan S. et al., 1999; Choi K. S. et al., 2001; Hata K. et al., 2004; De los Arcos T. et al., 2004a; Zhang L. et al., 2006; Terrado E. et al., 2006a]. Este fenómeno está generalmente asociado a un efecto de densificación de los CNTs, es decir, que en una muestra donde la densidad de puntos de nucleación es suficientemente alta, las fuerzas de Van der Waals que se establecen entre los CNTs hacen que estos crezcan juntos en la misma dirección [Fan S. et al., 1999]. Sin embargo, no ocurre lo mismo cuando el catalizador es un punto aislado, a no ser que se realice el depósito mediante PECVD. El alineamiento se produce en el seno del campo eléctrico generado en la vaina del plasma creado entre el volumen de descarga y el sustrato. El valor mínimo de dicho campo ha sido estimado en  $\sim 1 \text{ V}/\mu\text{m}$  [Bower C. et al., 2000b; Chhowalla M. et al., 2001]. El mecanismo mediante el cual el campo eléctrico induce el alineamiento de los CNTs durante su crecimiento fue propuesto por Merkulov y colaboradores [Merkulov V. I. et al., 2001]. Según este modelo, el campo eléctrico produce una tensión en el CNT perpendicular al sustrato, la cual se debe a la polarización inducida en la estructura. La fuerza ejercida sobre la punta del CNT mantiene a éste perpendicular al sustrato, lo cual compensa cualquier curvatura que pueda causar un aporte no uniforme de átomos de C alrededor de la partícula catalizadora (figura 2.3-5). Para ello, la partícula debe

permanecer en la parte superior del CNT, pues la fuerza electrostática se aplica en este punto, al tratarse de estructuras conductoras. Tal como se demuestra en el artículo de Merkulov, los CNTs que crecen con la partícula catalizadora en la base no lo hacen de manera alineada.

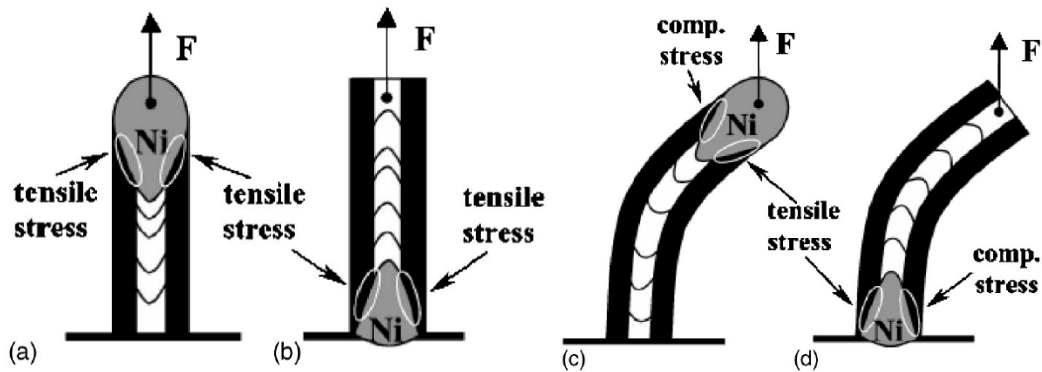


Figura 2.3-5. Mecanismo de alineamiento de un CNT en presencia de campo eléctrico, propuesto por Merkulov y co-autores. La fuerza electrostática  $F$  genera una tracción en sentido perpendicular al sustrato, aplicada en la punta del CNT, independientemente de la posición de la partícula (a y b). Si se produce un aporte no isótopo de átomos de carbono a la partícula debido a fluctuaciones en el gas, el desigual ritmo de precipitación del carbono en la interfaz partícula-CNT hará que se genere una tracción allá donde el ritmo es menor, y una compresión allá donde el ritmo es mayor, para el caso en el que la partícula se encuentre en la punta. Esto hará que el CNT crezca de forma alineada (c). Si la partícula se encuentra en la base, las fuerzas de tracción y compresión actuarán de manera opuesta al caso anterior debido a que la fuerza ejercida por el campo eléctrico actúa sobre la punta (d) [Merkulov V. I. et al., 2001].

En contraste, en el trabajo realizado por Bower [Bower C. et al., 2000b], se presentan unos CNTs alineados en los que la partícula catalizadora se encuentra en su base. Los autores dan a entender que el alineamiento se produce mientras el plasma está encendido e independientemente de la posición de la partícula catalizadora. Sin embargo, las pruebas aportadas no son concluyentes puesto que se trata de un depósito denso de CNTs. Si bien el campo eléctrico pudo ser relevante en la etapa inicial del crecimiento de estos CNTs, la causa principal de su alineamiento debe buscarse en los efectos producidos por la densificación, comentados anteriormente.

– **Reducción de la energía de activación para el crecimiento de nanotubos/nanofibras de carbono**

Existen diversos artículos en los que se describe el crecimiento de nanofibras de carbono (CNFs<sup>22</sup>) a temperaturas por debajo de los 200 °C. En [Hofmann et al., 2003], se presentan CNFs (amorfos) crecidas a 120 °C mediante DC-PECVD. Paralelamente se expone un estudio comparativo entre las energías de activación correspondientes al crecimiento de CNFs y CNTs mediante PECVD y CVD. En el caso de CVD térmico, la energía de activación (1,21 eV) es comparable a la energía de activación para la difusión volúmica del C en el metal catalizador, mientras que para el caso de PECVD, la energía de activación es mucho menor (0,23 eV), y sólo comparable a la energía de activación para la difusión superficial, por lo que este mecanismo se presenta como el verdadero limitante del crecimiento. El hecho diferencial de que la técnica PECVD permita una temperatura tan baja para la síntesis de estas nanoestructuras es la disociación de especies producida en el plasma, lo cual incrementa el aporte de precursores hacia el catalizador.

De otro lado, Boskovic y colaboradores presentaron un trabajo donde se mostraban CNFs con una estructura cristalina (más próxima a CNTs), crecidas mediante un plasma de radiofrecuencia a temperatura ambiente [Boskovic B. O. et al., 2002]. Sin embargo, la veracidad de los resultados es dudosa, pues no se hace mención alguna de la densidad de potencia utilizada en el plasma, ni de cómo se mide la temperatura, ni de si el cátodo está refrigerado o no. Hay que tener en cuenta que la presencia de un plasma implica una disipación de energía en forma de calor por parte de los electrodos, y que esto contribuye a elevar la temperatura real del sustrato, la cual puede ser de varios centenares de grados [Teo K. B. K. et al., 2004].

– **Menor ritmo de crecimiento con respecto al CVD térmico.**

A altas temperaturas (> 700 °C aprox.) Los CNTs crecidos mediante PECVD presentan una velocidad de crecimiento menor que sus homólogos crecidos en condiciones de CVD térmico. En cambio, a bajas temperaturas, dado que los

---

<sup>22</sup> En inglés: *Carbon Nanofibers*.



CNTs crecidos mediante PECVD presentan una energía de activación menor, el ritmo de crecimiento es mayor comparado con CVD térmico (figura 2.3-6). Por otra parte, en términos generales, el aporte de átomos de carbono no puede ser tan elevado en PECVD como en CVD térmico, cuya presión de trabajo puede ser atmosférica. En un sistema PECVD, las dificultades técnicas para crear una descarga estable limita la presión de trabajo a valores inferiores a  $5 \cdot 10^3$  Pa [Meyyappan M. et al., 2003].

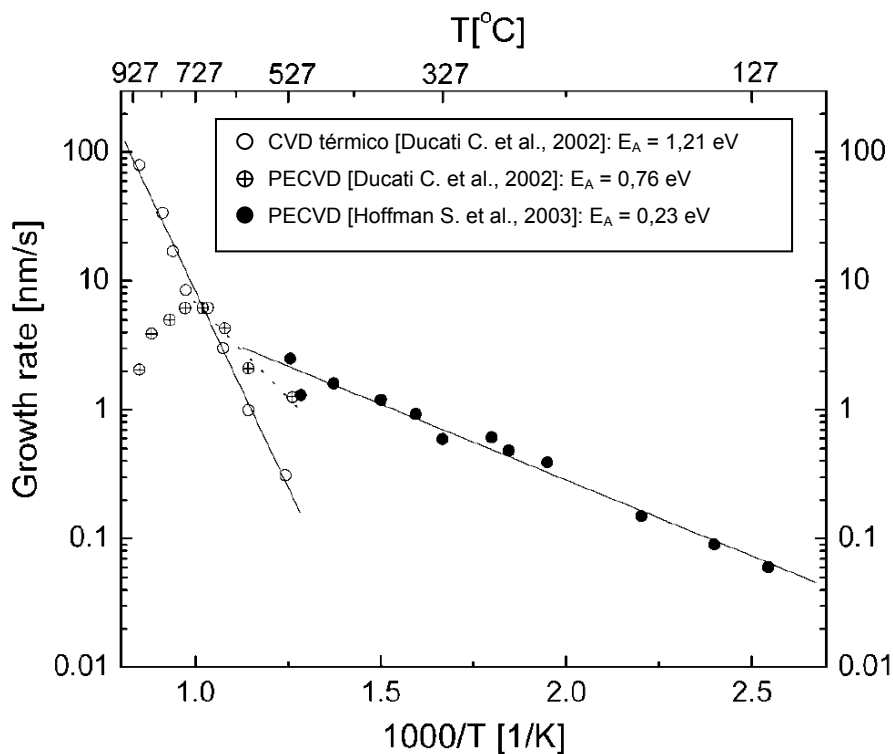


Figura 2.3-6. Ritmo de crecimiento en función de la temperatura, para procesos CVD y PECVD bajo las mismas condiciones de presión y proporción de gases [Hofmann S et al., 2003].

El método utilizado en este trabajo para la obtención de CNTs ha sido principalmente el PECVD, debido a su adecuación al tipo de aplicaciones en las que se han utilizado las nanoestructuras sintetizadas.

## 2.4 Impacto de los CNTs en la Ciencia y la Tecnología actuales: aplicaciones y perspectivas de futuro

Desde el revulsivo que supuso el artículo de Iijima [Iijima S., 1991] en el campo de los CNTs, ya han pasado casi dos décadas y es un buen momento para valorar el grado de madurez de estos nuevos materiales. Actualmente nos encontramos en un periodo clave para la consolidación, no sólo de las tecnologías basadas en CNTs, sino de la Nanotecnología en general.

El número de aplicaciones inspiradas por los CNTs es tan elevado y variado que es imposible encontrarlas todas recogidas en un mismo trabajo. Por ello, en este apartado se exponen únicamente las aplicaciones más desarrolladas, tanto las que suponen un valor añadido a tecnologías existentes, como las basadas en las propiedades únicas de estas nanoestructuras.

### 2.4.1 Dispositivos de emisión de campo

Esta es la aplicación de los CNTs en la que probablemente se ha invertido una mayor cantidad de dinero para su desarrollo, concretamente en la fabricación de pantallas planas basadas en este material. El primer prototipo de pantalla basada en emisores de campo (FEDs<sup>23</sup>) fue creado por Samsung en 1999 [Choi W. B. et al., 1999], y después otras marcas comerciales han desarrollado sus propios prototipos, como Motorola [Coll B. F. et al., 2006] y más recientemente, Sony (figura 2.4-1). La ventaja de utilizar tecnología FED es que se consigue un mayor brillo y contraste con un consumo menor que las actuales pantallas de cristal líquido (LCD<sup>24</sup>) y de plasma. Además, estos dispositivos gozan de una alta durabilidad. Conceptualmente, este tipo de tecnología es similar a la de los primeros televisores, en los que un haz de electrones (triple en el caso de las pantallas de color) hacía un barrido sobre una pantalla fosforescente. En este caso, el tubo de rayos catódicos es sustituido por millones de CNTs (figura 2.4-1.d). Se prevé que los primeros televisores FED saldrán al mercado en 2009.

---

<sup>23</sup> En inglés : *Field Emission Displays*.

<sup>24</sup> En inglés: *Liquid Crystal Display*.

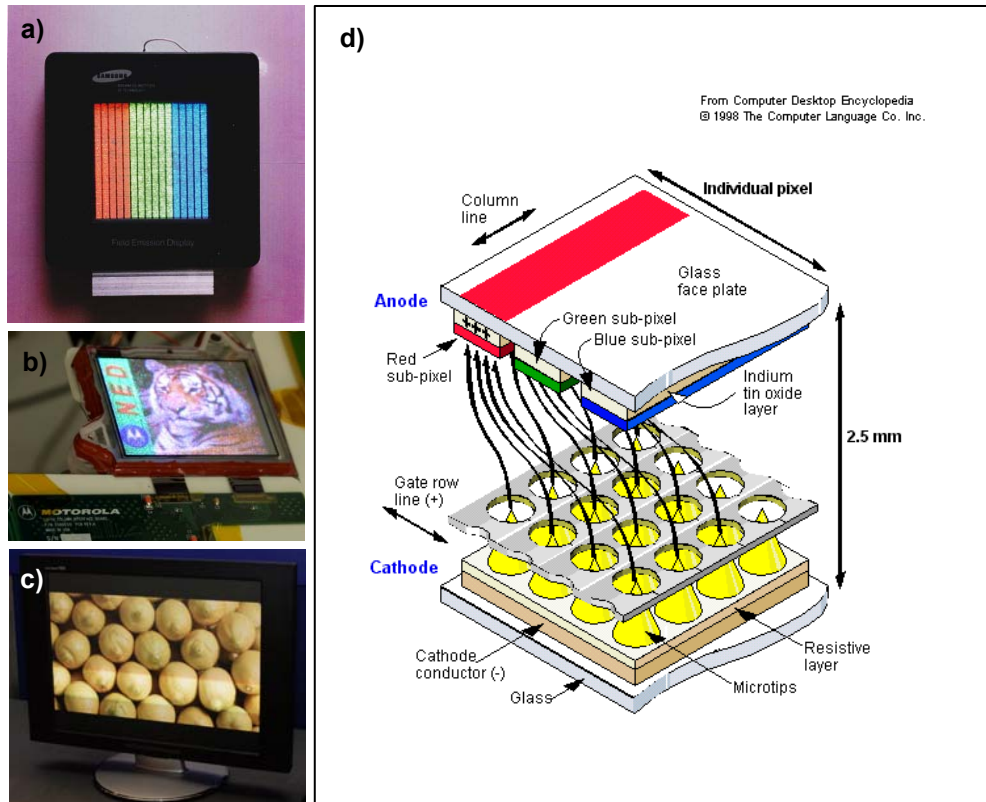


Figura 2.4-1. Primer prototipo de FED de 4,5" desarrollado por Samsung (a). Pantalla de 5" desarrollada por Motorola (b). Pantalla de 19,2" desarrollada por Sony (c). Esquema donde se muestra la estructura de un dispositivo FED (d).

También se ha probado con éxito la utilización de MWCNTs como fuente de electrones para microscopios electrónicos [De Jonge N. et al., 2002], presentando excelentes prestaciones en cuanto a brillo, resolución espacial y estabilidad térmica y mecánica. Actualmente, Hitachi cuenta con una patente al respecto [Anonymous, 2005].

Por último, se ha demostrado las ventajas de los cátodos fríos construidos a partir de CNTs en la generación de rayos X con respecto a los tubos basados en la emisión termiónica de un filamento caliente [Sugie H. et al., 2001]. Concretamente, el tamaño del dispositivo generador de rayos X basado en CNTs es considerablemente menor que los tubos convencionales, lo cual permite la fabricación de espectrómetros portátiles, como el de Oxford Instruments (figura 2.4-2). Por otra parte, el haz electrónico que se consigue mediante estos cátodos fríos presenta poca divergencia y es fácil de focalizar, lo que se traduce en una mayor resolución espacial de las radiografías obtenidas a partir del haz de rayos X generado. Además, el tiempo de respuesta de estos cátodos

(prácticamente instantáneo) permite un aumento notable en la resolución temporal de estos aparatos pudiendo pulsar la emisión en el rango de los nanosegundos [Cheng Y. et al., 2004].

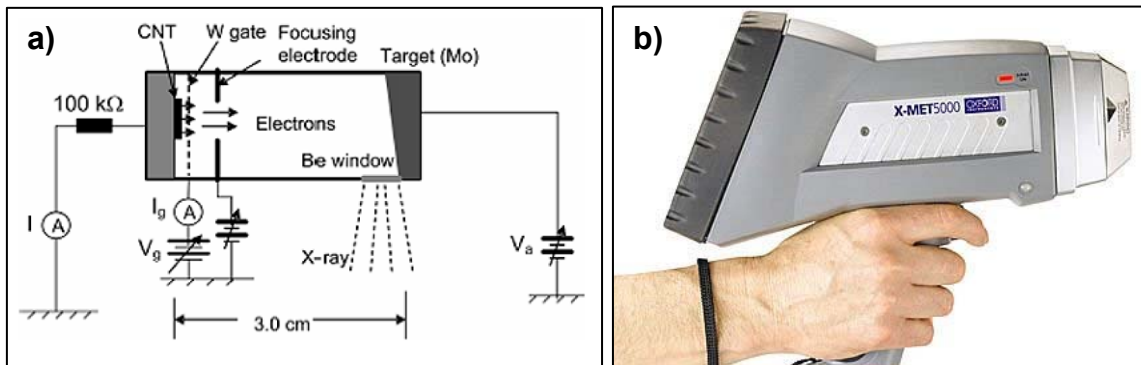


Figura 2.4-2. Esquema de un tubo generador de rayos X donde la fuente de electrones son CNTs [Sinha N. et al., 2005](b). Fotografía de un espectrómetro de rayos X portátil, fabricado por Oxford Instruments (a).

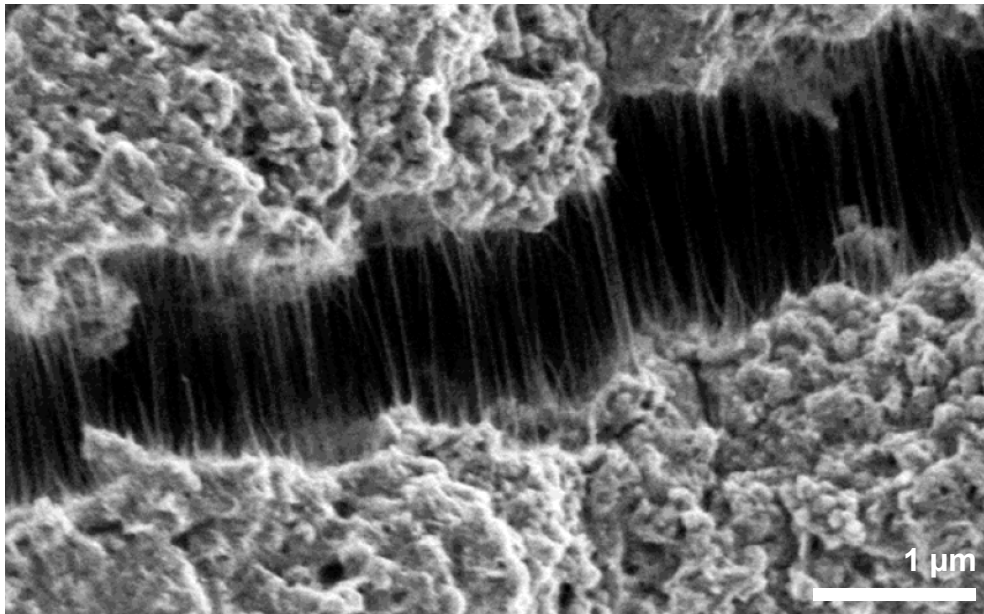
#### 2.4.2 Composites para aplicaciones mecánicas

Debido a su flexibilidad, ligereza y resistencia, los CNTs son candidatos ideales para obtener materiales con características superiores a las ya clásicas fibras de carbono, aunque esto es algo que todavía no se ha conseguido. El principal obstáculo para ello tiene su raíz en la débil interacción que existe entre los SWCNTs adyacentes de un haz, entre las distintas capas de un mismo MWCNTs, o entre CNTs y otros materiales, principalmente polímeros (figura 2.4-3). Todos estos factores se traducen en una pobre transferencia de tensión a los CNTs, y en consecuencia, el rendimiento de éstas se halla limitado por debajo de las expectativas iniciales [Ajayan P. M. et al., 2000].

Actualmente, este campo de aplicación se centra en la incorporación de CNTs en matrices poliméricas para la mejora de sus propiedades eléctricas y/o mecánicas. La empresa Hyperion Catalysis International Inc.<sup>25</sup> se dedica principalmente a la fabricación y comercialización de materiales plásticos con CNTs incorporados. La adición de CNTs (< 10 % en masa) evita la aparición de carga electrostática en materiales plásticos, además de preservar sus propiedades mecánicas. Por otro lado, la

<sup>25</sup> [www.fibrils.com](http://www.fibrils.com)

mayor parte de los recursos invertidos por la NASA en la investigación con CNTs se centran en la obtención de nuevos materiales *composites* [Endo M. et al., 2008].



*Figura 2.4-3. Micrografía SEM de una grieta originada en un material composite al ser sometido a una tracción. Se puede observar como los haces de SWCNTs permanecen enteros, dado que no se encuentran perfectamente ligados a la matriz polimérica del composite. Es un ejemplo de pobre transferencia de carga a los SWCNTs [Ajayan P. M. et al., 2000].*

Curiosamente, uno de los principales problemas cuestionados más arriba, se ha convertido en una aplicación prometedora en el sector aeroespacial y automovilístico. La baja adhesión del policarbonato a los SWCNTs permite un cierto deslizamiento amortiguado de la matriz polimérica respecto a los tubos, lo cual resulta excelente para la absorción de vibraciones. Para ello el porcentaje de SWCNTs necesario es muy bajo (1 – 2 % en masa) [Suhr J. et al., 2006].

La ruta a seguir de cara a maximizar la adhesión entre CNTs y la matriz envolvente pasa por un tratamiento previo de la superficie de los CNTs. La funcionalización covalente de los CNTs permite establecer enlaces químicos fuertes con otras moléculas, abriendo la posibilidad de sintetizar materiales *composites* con una fuerte transferencia de tensión a los CNTs [Eitan A. et al., 2003; Terrones M., 2004; Fragneaud B. et al., 2006]. En esta dirección, Dehonor y co-autores lograron la síntesis de poliestireno directamente sobre la superficie de CNTs dopados con N [Dehonor M et al., 2005]. Sin embargo, la funcionalización covalente de los CNTs implica la introducción de defectos en su

estructura, lo cual puede ir en detrimento de sus propiedades eléctricas y mecánicas. Es necesario pues establecer un compromiso entre el deterioro causado a los CNTs y las mejoras obtenidas en el material *composite* en su conjunto.

Por último, otras líneas de investigación más recientes trabajan en procesos de fabricación de fibras de alta resistencia directa y exclusivamente a partir de CNTs [Zhang M. et al., 2004; Ericson L. M. et al., 2004; Motta M. et al., 2005] (figura 2.4-4). Los últimos trabajos en este sentido han dado como resultado fibras de CNTs con una resistencia superior a 8 GPa y una rigidez mayor de 300 GPa [Koziol K. et al., 2007], las cuales se encuentran por encima de las correspondientes a las fibras de Kevlar®.

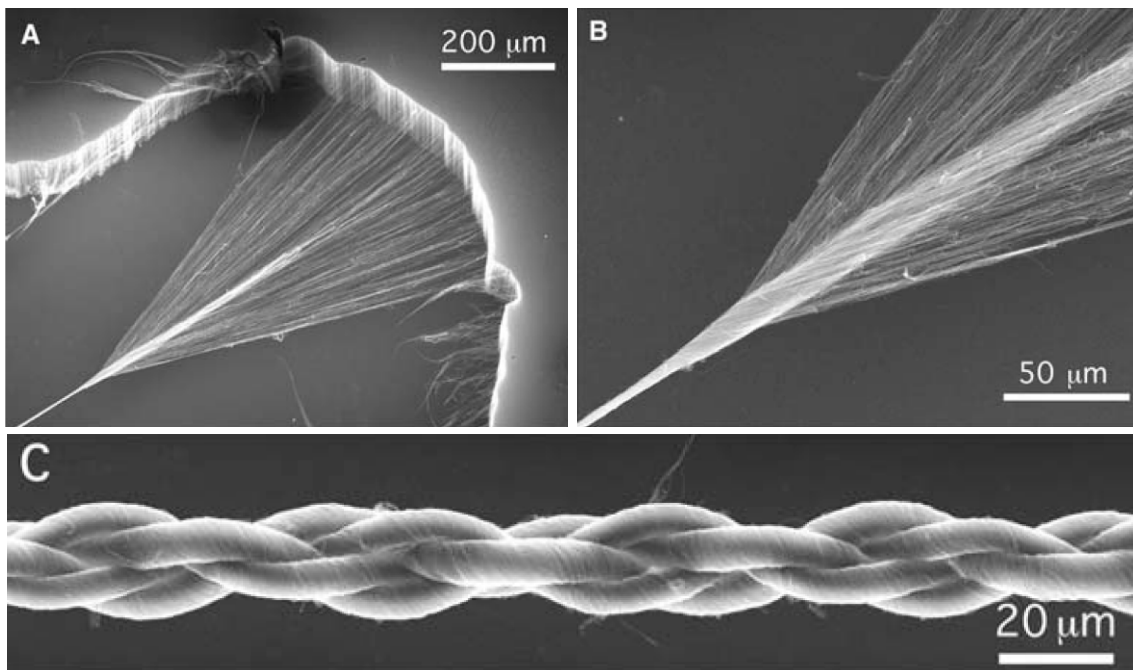


Figura 2.4-4. Micrografías SEM de: obtención de fibras directamente a partir de MWCNTs crecidos mediante CVD sobre un sustrato de Si (a), (b); fibra confeccionada a partir de cuatro filamentos entrelazados (c) [Zhang M. et al., 2004].

### 2.4.3 CNTs y nanoelectrónica

En el campo de la nanoelectrónica, los SWCNTs han despertado un gran interés dadas las posibles variantes semiconductoras y metálicas de esta nanoestructura, en combinación con la elevada densidad de corriente que admiten, y la posibilidad de un

transporte electrónico de tipo balístico. A finales de la década pasada, se fabricaron los primeros transistores de emisión de campo (FET) basados en un único SWCNT [Martel R. et al., 1998; Tans S. J. et al., 1998], y a principios de ésta se empezaron a fabricar los primeros circuitos lógicos [Bachtold A. et al., 2001] y se demostró su viabilidad como interconector (nanocables) [Kreupl F. et al., 2002].

Actualmente existen varias empresas que están invirtiendo una cantidad considerable de recursos en la fabricación de dispositivos electrónicos basados en CNTs, como Infineon Technologies AG (Alemania) o Nantero Inc. (EE.UU.). En particular, la empresa estadounidense centra sus esfuerzos en la fabricación de un nuevo tipo de memoria no-volátil de alta densidad y de acceso aleatorio (NRAM<sup>®26</sup>), con el objetivo de unificar y sustituir todos los tipos de memorias actuales tales como flash, SRAM y DRAM<sup>27</sup>.

Sin embargo, todavía queda un largo camino hasta obtener una electrónica basada en SWCNTs, dadas las importantes dificultades conceptuales y técnicas. Los principales retos consisten en obtener SWCNTs con una quiralidad controlada, a baja temperatura compatible con la tecnología CMOS (< 400 – 450 °C) [Morgen M. et al., 2000] y con la orientación, longitud y posición deseadas. En esta línea, varios autores han desarrollado técnicas para sortear estas dificultades. Por ejemplo, Collins y co-autores hicieron pasar una corriente suficientemente elevada a través de un MWCNT para quemar sus paredes conductoras, y dejar solamente un CNT semiconductor [Collins P. G. et al., 2001]. Más recientemente, Zhang y co-autores desarrollaron una técnica para atacar los SWCNTs metálicos de manera selectiva mediante un tratamiento combinado de plasma de CH<sub>4</sub> y posterior tratamiento térmico en vacío a 600 °C [Zhang G. et al., 2006]. Por último, Cantoro y co-autores demostraron la posibilidad de fabricar un FET con SWCNTs sintetizados a temperaturas inferiores a 400 °C mediante CVD térmico de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [Cantoro M. et al., 2006]. La clave de este último trabajo, según los autores, es la correcta reconstrucción del catalizador mediante un plasma de H<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>.

---

<sup>26</sup> En inglés: *Random Access Non-volatile Memory*.

<sup>27</sup> [www.nantero.com](http://www.nantero.com)

#### 2.4.4 Energías renovables

La investigación en células solares está experimentando un creciente interés por nuevos materiales orgánicos, sobre todo debido a la posibilidad de obtener células solares flexibles y de muy bajo coste de fabricación. Desde principios de esta década, se ha demostrado la viabilidad de las heterouniones formadas por SWCNTs y polímeros conjugados, como materiales fotovoltaicos. En estos dispositivos, los SWCNTs semiconductores hacen de aceptores (los SWCNTs semiconductores lo son de tipo “p” por naturaleza), los SWCNTs metálicos hacen de electrodo, y los polímeros hacen de donadores. En una de las primeras pruebas [Kymakis E. et al., 2002], la eficiencia de conversión conseguida fue del 0,04 %. Este valor se encontraba claramente lejos de ser competitivo con las células solares existentes, aunque hay que apuntar que el valor de eficiencia sin SWCNTs era del  $2,5 \cdot 10^{-5}$  % (¡3 órdenes de magnitud inferior!). Por otro lado, existen rutas para aumentar la eficiencia de estos dispositivos, como la funcionalización de los SWCNTs con fullerenos, dado que éstos son mejores aceptores de electrones [Pradhan B. et al., 2006]. En 2006, Miller y co-autores consiguieron fabricar células con una eficiencia del 0,46 % utilizando MWCNTs fluorinados como material del electrodo [Miller J. A. et al., 2006].

En el campo de las pilas de combustible, se han utilizado MWCNTs como soporte para membranas donde el platino cataliza las reacciones de oxidación y reducción [Wang C. et al., 2004; Shaijumon M. M. et al., 2006]. La ventaja que ofrece un depósito de MWCNTs verticalmente alineados es la posibilidad de aumentar ampliamente la superficie específica de los electrodos. Actualmente existen varias patentes al respecto en las que participa Samsung [Kim H. et al., 2005; Pak C. et al., 2006; Kwak C. et al., 2008]. Esta aplicación se muestra muy prometedora y podría encontrar un lugar en el mercado en los próximos 5 años [Endo M. et al., 2008].

Por otro lado, la elevada relación superficie/volumen de los MWCNTs y su carácter conductor propician una elevada capacidad faradaica por unidad de volumen en la configuración adecuada (CNTs agrupados pero aislados eléctricamente entre ellos), lo cual los convierte en excelentes candidatos para la fabricación de supercondensadores [Frackowiak E. et al., 2001; Du C. et al., 2005].



### 2.4.5 Sensores basados en CNTs

Los CNTs destacan por su capacidad para actuar como detectores de determinados gases, en el rango de los pocos ppm o incluso ppb. Los gases investigados han sido H<sub>2</sub> [Sagayo I. et al., 2007a], NO<sub>2</sub> [Qi P. et al., 2003; Sagayo I. et al., 2007b], NH<sub>3</sub> [Qi P. et al., 2003] o C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>P (un precursor utilizado para la fabricación del gas nervioso C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>FO<sub>2</sub>P) [Novak J. P. et al., 2003] entre otros. Un detector de gases basado en CNTs consiste, básicamente, en una red de SWCNTs o MWCNTs entrelazados sobre un área inferior a 1 mm<sup>2</sup>, dispuesta entre dos contactos eléctricos por los cuales se hace pasar una corriente. Su funcionamiento se basa en observar la variación de la resistencia óhmica del dispositivo en función de la concentración del gas a estudiar. Otra configuración contempla la utilización de un FET, en el que se observa la variación de su comportamiento eléctrico en función de la atmósfera que lo rodea [Kauffman D. R. et al., 2008].

Otro tipo de sensores, los biosensores, también encuentran en los CNTs un material idóneo para la detección de moléculas orgánicas en soluciones acuosas. Por ejemplo, mediante la funcionalización de los extremos de una matriz de VACNTs con grupos carboxílicos, es posible inmovilizar covalentemente moléculas de glucosa oxidasa. La reacción de estas moléculas con glucosas presentes en el medio produce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que, al reducirse catalíticamente sobre los CNTs, genera una señal eléctrica recogida a través de los CNTs [Lin Y. et al., 2004]. La principal ventaja de este dispositivo es la excelente selectividad del proceso de detección, lo cual simplifica notablemente el diseño. Con mecanismos de funcionamiento análogos, también se han fabricado numerosos dispositivos para la detección de moléculas de ADN [Cai H. et al., 2003; Wang S. G. et al., 2004; Kerman K. et al., 2004]. El primer trabajo sobre detección de biomoléculas mediante electrodos fabricados a partir de CNTs fue llevado a cabo por el grupo de Ajayan, en el que se observó la oxidación reversible de dopamina sobre la superficie de MWCNTs [Britto P. J. et al., 1996]. En cuanto la comercialización de este tipo de dispositivos, Nanomix Inc.<sup>28</sup> (EE.UU.) ofrece una variada gama de dispositivos tanto en la detección de gases como en la detección de biomoléculas.

---

<sup>28</sup> [www.nano.com](http://www.nano.com)

#### 2.4.6 Miscelánea

Una de las primeras aplicaciones exitosas de los CNTs fue la utilización de una de estas nanoestructuras como extensión de una punta de AFM convencional [Dai H. et al., 1996b, Cheung C. L., et al., 2000; Nishino T. et al., 2002], con lo que se consiguió una resolución espacial aún mayor. Concretamente, los perfiles topográficos obtenidos con puntas de AFM+CNT son más fidedignos, dado que la punta de un CNT presenta un radio de curvatura mínimo ( $R < 10$  nm), y el ángulo entre las paredes es nulo. Además, la elevada rigidez que presenta un CNT se traduce en una alta durabilidad de la punta. Estas puntas pueden encontrarse en el mercado a través de Xintek Inc.<sup>29</sup> (USA). Otras aplicaciones nanomecánicas de los CNTs incluye la fabricación de nanopinzas [Kim P. et al., 1999] o sondas capaces de medir fuerzas hasta el rango de los nN [Singh G. et al., 2007].

En el ámbito de los recubrimientos transparentes y conductores, el óxido de indio dopado con estaño ( $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$  o ITO<sup>30</sup>) y el óxido de zinc dopado con aluminio ( $\text{Al}:\text{ZnO}$ ) son actualmente los líderes indiscutibles. Sin embargo, existen varios trabajos en los que se describe la fabricación de láminas transparentes y conductoras a base de CNTs [Wu Z. et al., 2004; Ferrer-Anglada N. et al., 2004]. Estos recubrimientos consisten en capas delgadas ( $< 50$  nm) de SWCNTs extendidos de manera homogénea sobre una superficie. Si bien es complicado obtener un compromiso satisfactorio entre una alta conductividad y elevada transparencia ( $> 90$  %), este tipo de recubrimiento destaca sobre todo por la posibilidad de ser depositado sobre sustratos flexibles.

#### 2.4.7 Consideraciones sobre la toxicidad de los CNTs

Mucho se ha investigado ya sobre las múltiples aplicaciones de los CNTs, pero no existen todavía estudios contrastados sobre cómo puede afectar al cuerpo humano una exposición prolongada a este tipo de estructuras. Concretamente, estas consideraciones son de gran importancia cuando se trata de aplicaciones biomédicas, tales como la administración de fármacos.

---

<sup>29</sup> [www.xintek.com](http://www.xintek.com)

<sup>30</sup> En inglés: *Indium Tin Oxide*.

En un estudio realizado por Wang y co-autores, se observó cómo se distribuía una solución de SWCNTs funcionalizados con un marcador radiactivo inyectados en una rata. Los SWCNTs mostraron una mayor concentración en el estómago, los riñones y el tejido óseo, siendo éste último donde la permanencia resultó más prolongada. En contraste, se observó una presencia prácticamente nula en el cerebro [Wang H. et al., 2004] (figura 2.4-5).

Recientemente, se ha hecho público un estudio donde se describen los efectos observados en ratas tras su exposición a grandes cantidades de MWCNTs ( $\sim 50 \mu\text{g}$  por cada rata, inyectados en el mesotelio) [Poland C. A. et al., 2008]. Los resultados revelan una reacción análoga a la provocada por las fibras de asbestos, es decir, inflamación de los tejidos expuestos y formación de granulomas. Además, la toxicidad es marcadamente superior para MWCNTs con longitudes mayores de  $10 \mu\text{m}$ , lo cual se asocia con la dificultad que presentan los leucocitos para fagocitar estas estructuras.

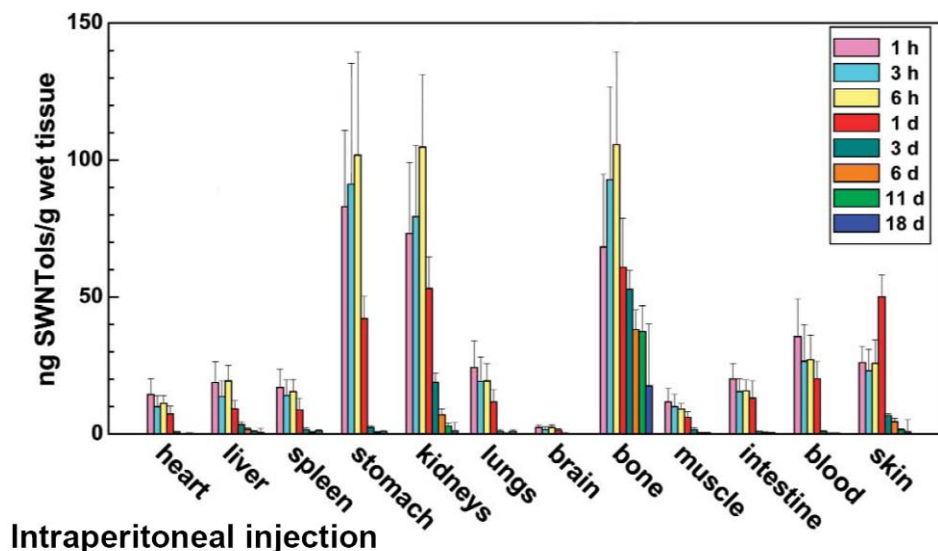


Figura 2.4-5. Permanencia de los MWCNTs inyectados en el cuerpo de una rata dependiendo de la zona del cuerpo [Wang H. et al., 2004].

En consecuencia, es altamente recomendable actuar con prudencia a la hora de manipular estas nanoestructuras, evitando cualquier contacto con ellas. Las medidas de seguridad deben pasar por una correcta protección de la piel y las vías respiratorias, mediante el uso de guantes y máscara integral. Por otra parte, cabe destacar que los estudios mencionados utilizan CNTs previamente separados mediante ultrasonificación

y/o funcionalización, pero la tendencia natural de estas estructuras es la de formar agregados de tamaños micrométricos, los cuales no se ha demostrado que sean capaces de llegar al tejido alveolar mediante su inhalación y causar efectos adversos [Lam C. W. et al., 2006].



---

## 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

### 3.1 El reactor de PECVD

En este apartado se describe el sistema experimental utilizado para el depósito de CNTs, haciendo hincapié en las partes más importantes, así como en las piezas y los accesorios que han requerido un diseño específico, acorde con la cámara de vacío utilizada y los procesos que se llevaron a cabo. También se hace mención de los aspectos más relevantes del proceso de depósito, desde el punto de vista experimental.

#### 3.1.1 La cámara de vacío, gestión de gases y parte eléctrica

El reactor utilizado para la producción de los CNTs tratados en este trabajo consiste en una cámara de alto vacío de acero inoxidable AISI316 con forma cilíndrica de 108 l de capacidad (figura 3.1-1), en la que las tapas delantera y trasera son accesorios intercambiables dependiendo del proceso a realizar, lo cual le confiere una gran versatilidad. Esta cámara fue diseñada por miembros de nuestro grupo de investigación y fabricada en los talleres de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. Su montaje y puesta a punto, que comprende todo el sistema de vacío, gestión de gases, sistemas de diagnóstico de procesos y alimentación eléctrica, fue realizado por los mismos miembros del grupo, así como la cámara accesoria del tipo “*load-lock*” y los diversos sistemas para introducción de muestras, tratamiento térmico, pulverización catódica y PECVD, que fueron diseñados y construidos expresamente para esta tesis doctoral. La etapa de potencia RF, las bombas de vacío y la instrumentación son equipos y componentes comerciales.

La producción de vacío en la cámara se realiza en dos pasos: primero con una bomba rotatoria de paletas de doble etapa (vacío primario), con una velocidad de bombeo de 18 m<sup>3</sup>/h para bombear el aire de la cámara o la precámara desde la presión atmosférica; y segundo, con una bomba turbomolecular (vacío secundario) con velocidad de bombeo

de 350 l/s, en serie con otra bomba mecánica de paletas de 40 m<sup>3</sup>/h. Este último es el circuito de bombeo durante el proceso de depósito, sin oxígeno. Esta configuración evita que dentro del cuerpo de la bomba mecánica haya gases inflamables junto con oxígeno. La cámara también dispone de una bomba *roots* para casos en los que es necesario el bombeo de flujo de gas elevado. Para medir la presión en el interior del reactor, se dispone de un medidor *Pirani*, calibrado con argón ( $10^5 - 10^{-1}$  Pa) y un medidor *Penning* ( $10^{-1} - 10^{-5}$  Pa). Para el control de la presión durante los procesos se utiliza un medidor capacitivo ( $10^3 - 10^{-1}$  Pa). La presión límite del sistema en condiciones óptimas es de  $10^{-3}$  Pa.

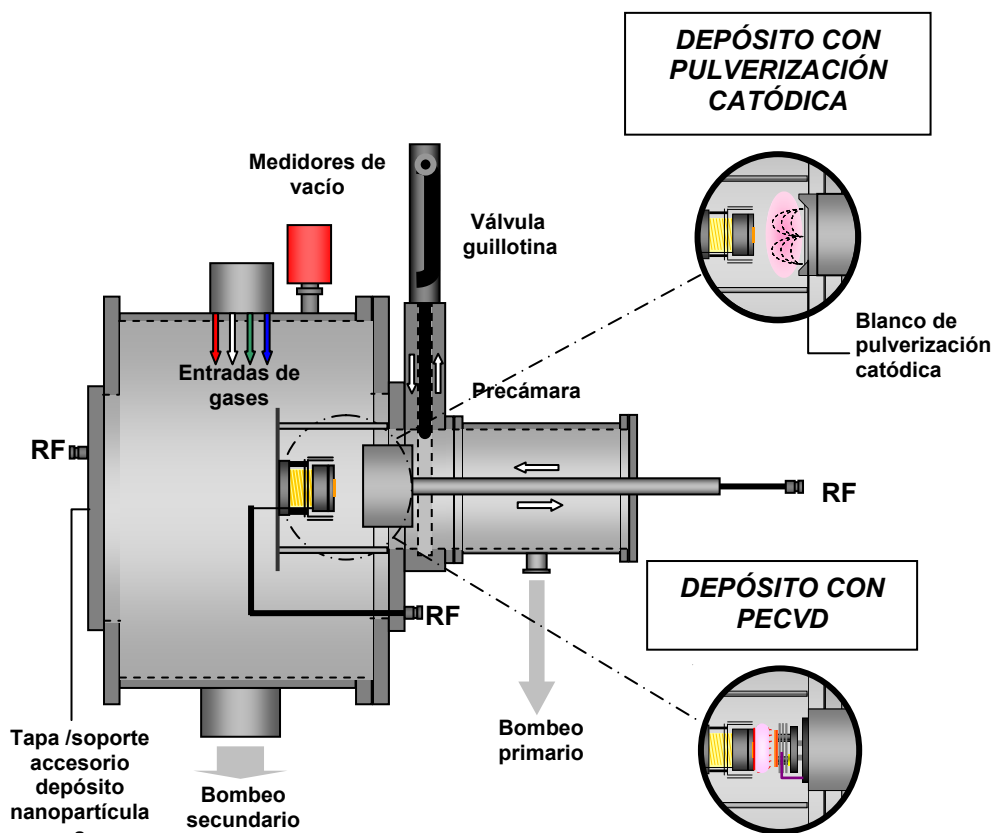


Figura 3.1-1. Equipo de depósito en su configuración para el depósito de CNTs. Dispone de un cátodo portamuestras para el proceso PECVD, un brazo portamuestras, un brazo con cabezal de pulverización catódica y otro brazo con cabezal calefactor.

En cuanto al equipo necesario para la generación de un plasma, el sistema cuenta con dos fuentes de potencia: un generador de radiofrecuencia (13,56 MHz) con una potencia de salida máxima de 500 W, marca Hüttinger®; y una fuente de DC-pulsada ENI®

modelo RPG-50, de 5 kW de potencia máxima de salida, y capaz de trabajar con frecuencias pulsadas de 50 a 250 kHz.

Para los procesos en los que se requiere una temperatura superior a la ambiente, el sistema dispone de una fuente de alimentación alterna de 900 W de potencia media máxima, controlada por un dispositivo PID<sup>31</sup>, para obtener una rampa de temperatura deseada, obteniendo la lectura de la misma a través de un termopar de tipo K. La entrada de gases (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) está controlada por reguladores de flujo másico, que permiten una selección precisa de la mezcla de gases utilizada. Todas las válvulas presentes en las líneas de gases son neumáticas, mientras que el resto son manuales. Las juntas que sellan las uniones de los diferentes puertos son de fluoroelastómero (Viton®). En el ANEXO II (§ 7.2) se observa en detalle el esquema del sistema de vacío y el de gestión de gases.

Conceptualmente, este reactor está pensado para poder realizar todos los pasos del depósito de CNTs sin necesidad de exponer la muestra al aire, lo cual evita principalmente el depósito de contaminantes. La precámara, además de preservar las condiciones de alto vacío de la cámara principal, sirve como un puerto intercambiable, al que se acoplan los diferentes accesorios necesarios para el depósito de CNTs. Estos accesorios son:

- **Un brazo portamuestras**, necesario para transferir la muestra al interior de la cámara principal.
- **Un cabezal de pulverización catódica**, para depositar el material catalizador, así como otros materiales en lámina delgada que eventualmente pueden ser requeridos para actuar como barreras de difusión del primero (ver § 4.1.1)
- **Un cabezal calefactor**, para el proceso de tratamiento térmico del catalizador y para el depósito de CNTs.

### 3.1.2 Accesorio para la producción de CNTs

El accesorio para la producción de CNTs mediante CVD y PECVD ha sido diseñado durante el transcurso de este trabajo y fabricado y modificado en los talleres de la

---

<sup>31</sup> Proporcional-Integrador-Derivador. En inglés: *Proportional-Integrativ-Derivative*.



Universidad de Barcelona, así como en las instalaciones de MONOCROM S.L.. Debido a que la temperatura de trabajo es superior a 700 °C, contiene múltiples elementos fabricados con materiales refractarios. También por este motivo, la configuración actual es el fruto de múltiples ensayos que han conducido a un dispositivo cuyas principales ventajas son su sencillez, robustez y durabilidad de sus componentes, lo que conduce a una excelente reproducibilidad en las condiciones de trabajo.

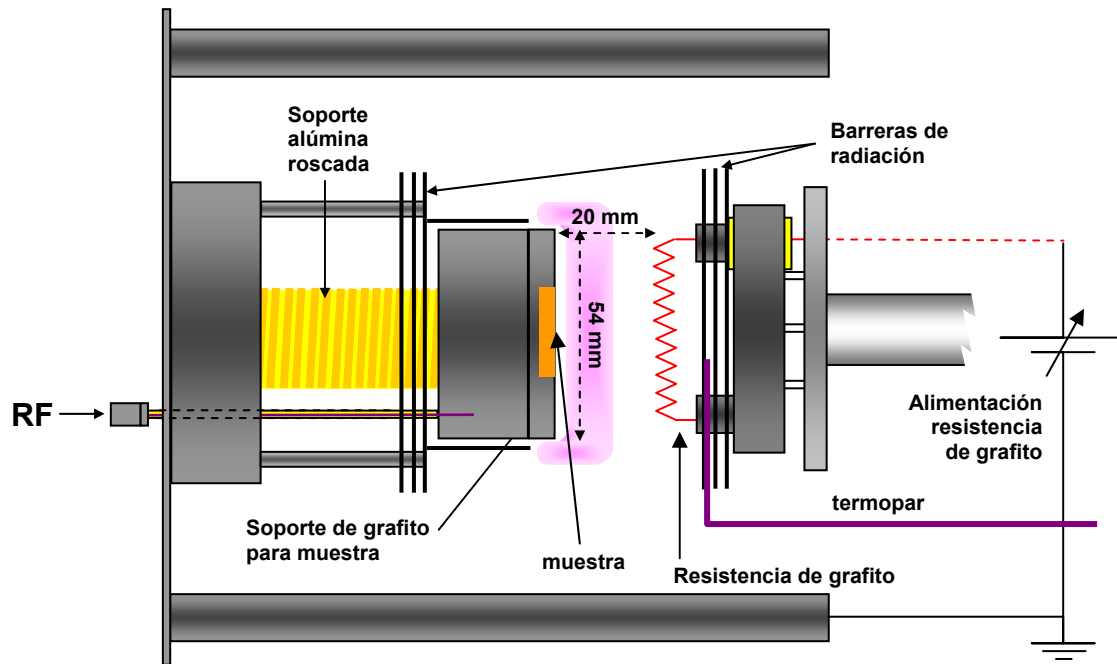


Figura 3.1-2. Esquema ampliado del accesorio para el depósito de CNTs mediante PECVD.

Este accesorio, que se muestra con detalle en la figura 3.1-2 consiste en una platina de acero inoxidable montada sobre una tapa acoplada a la cámara principal del reactor. Esta tapa es completamente independiente del resto del sistema, por lo que puede ser desacoplada y trasladada a otro reactor. Sobre la platina de acero se halla un soporte de alúmina en forma de cilindro roscado. En el extremo de este cilindro hay montado otro soporte cilíndrico de grafito, donde se encaja el portamuestras, también realizado en grafito. Estas dos piezas forman el cátodo. El cilindro de alúmina tiene dos funciones, por una parte soporta el portamuestras de una manera sólida y, por otra, lo aísla eléctricamente y térmicamente del resto del reactor. Para polarizar el portamuestras, se utiliza un cable coaxial conectado en su parte final mediante un alambre de tungsteno debidamente aislado y apantallado eléctricamente para no tener pérdidas de potencia RF durante la

creación del plasma. Además, el portamuestras se rodea parcialmente con unas chapas de molibdeno conectadas a tierra y situadas a una distancia de entre 1 y 2 mm que actúan como pantallas de radiación. La única superficie sin recubrir es aquella en la que se sitúan los sustratos. De esta manera, se consigue un adecuado aislamiento térmico, que impide las pérdidas por radiación del grafito y, además, permite la formación de una descarga estable solamente en la superficie donde se halla el sustrato, puesto que es aquí donde se disipa la potencia RF principalmente. La distancia máxima entre las chapas de molibdeno y el grafito por debajo de la cual se evita la formación de plasma viene determinada por la ley de *Paschen*, que relaciona el potencial de ruptura  $V_B$ , necesario para la creación de una descarga, con el producto de la presión de trabajo,  $p$ , por la distancia entre ánodo y cátodo,  $d$ , mediante la expresión empírica:

$$V_B = \frac{apd}{\ln(pd) + b} \quad (3.1.a)$$

Donde  $a$  y  $b$  son constantes propias de la mezcla de gases implicada. La determinación de estas constantes es complicada en nuestro sistema, aunque experimentalmente se comprobó que la distancia  $d$  se halla alrededor de los 3 mm bajo las condiciones de depósito de CNTs ( $p = 100$  Pa).

### 3.1.2.1 Brazo portamuestras

El brazo portamuestras (figura 3.1-3) consiste básicamente en dos cilindros concéntricos. El cilindro del interior se encuentra conectado a una copa de aluminio que actúa como pinza o mordaza para el portamuestras, mientras que el cilindro exterior está conectado a una copa que envuelve la pinza. El desplazamiento de la pinza con respecto a la copa exterior hace que esta se cierre o se abra, aprisionando o liberando el portamuestras. Los puntos clave de este sistema son:

- **El sistema de sellado**, que asegura el mantenimiento del alto vacío dentro de la cámara.
- **El sistema de desplazamiento relativo entre ambos ejes**, que permite el movimiento lineal de la pinza con respecto a la copa exterior de manera reversible. Por un lado, el apriete se realiza mediante un tornillo situado en el

extremo exterior del sistema. Cuando la pinza se desplaza hacia la copa, se contrae para aprisionar el portamuestras. Para liberarlo, es necesario hacer una fuerza de desplazamiento en sentido inverso que permita desencajar la pinza de la copa. Para ello se coloca un muelle también en la parte exterior que actúa de resorte una vez se afloja el tornillo de apriete.

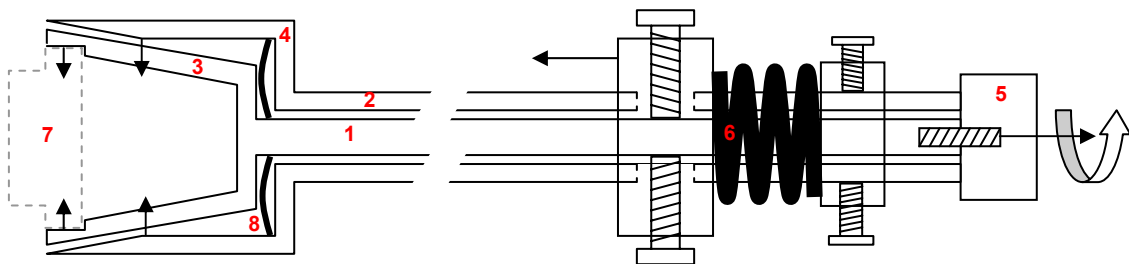


Figura 3.1-3. Esquema representativo del brazo portamuestras, donde se indican las partes más importantes: cilindro interior (1); cilindro exterior (2); pinza (3); copa (4); tornillo de apriete, que desplaza la pinza hacia la copa haciendo que esta se cierre sobre el portamuestras (5); resorte para liberar la pinza de la copa (6); portamuestras (7); Sellado de vacío (8). Las flechas de color negro indican el sentido y el punto de aplicación de las fuerzas implicadas en el sistema. En el esquema se omite el sistema de centrado.

### 3.1.2.2 Calefacción

El accesorio calefactor sufrió diversas modificaciones a lo largo del trabajo [García-Céspedes J., 2004], y su configuración final es la que aquí se detalla. Se eligió una configuración de calentamiento frontal de la muestra (la distancia entre la superficie del sustrato y la calefacción es de 20 mm), dada la simplificación que esto introducía en todo el sistema. De esta manera, la mayoría de piezas se encuentran siempre a una

temperatura inferior a 300 °C, desde el cilindro de alúmina que soporta el portamuestras hasta la plataforma de aluminio sobre la cual va montado el elemento resistivo. En la figura 3.1-4.a se muestra una imagen de éste, que consiste en un disco de grafito fresado en forma de “cenefa griega”. Su diámetro es de 60 mm y el grosor en la parte radiante es de ~ 1 mm. Con ello se consigue una resistencia total del disco de entre 4,2 y 4,5 Ω. En la figura 3.1-4.b se muestra la evolución de la resistencia durante un proceso de calentamiento. La bajada inicial desde 5,3 Ω hasta 4,2 Ω se debe a que durante el calentamiento, las piezas de la calefacción se dilatan ligeramente, mejorando el contacto eléctrico de las partes y reduciendo la resistencia. A partir del minuto 25 (en el que la potencia se sube a 300 W, la resistencia empieza a aumentar, como es de esperar en un material con comportamiento metálico. La resistencia de grafito presenta las siguientes ventajas con respecto a otros materiales:

- **Excelente estabilidad térmica.** El carbono (grafito) es el elemento con el punto de fusión más elevado, cercano a los 3650 °C.
- **Excelente resistencia a la corrosión.** Tanto el proceso de tratamiento térmico del catalizador como el depósito de CNTs se realiza en un ambiente reductor altamente corrosivo ( $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $NH_3$ ), por lo que la utilización de un metal refractario como W o Ta, a las temperaturas implicadas (temperatura del elemento calefactor  $\geq 1000$  °C) es desaconsejable. De hecho, se hicieron ensayos previos con estos metales para la fabricación del elemento calefactor, pero se descartó su uso después de comprobar la corta vida útil de estos sistemas (< 2 h). En contraste, la vida útil de la calefacción de grafito supera ya las 500 h, y sigue en perfecto estado.
- **Resistividad casi constante.** Como se ha podido comprobar, la resistencia del disco calefactor varía menos de un 5 % durante un proceso de depósito estándar.
- **Simplicidad.** El coste del grafito es bajo en comparación con cualquier otro metal refractario. Además, su baja resistencia mecánica facilita su mecanización. Sin embargo, es un material bastante frágil en su forma sinterizada, por lo que es necesario un cuidadoso proceso de fresado.

Dada la configuración escogida, en la que el elemento radiante se halla enfrentado con el sustrato, es necesario considerar los diferentes efectos que puede introducir la

presencia de un filamento caliente en el proceso de depósito. Por un lado, la emisión termiónica produce un aporte extra de electrones al medio. Concretamente, se puede calcular la densidad de corriente emitida por el disco de grafito en función de la temperatura utilizando la expresión de Richardson-Dushman [Dushman S., 1923]:

$$J(T) = \frac{4\pi mk^2 e}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (3.1.b)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón,  $e$  su carga eléctrica,  $k$  es la constante de Boltzman,  $h$  es la constante de Planck, y  $W$  es la función de trabajo del material. Para este cálculo se ha tomado  $W = 4,4$  eV [Fomenko V. S., 1966]. Esto nos da, para una temperatura del elemento calefactor de  $T = 1300$  K, una densidad de corriente de  $\sim 1$  nAcm<sup>-2</sup> (corriente emitida por una de las caras), lo cual equivale a una inyección de  $\sim 1,6 \cdot 10^{10}$  electrones por segundo y por cm<sup>2</sup>. El papel principal de este flujo de electrones procedentes del elemento calefactor es, presumiblemente, ayudar a la creación y estabilización del plasma ya que supone un aporte extra de electrones primarios.

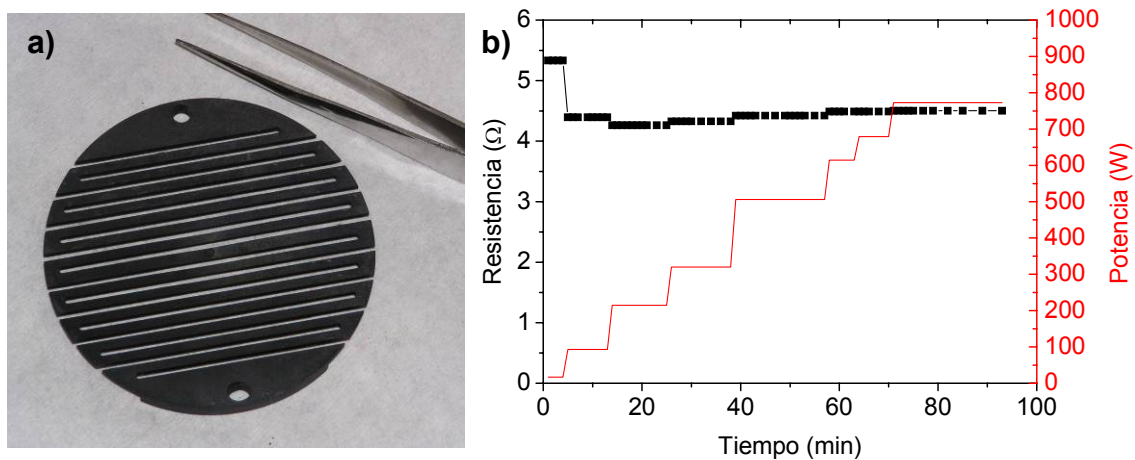


Figura 3.1-4. Fotografía de la resistencia de grafito utilizada como elemento calefactor. Su diámetro es de 60 mm, y su grosor de  $\sim 1$  mm (a). Registro experimental del valor de la resistencia y la potencia suministrada, en función del tiempo (b).

Por otra parte, la resistencia de grafito incandescente puede facilitar la descomposición de las moléculas de gas circundante, contribuyendo así a aumentar la densidad de especies precursoras para el crecimiento de CNTs, tales como H, N, NH o NH<sub>2</sub> [Cruden B. A. et al., 2003]. Sin embargo, estas consideraciones son comunes para filamentos de

W, Ta o Rh, que a su vez pueden presentar una acción catalizadora, pero no podemos especular sobre este efecto en el caso del C.

### 3.1.2.3 *Cabezal de pulverización catódica*

El accesorio para el depósito mediante pulverización catódica asistido por magnetrón fue diseñado y montado por el grupo FEMAN (figura 3.1-5). Se trata de un cátodo donde el blanco de pulverización catódica es la única superficie susceptible de ser bombardeada iónicamente. El diámetro de los blancos es de 3". El resto de la superficie del cátodo está cubierta por una carcasa metálica que evita la formación de plasma, de manera análoga a como sucede con el cátodo portamuestras. El aislamiento eléctrico del cátodo se efectúa mediante un separador de alúmina. El magnetrón se encuentra en el interior de una carcasa metálica. Esta carcasa es de aluminio por el lado expuesto al blanco, y de hierro "dulce" por el lado opuesto. De esta manera, las líneas de campo magnético traseras quedan confinadas dentro del núcleo férrico, mientras que por el otro lado siguen el camino representado en la figura 3.1-5. La aplicación de este campo magnético adicional durante un proceso de pulverización catódica realiza la función de confinar una mayor densidad de electrones en las inmediaciones del blanco, con lo que se incrementa el grado de ionización del gas (generalmente argón), y con ello el bombardeo iónico del cátodo y el ritmo de pulverización catódica. Los imanes están refrigerados por agua, debido a que el bombardeo iónico podría elevar su temperatura por encima de la temperatura de Curie, y entonces el magnetrón perdería su imanación permanente de manera irreversible.

Todos los depósitos de pulverización catódica se han realizado a presiones relativamente altas (1 – 8 Pa), densidades de potencia RF relativamente bajas (0,3 – 1,4 Wcm<sup>-2</sup>) y a temperatura ambiente. La elevada presión utilizada hace que el recorrido libre medio,  $\lambda$ , de los átomos en el espacio comprendido entre el cátodo y el sustrato se encuentre entre 3 y 23 mm, de acuerdo con la expresión:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_0^2 P} \Rightarrow \lambda_{Ar} (mm) \approx \frac{24}{P(Pa)} \quad (3.1.c)$$

Donde  $\sigma$  es la sección eficaz,  $n$  es la densidad atómica,  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura,  $d_0$  es el diámetro medio de los átomos/moléculas del gas (en la aproximación, se ha escogido  $T = 300$  K y  $d_0 = 0,195$  nm, correspondiente al diámetro covalente del átomo de argón, la presión está en Pa y  $\lambda$  en mm). La expresión (3.1.c) difiere de la utilizada para el aire atmosférico o en vacíos extremos, en que el gas residual suele estar formado por moléculas diatómicas o agua. En este caso se toma un diámetro medio  $d_0 = 0,37$  nm, lo cual proporciona recorridos libres medios unas 4 veces inferiores,  $\lambda(\text{mm}) = 6,8/P(\text{Pa})$ . Dado que la distancia entre el blanco de pulverización catódica y el sustrato es de 70 mm típicamente, y teniendo en cuenta que se trata de una fuente extensa, los depósitos de pulverización catódica realizados gozan de una direccionalidad prácticamente nula. Por otro lado, los valores de potencia utilizados aseguran un ritmo bajo de depósito. Con estas condiciones se pretende obtener depósitos metálicos amorfos y homogéneos, con un ritmo de depósito suficientemente bajo como para obtener un control óptimo del espesor de las láminas, puesto que éstas deben hallarse en el rango de 2 a 10 nm.

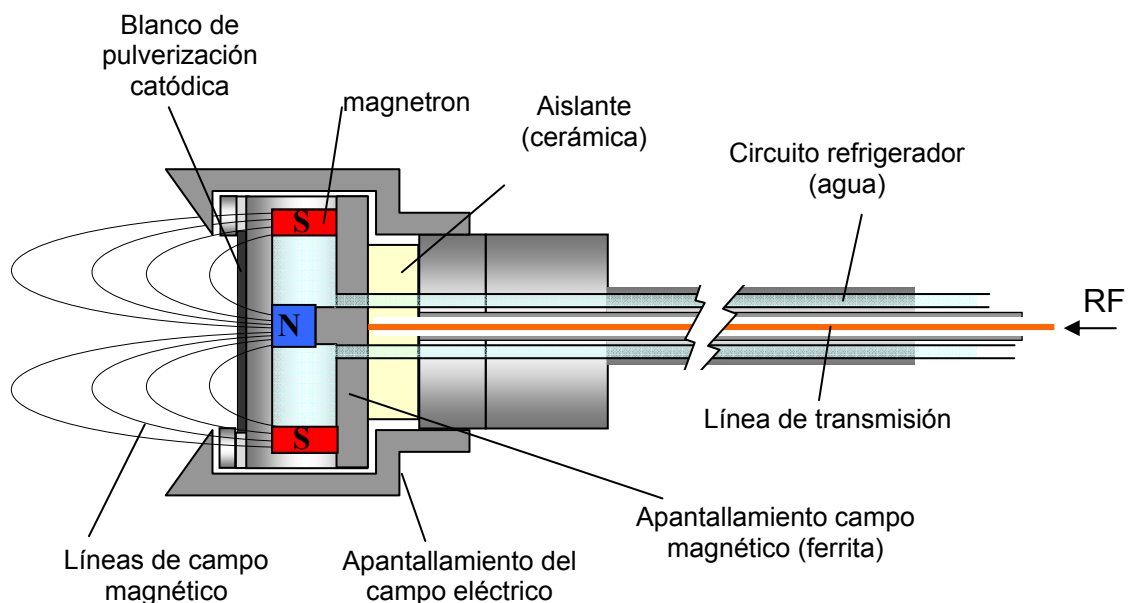


Figura 3.1-5. Esquema del cabezal de pulverización catódica utilizado para el depósito del material catalizador.

Los blancos utilizados en el transcurso de este trabajo son principalmente de Co, Ni y Fe. Todos ellos son materiales ferromagnéticos, por lo que su colocación sobre el

cátodo del cabezal de pulverización catódica reduce significativamente la intensidad del campo magnético del magnetrón. Por este motivo, es conveniente utilizar blancos lo más delgados posible. En el caso del Fe y Ni, se trata de chapas de 100  $\mu\text{m}$  de espesor. En cambio, el blanco de Co es un disco de 1/8" de espesor.

### 3.1.3 Control de la temperatura

La temperatura de trabajo es uno de los parámetros más determinantes en la estructura resultante de los CNTs, por lo que su control es esencial de cara a una investigación rigurosa. Sin embargo, la temperatura ha sido el parámetro que más dificultades ha presentado para su medición. A continuación se detallan los factores que dificultaron este proceso, así como el método de medición escogido finalmente.

Usualmente, la medición de la temperatura del sustrato durante un proceso se realiza mediante un termopar colocado en una posición fija del portamuestras, y asegurando un íntimo contacto térmico del sustrato con la superficie del portamuestras. En los hornos de CVD convencionales (ver § 2.3.3), el termopar está colocado sobre la superficie radiante, en contacto con el tubo de cuarzo. Esto asegura una lectura fiable y bien correlacionada con la potencia disipada por el elemento calefactor. Además, el sustrato está totalmente rodeado por la superficie calefactora, con lo que se obtiene una diferencia mínima entre la temperatura medida y la temperatura real de la superficie del sustrato. En nuestro caso, el diseño del reactor es conceptualmente muy diferente. La colocación de un termopar en contacto con el portasustratos es inviable por dos razones. Por un lado, el portamuestras está aislado eléctricamente, por lo que no se puede contactar ninguna pieza metálica, puesto que cortocircuitaría el cátodo e impediría la formación del plasma. Si bien se probó de colocar la carcasa de metal del termopar en posición flotante, experimentalmente se observó que la señal de RF interaccionaba con el termopar por un efecto condensador, falseando la lectura proporcionada. En segundo lugar, y más importante aún, no se puede colocar un termopar enterrado en el portamuestras si éste se introduce y se extrae en cada depósito con el método de precámara. La solución por la que se optó finalmente fue la de colocar un termopar en la parte trasera de la primera placa de radiación del cabezal calefactor (chapa de



molibdeno, figura 3.1-2). Seguidamente se procedió a calibrar la diferencia de temperatura entre esta posición y la superficie del sustrato. Para ello, se colocó un termopar enterrado en el portamuestras de grafito –de manera temporal, solamente para este experimento– y se midió simultáneamente la temperatura en ambos puntos durante un proceso de calentamiento. De esta manera, se hizo posible una lectura indirecta –aunque fiable– de la temperatura del sustrato durante los procesos de PECVD. En la figura 3.1-6 se observa la evolución en la lectura de temperatura de los dos termopares colocados. La potencia calefactora se incrementó de manera discreta para visualizar más claramente la respuesta de cada termopar. El calentamiento se efectuó en condiciones similares a las de un depósito convencional de CNTs. Inicialmente se efectuó el calentamiento en una atmosfera de  $H_2$  de 200 Pa. Esta etapa equivaldría al periodo de tratamiento térmico de la capa de material catalizador.

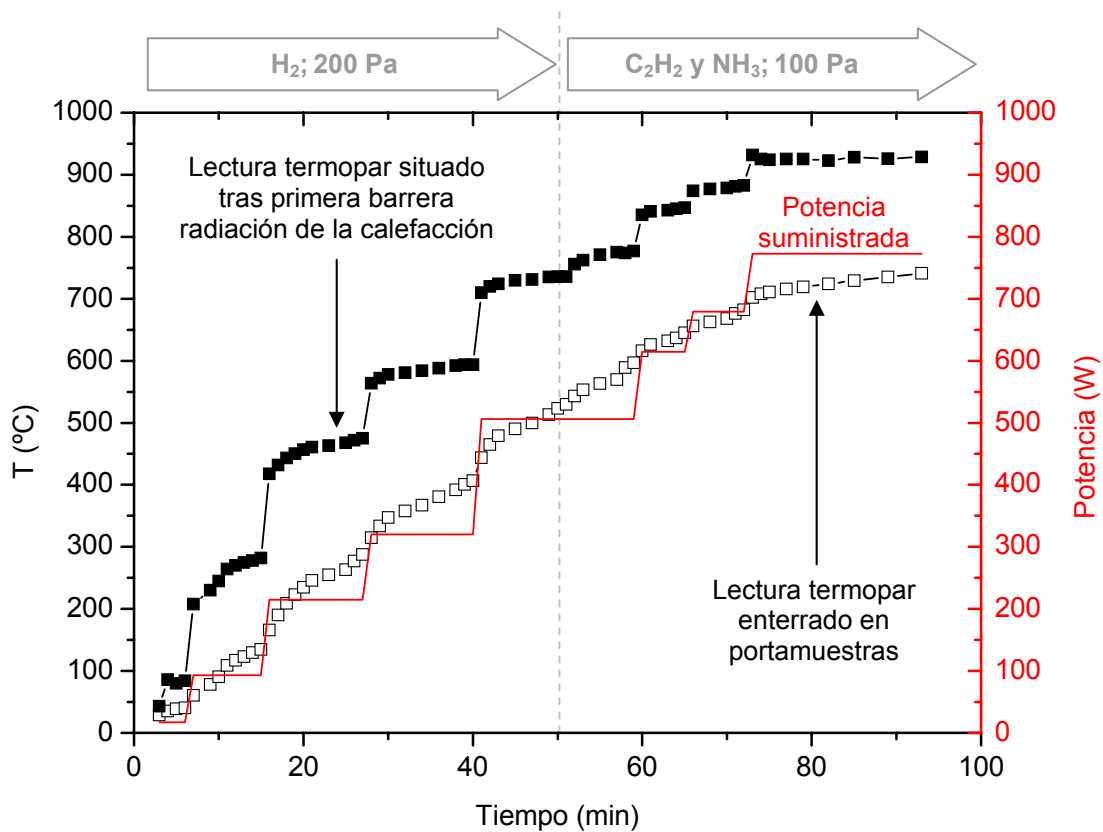


Figura 3.1-6. Gráfica en la que se representa la lectura de los termopares colocados en el portamuestras y detrás de la resistencia calefactora (eje de la izquierda), y la evolución de la potencia disipada (eje de la derecha).

Hacia el minuto 50, cuando la temperatura en el portamuestras llegó a  $\sim 500$  °C, se sustituyó el  $H_2$  por la mezcla de gases de  $C_2H_2$  y  $NH_3$  (25 y 50 sccm, respectivamente), y se redujo la presión a 100 Pa, manteniendo la potencia de calefacción constante. En este punto se observa un aumento de la temperatura en ambos puntos, que responde al hecho de que la nueva mezcla de gases presenta una conductividad térmica menor, lo que hace que calor de la superficie del sustrato se evacue un ritmo menor. Además, una presión menor también acentúa este efecto. La evolución de la temperatura tras cada subida en la potencia calefactora es diferente para cada punto de medición. En primera instancia, la subida de temperatura tiene un comportamiento exponencial asintótico, con un tiempo de respuesta menor para el termopar situado tras la primera barrera de radiación del calefactor, como es de esperar, puesto que se encuentra más cerca de la fuente de calor y la inercia térmica de la barrera de radiación es mucho más baja que la del portamuestras de grafito. Sin embargo, la temperatura no llega a adquirir un valor estacionario en ninguno de los dos termopares, dado que la masa a la cual están conectados no está perfectamente aislada térmicamente. Pasado un tiempo prudencial, la diferencia entre ambas lecturas de la temperatura tiende a un valor constante cercano a 200 °C. Este proceso de calibración se realizó periódicamente para compensar posibles derivas de la resistencia calefactora.

#### **3.1.4 Fuentes de potencia para la producción de plasmas fríos**

Durante este trabajo se han utilizado dos fuentes para la producción de plasma en los experimentos llevados a cabo. Para los depósitos de pulverización catódica, solamente se utilizó la fuente de RF, mientras que para el depósito de CNTs también se utilizó la fuente de DC–pulsada. En el depósito de CNTs mediante PECVD con una fuente DC, el parámetro de mayor interés es el valor del campo eléctrico promedio que se genera en las vainas, y que es el responsable del crecimiento verticalmente alineado (ver § 2.3.3.6). Para hallar su valor, es necesario conocer el espesor,  $d$ , de la vaina que rodea el cátodo. El campo eléctrico se obtiene dividiendo el valor del potencial de polarización aplicado entre  $d$ , puesto que toda la caída de potencial se produce dentro de este espesor. Sin embargo, el cálculo de este valor es complicado, puesto que depende

de valores como la temperatura y densidad electrónicas ( $T_e$  y  $n_e$ , respectivamente) y el potencial del plasma,  $V_p$ , según la siguiente expresión [Lieberman M. A. et al., 1994]:

$$d = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \left( \frac{2e|V_p - V_s|}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad (3.1.d)$$

Donde  $V_s$  es el potencial de polarización del sustrato,  $\varepsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío,  $e$  es la carga del electrón y  $k_B$  es la constante de Boltzman. Para la medición de estas magnitudes es necesario el uso de sondas eléctricas como la de Langmuir. Debido a la falta de disponibilidad y a otras dificultades previsibles como la contaminación por depósito de carbono en la sonda, se utilizó el valor del potencial de autopolarización (*self-bias*) del cátodo como parámetro de control. De esta manera se pudo correlacionar el grado de alineamiento de los CNTs con las condiciones del plasma. En el caso de la fuente de DC-pulsada, la propia fuente proporciona el valor de potencial de en el cátodo, mientras que para la fuente de RF, es necesaria la utilización de una sonda externa. En una descarga de RF el potencial al que se somete el cátodo es oscilante, pero cuando el área de los electrodos es diferente, como en nuestro caso, se genera una caída de potencial promedio diferente en el cátodo y el ánodo. Empíricamente se ha deducido una expresión que relaciona la caída de potencial en las vainas con las superficies específicas de los electrodos [Lieberman M. A. et al., 1994]:

$$\frac{\langle V_a \rangle_t}{\langle V_c \rangle_t} \approx \left( \frac{S_c}{S_a} \right)^q \quad (3.1.e)$$

donde  $q$  depende de las condiciones de la descarga ( $1 < q < 4$ ) y  $\langle V_a \rangle_t$  y  $\langle V_c \rangle_t$  son los promedios temporales del potencial de ánodo y cátodo, respectivamente.  $S_c$  y  $S_a$  son las superficies específicas del cátodo y del ánodo respectivamente. Nótese que uno de los electrodos comprende las paredes interiores del reactor, que están conectadas a tierra, con un área mucho mayor que el electrodo aislado. Debido a la mayor movilidad electrónica y a que la densidad de corriente es mayor en el electrodo aislado, por ser más pequeño, generalmente el cátodo (negativo) corresponde al electrodo aislado.

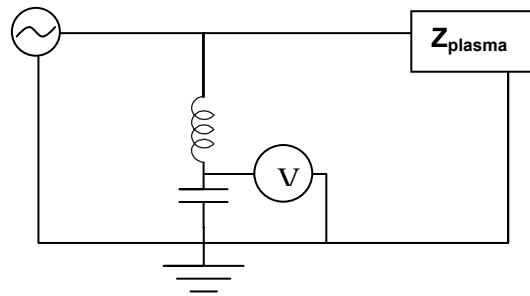


Figura 3.1-7. Esquema donde se representa el circuito de filtrado de la señal para obtener el valor de la tensión de autopolarización.

Para medir la tensión de autopolarización del cátodo, se utilizó un circuito de filtrado de la señal de RF, el cual se muestra esquematizado en la figura 3.1-7. Se trata de un sencillo filtro “pasabajos” formado por una bobina de  $L = 1,62 \cdot 10^{-5}$  H, mediante la cual se bloquea la señal de RF (13,56 MHz) y se deja pasar sólo la componente continua superpuesta, cuyo valor de tensión se mide con un multímetro digital. El condensador del circuito deriva a masa la corriente residual de la señal de RF ( $C = 33$  nF) debido a su baja impedancia a esa frecuencia

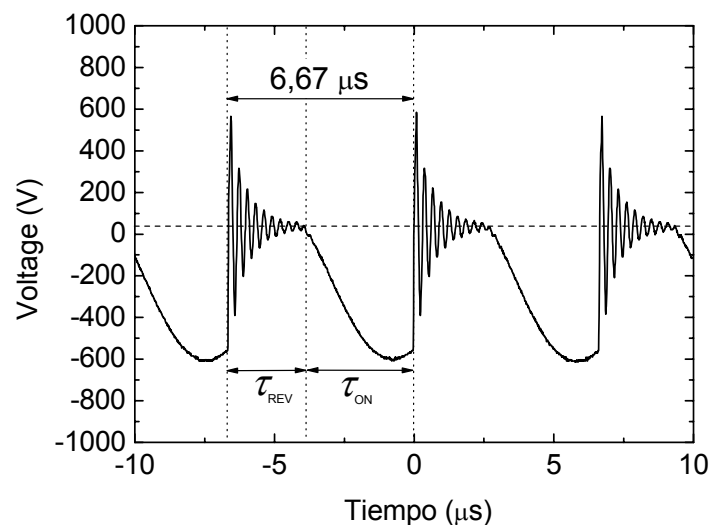


Figura 3.1-8 Forma del pulso correspondiente a una descarga asimétrica bipolar de DC-pulsada, con 150 kHz de frecuencia, 63 % de ciclo útil y 50 W de potencia de salida. La señal fue adquirida por un osciloscopio vía una sonda de atenuación. El plasma se enciende durante el pulso negativo ( $\tau_{ON}$ ). El pulso positivo ( $\tau_{REV}$ ) es siempre de + 37 V, mientras que el pulso negativo puede ser de hasta varios kV.

En cuanto a la fuente de DC-pulsada, es necesario captar con un osciloscopio la señal de los pulsos, ya que idealmente se debería tratar de pulsos cuadrados bien definidos,

pero en realidad presentan la forma de la figura 3.1-8. No obstante, la señal de alta frecuencia ( $\sim 3$  MHz) que se observa superpuesta al pulso positivo es un artefacto del sistema de medida.

### 3.1.5 Proceso de depósito de CNTs

El procedimiento a seguir para el depósito de CNTs incluye los siguientes pasos:

- **Depósito de una lámina delgada de un metal (Fe, Ni o Co), de entre 2 y 10 nm.**
- **Tratamiento térmico en atmósfera reductora ( $H_2$  o  $NH_3$ ), de 10 a 30 minutos, a una presión de 200 Pa.** El proceso de calentamiento se realiza mediante un sistema PID. La temperatura de consigna es la temperatura a la cual se realizará el depósito de CNTs. Ésta puede oscilar entre  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Una vez alcanzado el valor de consigna, se mantiene la temperatura durante un periodo que va de 1 a 5 minutos.
- **Cambio de gas reductor (o no).** Generalmente, se realiza el tratamiento térmico con  $H_2$ , y posteriormente se cambia a  $NH_3$  para el depósito. La presión de trabajo se establece en  $\sim 80$  Pa. Este paso dura 2 minutos.
- **Encendido del plasma.** Se genera un plasma de RF o DC–pulsada, dependiendo de la fuente utilizada. Se deja un periodo de 2 minutos entre el encendido y la entrada de  $C_2H_2$ , para dar tiempo suficiente para adaptar la carga del plasma (en el caso de que éste sea de RF).
- **Introducción de  $C_2H_2$ .** A partir de este momento se considera que comienza el depósito de los CNTs. La presión de trabajo se establece generalmente a  $\sim 100$  Pa.
- **Apagado del sistema.** Transcurrido un periodo que puede oscilar entre 5 y 30 minutos, se cierran las entradas de gases, se apaga el plasma y la calefacción, y se deja enfriar al sistema.

Si se desea realizar un depósito de CNTs mediante CVD térmico, el único cambio consiste en no encender el plasma. Por otro lado, puede suceder que sea necesario el depósito de una barrera de difusión previamente al depósito del material catalizador.

### 3.1.6 Propuesta de diseño de un reactor PECVD secuencial

En el marco de la colaboración establecida con MONOCROM S. L., se realizó el diseño de un nuevo reactor PECVD con el objetivo de implementar dicho dispositivo en una pequeña línea de producción, para el tratamiento de electrodos de LDAPs mediante el depósito de CNTs (véase § 5.2).

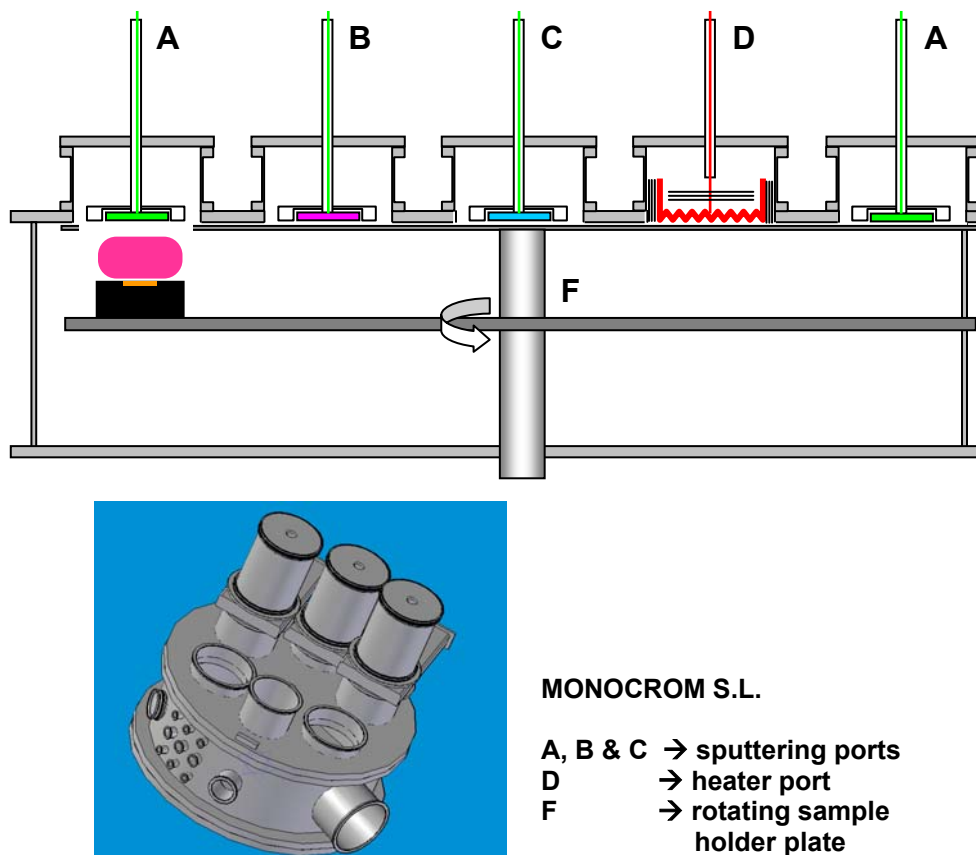


Figura 3.1-9. Esquema conceptual de un nuevo reactor PECVD secuencial.

La principal ventaja de este diseño es la integración de todos los tratamientos involucrados en el depósito de CNTs en un único proceso secuencial. Básicamente, consiste en una cámara cilíndrica, en el que el sustrato se coloca sobre una plataforma giratoria (figura 3.1-9). La cubierta superior contiene múltiples puertos para la

colocación de cabezales de pulverización catódica y un puerto para un sistema calefactor análogo al detallado en § 3.1.2.2. De este modo, el paso de un tratamiento a otro no necesita extraer la muestra ni mecanismos de alta complejidad. El desarrollo de este sistema queda justificado por las siguientes mejoras:

- Posibilidad de automatización total del proceso de depósito.
- Atmósfera controlada durante todas las etapas del depósito.
- Simplicidad, rapidez, reproducibilidad y eficiencia.
- Seguridad en la operación.
- Medición de la temperatura mediante métodos ópticos.

Esta idea inspiró posteriormente el diseño del reactor PECVD que se construyó en el marco del proyecto europeo (NANOTUBE COOP-CT-2006-032713).

### 3.2 Técnicas de caracterización empleadas

Entre la extensa literatura generada entorno a los CNTs, se puede encontrar una gran variedad de técnicas utilizadas para la caracterización de estas nanoestructuras. Las técnicas más utilizadas son la microscopía electrónica (SEM y TEM) y la espectroscopia Raman, con las que es posible distinguir entre SWCNTs y MWCNTs, e incluso su quiralidad (TEM y Raman) [Loiseau A. et al., 2006]. Otras técnicas menos utilizadas son el STM, el AFM y la difracción de rayos X. Concretamente, con el STM es posible una identificación directa de la quiralidad y una medida de la densidad de estados de un SWCNT [Kim P. et al., 2000]. Con AFM, la opción más interesantes es el estudio de las propiedades electro-mecánicas de los CNTs [de Pablo P. J. et al., 2001; Falvo M. R. et al., 1997]. Con la difracción de rayos X es posible extraer información acerca del grado de orientación de los CNTs con respecto al sustrato [Cao A. et al., 2001], aunque los picos de difracción son prácticamente equivalentes a los proporcionados por una muestra de carbono tipo grafito. En nuestro caso, se ha utilizado esta técnica para la caracterización del material catalizador presente en el interior de los CNTs. En menor medida, también se utiliza la espectroscopia de infrarrojos. La principal aplicación es la de identificar la presencia de grupos funcionales ligados al CNT [Kim U. J. et al., 2005]. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X se utiliza para estudiar la pureza química de los CNTs [Droppa Jr. R. et al., 2002]. La espectroscopia de fotoluminiscencia es útil para la medición del *gap* electrónico de los SWCNTs semiconductores, por lo que es posible identificar su quiralidad (ya que están directamente relacionados) [Bachilo S. M. et al., 2003].

En este trabajo se han utilizado las técnicas de SEM, TEM (y HRTEM<sup>32</sup>), Raman para la caracterización estructural de los CNTs. Para el análisis del catalizador, se ha utilizado también SEM y TEM, difracción de rayos X, y diversas técnicas asociadas al TEM, como son la difracción de electrones de área local (SAED<sup>33</sup>), la HRTEM, el análisis de fluorescencia de rayos X (EDX<sup>34</sup>) y la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS). Además, se utilizó la espectroscopia de electrones Auger (AES) y

<sup>32</sup> En inglés: *High Resolution Transmission Electron Microscopy/Microscope*.

<sup>33</sup> En inglés: *Selected Area Electron Diffraction*.

<sup>34</sup> En inglés: *Energy Dispersive X ray Analysis*.



la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS<sup>35</sup>) para el análisis de la difusión del catalizador en los sustratos. La estabilidad térmica de los CNTs fue estudiada mediante la calorimetría de flujo diferencial (DSC<sup>36</sup>). Por último, se utilizó la espectroscopia de emisión óptica (OES<sup>37</sup>) para el estudio de los radicales presentes en el plasma durante el crecimiento de VACNTs mediante PECVD. A continuación se exponen de manera breve los fundamentos de cada una de las técnicas empleadas.

### 3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de SEM permite la observación de objetos mucho más pequeños que los observados en el microscopio óptico. Esto es debido a que la longitud de onda asociada a los electrones es muy inferior a la de la luz visible, dependiendo de su energía cinética, según la relación entre longitud de onda y momento hallada por De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e e V_e}} \quad (3.2.a)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $V_e$  es el potencial de aceleración del microscopio,  $m_e$  es la masa del electrón y  $e$  su carga. Teniendo en cuenta los efectos relativistas asociados a altas energías (ver tabla 3.2-1), debe ser considerada la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e e V_e \left( 1 + \frac{e V_e}{2m_e c^2} \right)}} \quad (3.2.b)$$

Para obtener una imagen mediante SEM, se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra a observar. Este haz se genera a partir de la emisión de un filamento caliente o una fuente de emisión de campo, y se acelera mediante potenciales que van típicamente de 0,1 a 50 keV. Las condiciones ambientales para que esto sea posible deben ser de ultra-alto vacío ( $< 10^{-5}$  Pa). De esta manera, se minimiza la posibilidad de que el gas

<sup>35</sup> En inglés: *Secondary Ion Mass Spectrometry/Spectrometer*.

<sup>36</sup> En inglés: *Differential Scanning Calorimetry*.

<sup>37</sup> En inglés: *Optical Emission Spectroscopy/Spectroscopy*.

residual afecte a la observación, y se evita que los electrones del haz sufran colisión alguna en su trayecto de la fuente a la muestra. Los electrones pasan a través de una serie de lentes magnéticas con las que se obtiene un haz electrónico coherente y colimado. Al incidir sobre la muestra, se generan electrones secundarios en un pequeño volumen superficial (que depende de la energía de los electrones, de la corriente y del diámetro del haz), y que salen en todas direcciones. Estos electrones son recogidos por un detector. Según la orientación de la superficie respecto al detector se obtendrá una señal de mayor o menor intensidad. Mediante un sistema de bobinas, se desvía el haz para realizar un barrido en un área determinada (la frecuencia de rastreo puede llegar a los 10 Hz como máximo en modo observación). A partir de este rastreo se obtendrá una imagen donde el tamaño de *píxel* estará limitado por el diámetro del área de interacción de la muestra con el haz, lo que en conjunto se traduce en un contraste en relieve. Por otra parte, cada material emite electrones secundarios de manera diferente, lo que puede dar lugar a un contraste en composición (además de un tamaño de *píxel* diferente), tanto más pronunciado cuanto más separados en la tabla periódica están los elementos presentes en la muestra. Finalmente, la muestra ha de ser eléctricamente conductora para poder ser observada en un microscopio de estas características y, en caso de que no lo sea, se ha de recubrir con una lámina delgada de oro o carbono. La resolución de estos microscopios alcanza los 10 nm típicamente, y pueden observarse muestras de dimensiones centimétricas.

$V_e$ (keV)	$\lambda$ (pm)	$\lambda_{rel}$ (pm)	error (%)	$\beta$ (v/c)	$\beta_{rel}$ (v/c)	error (%)	
1	38,766	38,747	0,05	0,063	0,062	0,15	SEM
5	17,337	17,294	0,24	0,140	0,139	0,73	
10	12,259	12,199	0,49	0,198	0,195	1,46	
15	10,009	9,937	0,73	0,242	0,237	2,19	
20	8,668	8,585	0,97	0,280	0,272	2,91	
25	7,753	7,660	1,21	0,313	0,302	3,63	
30	7,078	6,976	1,45	0,342	0,328	4,34	
100	3,877	3,700	4,77	0,625	0,548	14,10	TEM
300	2,238	1,968	13,71	1,083 (!)	0,776	39,49	

Tabla 3.2-1. Relación de valores calculados de  $\lambda$  y  $\beta$  clásicos y relativistas, con el correspondiente error porcentual en función del potencial de aceleración del microscopio. Las correcciones relativistas no son muy importantes en un SEM. Sí en cambio para un TEM.

La interacción del haz electrónico con la muestra no se limita a la generación de electrones secundarios. Como resultado del bombardeo electrónico, en la muestra se generan rayos X, electrones Auger, electrones retrodispersados y electrones dispersados inelásticamente, entre otros fenómenos, los cuales aportan información sobre la composición química de la muestra, por lo que existe un amplio abanico de técnicas de microanálisis de superficie asociadas al SEM.

Por último, el SEM es la base de una técnica de micro y nanofabricación actualmente en auge: la litografía de haz de electrones (EBL). Mediante la utilización de esta técnica, durante el transcurso de este trabajo, se ha conseguido el crecimiento de CNTs sobre silicio ordenados en matrices (figura 3.2-1).

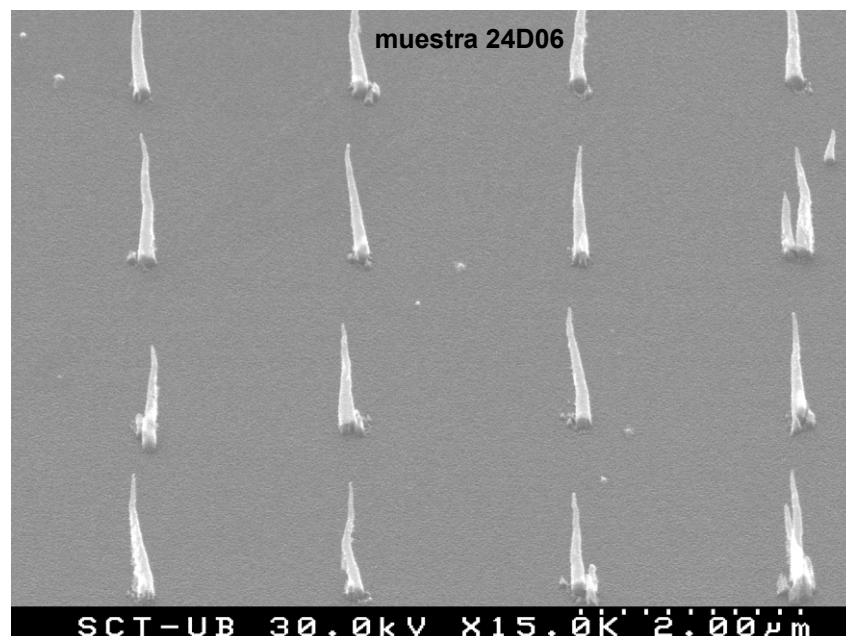


Figura 3.2-1. Micrografía SEM de VACNTs sintetizados en un área seleccionada mediante EBL (muestra 24D06, cortesía de M. Rubio-Roy).

La preparación de las muestras de CNTs para su observación con SEM no necesita ningún recubrimiento conductor, dado que los CNTs son estructuras eléctricamente conductoras, pero en caso de haber sido sintetizados sobre sustratos aislantes, las muestras requieren una conexión a masa mediante un recubrimiento metálico delgado.

El SEM es la principal herramienta de estudio utilizada en este trabajo para determinar las características morfológicas de los CNTs, es decir, diámetro y longitud aproximadas, densidad, grado de alineamiento, homogeneidad del depósito y emplazamiento de la

partícula catalizadora (gracias al contraste químico que presenta la partícula metálica respecto al cuerpo del CNT).

Para las observaciones con SEM llevadas a cabo en este trabajo, se han utilizado los microscopio de mayor resolución disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona, que son un microscopio HITACHI S-2300 operando entre 10 y 15 kV y un microscopio HITACHI S-4100 FE operando a 30 kV. La resolución nominal es de 4,5 y 1,5 nm, respectivamente.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En TEM las imágenes se generan a partir de los electrones que atraviesan la muestra, por lo que para este tipo de análisis es necesario que la misma sea transparente a los electrones (espesor  $\leq 100$  nm). El TEM goza de una resolución espacial superior a la del SEM (0,1 – 1 nm), y puede aportar información a escala atómica (en un rango de varios nanómetros), mediante la aplicación de haces de electrones con energías que van habitualmente de 60 a 400 keV. La TEM es una técnica utilizada para el análisis morfológico, cristalográfico e incluso de composición de una muestra.

Las diferentes fuentes de electrones son las mismas que en un SEM. El haz electrónico es controlado por un sistema de lentes magnéticas, que realizan funciones análogas a las lentes de un microscopio óptico (figura 3.2-2). El haz transmitido por la muestra se procesa mediante otro sistema de lentes magnéticas y aberturas para construir una imagen de contraste. En el último plano imagen se encuentra una pantalla fosforescente, que transforma la radiación catódica en radiación visible para el ojo humano. Para la adquisición de imágenes, actualmente se utilizan cámaras digitales tipo CCD, sensibles directamente a los electrones.

Los TEM pueden operar básicamente en modo normal, modo SAED y modo HRTEM. Estos equipos también pueden incluir herramientas de microanálisis, siendo las más conocidas la técnica EDX, que suele estar asociada al modo de visualización STEM<sup>38</sup>, y la técnica de EELS. La técnica EDX permite el análisis cualitativo y cuantitativo de los

---

<sup>38</sup> En inglés: *Scanning Transmission Electron Microscopy/Microscope*.

elementos presentes en una muestra a través de los rayos X emitidos como consecuencia del bombardeo electrónico del material. La técnica EELS mide la energía que pierden los electrones que se dispersan inelásticamente en la muestra, y también se utiliza para la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la misma. La principal diferencia entre una y otra técnica es que la técnica EELS ofrece mayor resolución espacial que la técnica EDX, a la vez que aporta información suplementaria acerca cómo se encuentran enlazados los átomos de la muestra. Por otro lado, la técnica EDX se muestra insuficiente para la detección de elementos con  $Z < 4$ .

Por otra parte, se pueden diferenciar dos modos de trabajo en los que se obtienen imágenes en campo claro y en campo oscuro. En el modo de campo claro, las imágenes se generan a partir de los electrones transmitidos solamente, es decir, los electrones que conservan su trayectoria al atravesar la muestra.

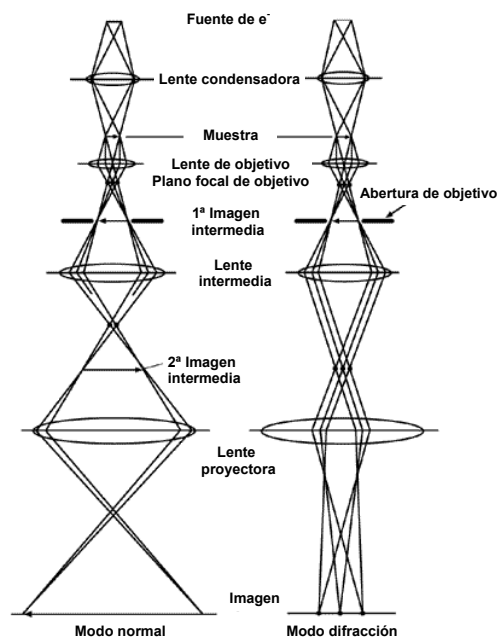


Figura 3.2-2. Esquema de la óptica electrónica en un TEM convencional.

Sin embargo, en el modo de campo oscuro las imágenes se generan a partir de un haz difractado, lo cual se consigue desplazando la apertura de objetivo que se halla en el plano focal, de manera que se dejan pasar los electrones cuya trayectoria ha sido variada al atravesar la muestra. Al observar una muestra cristalina, es conveniente especificar siempre el haz difractado del cual se trata. De manera cualitativa, las imágenes en

campo oscuro son muy útiles para diferenciar entre las fases amorfas y cristalinas de un material.

La principal desventaja de la TEM, en la mayoría de los materiales estudiados, es el proceso de preparación de muestras. Cuando se trata de observar un material en lámina delgada, el procedimiento puede ser extremadamente delicado y duradero (¡queremos un corte de nuestro material de menos de 100 nm de espesor!), con lo que existe un alto riesgo de cometer errores durante la manipulación que impidan obtener una muestra apta para su observación. Por otra parte, el volumen de muestra accesible con esta técnica se reduce a unos pocos  $\text{mm}^2$  en el mejor de los casos.

La microscopía electrónica de transmisión es la técnica posiblemente más utilizada para la caracterización de CNTs a nivel individual, puesto que se puede determinar:

- Su morfología: número de capas, grado de curvatura (alineados, curvados aleatoriamente, helicoidales), agrupamiento en haces. → TEM, HRTEM.
- Estructura cristalina y grado de cristalinidad: defectos y estructuración en capas paralelas o tipo “bambú” de los CNTs, estructura del catalizador → HRTEM, SAED.
- Composición: Identificación de elementos y distribución espacial → EELS, EDX.
- Quiralidad. → SAED (sólo disponibles en algunos TEMs, debido a la alta resolución requerida).

En las imágenes de CNTs obtenidas mediante TEM, el contraste se hace más pronunciado allá donde el haz de electrones incidente atraviesa la parte del tubo en que las paredes son paralelas a dicho haz, es decir, donde los electrones se encuentran con un mayor espesor másico. Esto se traduce en una imagen que se correspondería con un sección longitudinal de dicho tubo (pasando por el eje) en el caso de un CNT con su eje perpendicular al haz, o en su sección transversal si se trata de un CNT con su eje paralelo al haz (figura 3.2-3).

Los microscopios utilizados en este trabajo son un JEOL 2010F y un Phillips CM30. El primero opera a 200 keV, con una resolución nominal de 0,19 nm y utiliza un emisor de campo térmico como fuente de  $e^-$ . El segundo opera a 300 keV, tiene una resolución nominal también de 0,19 nm y su fuente de  $e^-$  es un filamento de  $\text{LaB}_6$ .

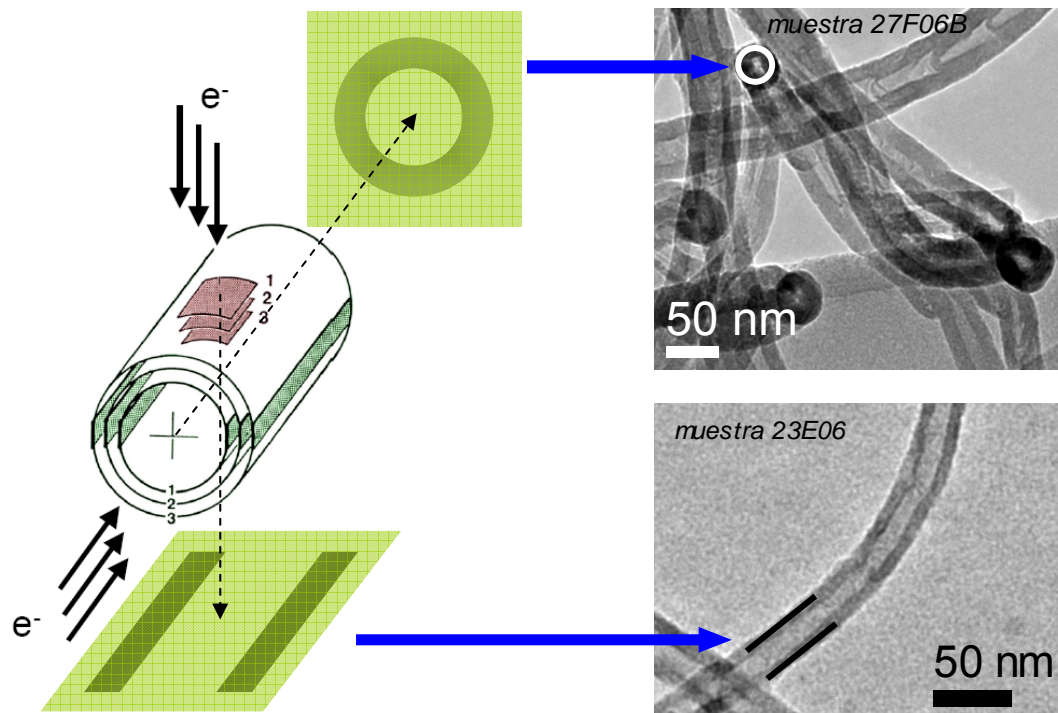


Figura 3.2-3. Formación de imágenes de CNTs, dependiendo de la orientación de estos con respecto al haz de  $e^-$  incidentes.

### 3.2.2.1 TEM de alta resolución (HRTEM)

La diferencia principal entre la operación en modo normal y en alta resolución consiste en que, en las imágenes obtenidas en modo normal, el contraste está gobernado por la intensidad del haz, mientras que en alta resolución, el principal responsable es la fase. Mediante la selección de una abertura de objetivo que permite el paso de los haces difractados por la muestra, además del haz transmitido, se obtiene un patrón de interferencias en el plano imagen, en el que los átomos –en el caso de un CNT– se corresponden con las zonas de la imagen de menor intensidad [Loiseau A. et al., 2006]. Para ello, es especialmente necesario que el haz de electrones sea coherente. Por otra parte, existen otros factores que son críticos de cara a la obtención de una imagen en alta resolución, como son la corrección de las diversas aberraciones del haz, y efectos asociados al bombardeo electrónico, tales como la inducción de vibraciones, alteraciones estructurales o incluso destrucción de la muestra. En este trabajo se ha

podido comprobar el efecto de un excesivo bombardeo electrónico sobre un CNT (figura 3.2-4).

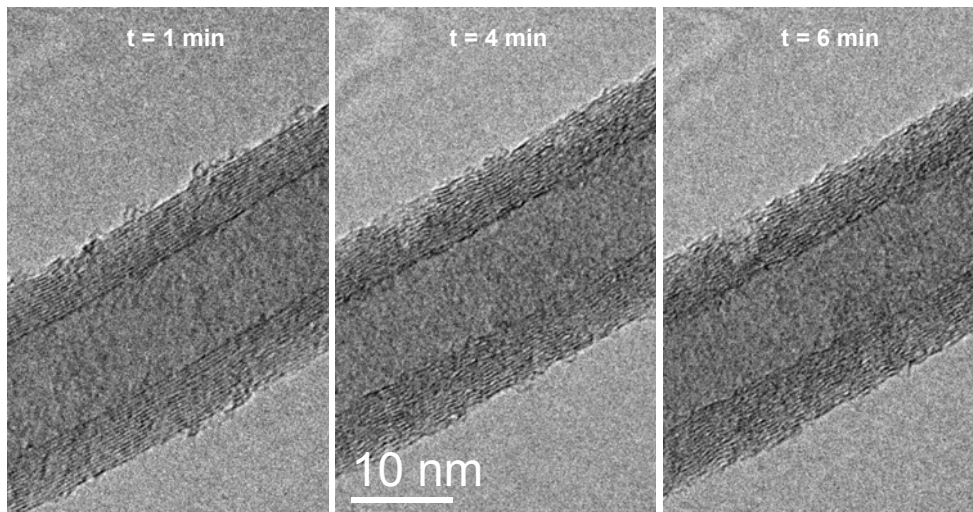


Figura 3.2-4. evolución temporal de un MWCNT (muestra 27F06b) durante su observación mediante TEM. El bombardeo del haz de electrones induce defectos progresivamente en la estructura gráfica de las paredes del MWCNT.

### 3.2.2.2 Difracción de electrones en área local (SAED)

La difracción de electrones en área local es una técnica muy útil para identificar el material y su estructura cristalina o amorfa. En una muestra monocristalina, cada parte del haz que es dispersada por una familia de planos genera un punto en el patrón de difracción correspondiente a un vector de la red recíproca, según la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.2.c)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de las partículas del haz,  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos de una familia definida por los índices de Miller,  $\{hkl\}$ , y  $\theta$  es el ángulo de difracción. En un TEM, los ángulos que forman los haces difractados con el haz transmitido son suficientemente pequeños como para considerar válida la aproximación  $\sin\theta \approx \theta$  y, considerando sólo difracciones de primer orden, la ley de Bragg queda reducida a:

$$d_{hkl} \approx \frac{\lambda}{2\theta} \quad (3.2.d)$$



El patrón de difracción se forma en el plano focal del objetivo, con un punto central correspondiente al haz no difractado. Si se considera una muestra policristalina, donde los diversos dominios monocristalinos están orientados de manera aleatoria, se obtendrá una imagen formada por anillos concéntricos (figura 3.2-5). Mediante la colocación de una abertura situada debajo de la abertura de objetivo se puede seleccionar un área de observación de muy reducidas dimensiones ( $\sim 100$  nm de diámetro).

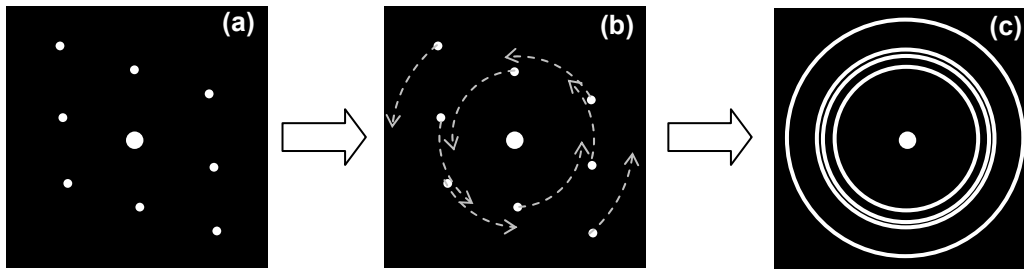


Figura 3.2-5. Esquema de un patrón de difracción de un monocristal (a). Si se rota rápidamente el patrón original alrededor del eje de zona (b) se visualizará una serie de anillos concéntricos, lo cual sería equivalente a tener una muestra policristalina con dominios cristalinos orientados de manera aleatoria, manteniendo el eje de zona en este caso (c).

Para deducir la estructura cristalina sometida a estudio, es necesario indexar su patrón de difracción, es decir, hay que identificar los planos ( $hkl$ ) que se corresponden con los puntos de difracción (máximos de intensidad del haz difractado) del difractograma obtenido. Para ello, se debe conocer la longitud de cámara,  $L$ , y la distancia,  $D$ , de los puntos de difracción al centro, en el plano de observación (figura 2.3-6). Teniendo en cuenta de nuevo la aproximación de ángulos pequeños, se puede considerar válida la aproximación  $\tan\theta \approx \theta$ , por lo que entonces se tiene que para un microscopio electrónico:

$$d_{hkl} \approx \frac{\lambda L}{D} \quad (3.2.e)$$

Hoy en día, la identificación de las familias  $\{hkl\}$  se realiza de manera automática mediante programas informáticos dedicados al tratamiento de imágenes obtenidas por TEM, los cuales permiten, entre otras cosas, calcular los valores de  $d_{hkl}$  a partir de un difractograma previamente calibrado. En este trabajo se ha utilizado el programa Digital Micrograph 3.7.0 (Gatan<sup>®</sup>).

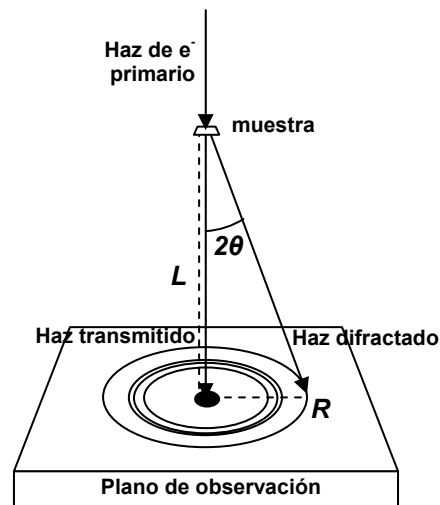


Figura 2.3-6. Formación de una imagen de anillos de difracción.  $L$  representa la longitud de cámara efectiva.

Una vez obtenido el listado con las distancias interplanares y los ángulos entre los correspondientes vectores, se deben seguir los siguientes pasos:

- **Identificación de las fases del material.** Para ello, es altamente recomendable partir de un conocimiento previo de los posibles elementos implicados (de hecho, es el caso más común). Se deberá empezar por consultar en una base de datos los posibles compuestos que se espera encontrar y su estructura cristalina (por ejemplo, en las bases de datos de rayos X). Se escogerá como candidato aquel material cuyos valores de  $d_{hkl}$  coincidan con los de la muestra estudiada, dentro de un error máximo del 15 %.<sup>39</sup>
- **Asignación de índices de Miller.** Una vez conocida la estructura cristalina y el grupo de simetría al que pertenece, se puede calcular la colección de planos correspondiente. Hoy en día este paso, que puede ser largo y tedioso, se realiza casi al instante gracias a la simulación por ordenador (CaRIne Crystallography 3.1). Seguidamente, se asigna una familia  $\{hkl\}$  a cada reflexión registrada en el difractograma. Sin embargo, esto no será suficiente para

<sup>39</sup> En difracción de electrones, este porcentaje de error se considera aceptable, debido a los múltiples efectos que alteran las distancias  $d_{hkl}$ , como por ejemplo, efectos asociados al tamaño de la muestra o a tensiones residuales.

considerar válida nuestra elección.

- **Identificación del eje de zona.** Una vez seleccionados los planos considerados coincidentes, es necesario comprobar que coincide el llamado “eje de zona” de la simulación y de la muestra, además de los ángulos entre diferentes puntos del patrón. Un eje de zona se define como una dirección común a dos o más planos de difracción, y coincide con la dirección del haz transmitido. Esta dirección, que se representa por el vector del espacio directo  $[uvw]$ , será paralelo a los planos difractados (figura 3.2-7). Dado que los índices de Miller,  $hkl$ , equivalen a las coordenadas de un vector,  $[hkl]$ , perteneciente al espacio recíproco y perpendicular al plano  $(hkl)$ , si se calcula el producto vectorial de dos de estos vectores,  $[h_1k_1l_1]$  y  $[h_2k_2l_2]$ , se obtendrá un vector del espacio directo paralelo al eje de zona:

$$[h_1k_1l_1] \times [h_2k_2l_2] = [uvw] \quad (3.2.f)$$

$$\begin{cases} u = k_1l_2 - k_2l_1 \\ v = l_1h_2 - l_2h_1 \\ w = h_1k_2 - h_2k_1 \end{cases}$$

Para este cálculo, es preferible escoger los  $\{hkl\}$  de valores más bajos ( $d_{hkl}$  más altos). Finalmente, una vez conocido el eje de zona, se puede simular la proyección de la red recíproca con este eje, y comprobar que todas las familias de planos asignadas se encuentran en él.

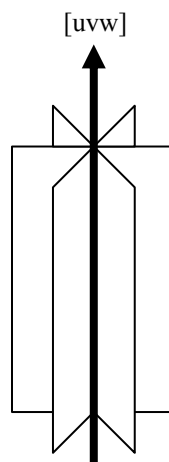


Figura 3.2-7. El eje de zona es común a todos los planos difractores.

El microscopio utilizado en este trabajo para los estudios de difracción es el Phillips CM30.

### **3.2.2.3 Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS)**

En un TEM, los electrones del haz pueden ser dispersados, básicamente, de manera elástica o inelástica. La dispersión elástica se produce cuando un electrón es desviado por el potencial de Coulomb del núcleo –lo cual se conoce también como dispersión de Rutherford–, o bien cuando es difractado. En ambos casos sólo se produce un cambio en el momento del electrón, y la desviación es grande. Cuando los electrones son desviados por los electrones que forman las capas del átomo, hablamos de dispersión inelástica, puesto que hay una cesión de energía por parte del electrón del haz hacia el electrón (o electrones) del átomo. La desviación en este caso es pequeña (10 – 100 mrad). La energía que se intercambia durante una dispersión inelástica depende del tipo de átomo, así que podemos identificar un material si medimos la energía que pierden los electrones al atravesarlo.

La técnica EELS consiste en un espectrómetro de alta resolución, generalmente montado en la base de un TEM, donde un campo magnético desvía los electrones del haz transmitido a diferentes ángulos dependiendo de su energía cinética. Las diferentes pérdidas de energía de los electrones del haz generan un espectro. En la región de baja energía (0 – 100 eV) encontramos inicialmente el pico correspondiente a los átomos que no han sido dispersados y que por lo tanto no han sufrido pérdida de energía cinética. También en esta región se encuentran los picos correspondientes a la dispersión por parte de los electrones más externos del átomo, lo cual incluye la excitación de electrones de forma individual y/o colectiva (plasmones). A energías más altas (> 100 eV) los picos se corresponden con la dispersión por parte de los electrones de las capas internas del átomo<sup>40</sup>. Generalmente, el espectro de pérdida de energía (EELS) muestra energías que van típicamente entre 0 y 2000 eV. Puede ocurrir que un electrón se disperse más de una vez al atravesar la muestra, lo cual hace que la pérdida de energía sea la suma de varios procesos. Esta probabilidad es menor cuanto más delgada es la muestra, es decir, con un espesor menor que el recorrido libre medio de los electrones

---

<sup>40</sup> Estrictamente hablando, lo que se observan no son picos, sino medios picos, cuyo origen coincide con la energía umbral de ionización del electrón dispersor.

(entre 10 y 100 nm aproximadamente, dependiendo del material). Paralelamente, la probabilidad de dispersión múltiple causada por electrones de capas internas es menor que en el caso de electrones de capas externas (menor sección eficaz).

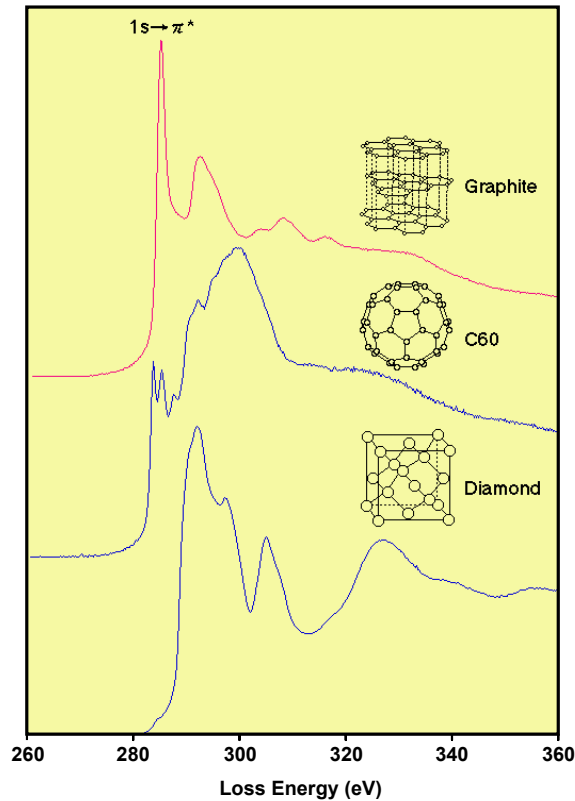


Figura 3.2-8. La técnica EELS permite resolver las transiciones electrónicas correspondientes a la capa K (~284 eV) de los diferentes alótropos del carbono (imagen extraída de <http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp/eels.en.html>).

Puesto que los niveles energéticos de los electrones en un átomo están afectados por su ordenación dentro del material, es posible distinguir entre diferentes alótropos del mismo elemento, como es el caso del carbono (figura 3.2-8). Por otra parte, los enlaces químicos con otros elementos también hacen desplazar los niveles energéticos, pudiendo identificar diferentes compuestos.

En la técnica EELS, además, es posible establecer una cuantificación porcentual de los elementos presentes en una muestra, teniendo en cuenta la sección eficaz de cada elemento y la sustracción del fondo.

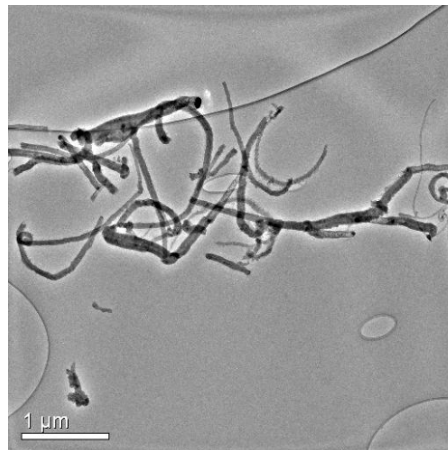
Otra posibilidad que ofrece esta técnica de caracterización es la de generar mapas de composición en 2-D, que nos dan idea de la distribución espacial de los distintos

elementos en la muestra. Esto es muy útil en el caso de CNTs, donde es interesante establecer la pureza química tanto del tubo como de la partícula catalizadora.

El sistema EELS utilizado es un GIF 2001 (*Gatan Image Filter*), que se halla instalado en el microscopio JEOL 2010F.

#### **3.2.2.4 Preparación de muestras para TEM**

La preparación de muestras de CNTs es simple en comparación con otros materiales depositados en lámina delgada, y puede completarse en unos 30 minutos (aunque pueden realizarse varias preparaciones a la vez). Para el caso concreto de CNTs depositados mediante CVD, el procedimiento consiste en extraer, por arrastre, el material del sustrato (mediante un bisturí u otro objeto afilado), introducirlo en un recipiente con un alcohol (etanol, isopropanol o hexano), y someterlo a un baño de ultrasonidos durante varios minutos (entre 5 y 10). Alternativamente también se puede introducir directamente una porción del sustrato (cuando el sustrato es c-Si) con CNTs en el recipiente con alcohol. Los ultrasonidos tienen la misión principal de desprender los CNTs del sustrato y dispersarlos.



*Figura 3.2-9. Micrografía obtenida mediante TEM de CNTs (muestra 31E05) dispersados sobre una rejilla “holey carbon”.*

Una vez se tiene una dispersión homogénea, se extrae una gota con una pipeta y se deposita sobre una rejilla de TEM del tipo “holey carbon” (figura 3.2-9). Seguidamente se deja que el alcohol se evapore. De esta manera se obtendrá un “manto” de CNTs distribuidos horizontalmente, en su mayoría, sobre la rejilla.

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

El efecto Raman, en el cual se basa la espectroscopia que lleva el mismo nombre, consiste en la dispersión inelástica de la luz por un material, donde el intercambio de energía puede involucrar modos de vibración, rotación, o en el caso de sólidos cristalinos, excitaciones colectivas de baja frecuencia tales como fonones, plasmones o magnones. Tradicionalmente, la espectroscopia Raman se ha aplicado al estudio de las propiedades vibracionales de sólidos, líquidos y gases, proporcionando información estructural y de composición del material que en cierta forma es complementaria a la que se puede obtener por espectroscopia de infrarrojos. En este caso, el estudio de la interacción Raman se limita al intercambio de energía entre la luz incidente y los modos de vibración cristalinos (fonones) o moleculares. Dicho intercambio puede ocurrir de dos maneras. En un caso, el fotón incidente de energía  $h\nu$  induce una excitación en el material que se traduce en la creación de un cuanto de energía vibracional  $h\nu'$ . El fotón saliente tendrá pues una energía  $h(\nu - \nu')$  (radiación “Stokes”). En el segundo caso, el mismo cuanto de energía  $h\nu'$  puede ser aniquilado por el fotón si el sistema se encuentra en el estado excitado correspondiente, con lo que la energía del fotón dispersado será  $h(\nu + \nu')$  (radiación “Anti-Stokes”). Sin embargo, la mayor parte de la luz es dispersada de manera elástica (dispersión de Rayleigh).

En la figura 3.2-10 se puede apreciar el esquema de un espectro Raman. El pico central corresponde a la longitud de onda incidente, es decir, a los fotones dispersados elásticamente, y a cada lado se observan los picos correspondientes a las radiaciones de Stokes y anti-Stokes en posiciones simétricas respecto al primero, aunque no de igual intensidad, debido a que la diferencia entre las poblaciones de los estados fundamental y excitados es menor cuanto mayor es el número cuántico asociado. Esto se traduce en que un fotón tiene mayor probabilidad de excitar, por ejemplo, una molécula desde el estado  $\nu$  al  $\nu+1$  (Stokes), que de desexcitar una molécula desde el estado  $\nu+1$  al  $\nu$  (Anti-Stokes), puesto que las poblaciones de las moléculas en los estados  $\nu$  y  $\nu+1$  se relacionan de la siguiente manera:

$$\frac{n_{\nu+1}}{n_{\nu}} = e^{-(h\nu_{\nu+1,\nu}/k_B T)} \quad (3.2.g)$$

Por este motivo, generalmente sólo se centra el interés en la parte del espectro que corresponde a la radiación de Stokes, ya que presenta mayor intensidad.

La excitación de los modos de vibración de un material no depende de la longitud de onda de la luz incidente. Sin embargo, en el caso de que ésta sea de una energía cercana o igual a alguna transición electrónica permitida en el material, se observa un fenómeno de resonancia (resonancia Raman), por lo que la intensidad de la luz dispersada por efecto Raman puede aumentar de uno a varios órdenes de magnitud.

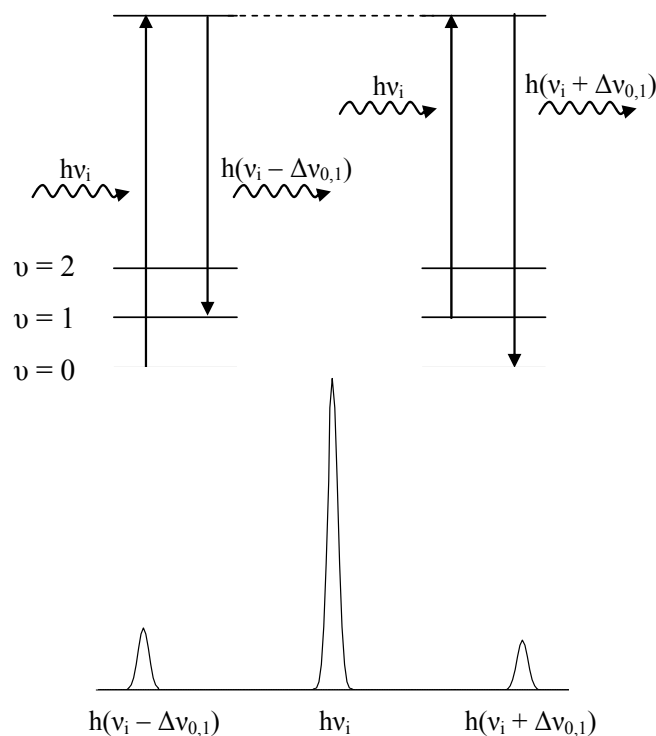


Figura 3.2-10. Esquema de los desplazamientos “Stokes” y “Anti-Stokes” que pueden sufrir los fotones incidentes, además del pico central correspondiente a la parte del haz no dispersada.

El carácter no destructivo (en general) de esta técnica, hace que pueda ser utilizada como una técnica de caracterización *in-situ* en la síntesis de determinados materiales. Contrariamente, en el caso de fluencias de luz suficientemente elevadas como para inducir cambios químicos o estructurales, la espectroscopia Raman puede representar una ventaja a la hora de estudiar el comportamiento térmico de un material.

La fuente de luz utilizada en un espectrómetro Raman es generalmente un láser en el rango UV-visible-NIR. El tamaño del *spot* del láser determina la resolución lateral del



instrumento, aunque mediante un microscopio o una óptica de focalización en general, se puede reducir el tamaño de *spot* hasta  $\sim 1\mu\text{m}$  (modo “microRaman”).

En este trabajo se ha utilizado un espectrómetro Raman Jobin-Yvon T-64000, equipado con un láser de Ar, que puede operar con longitudes de onda de 514,5 nm, 488 nm y 457,9 nm.

### **3.2.3.1 Modos de vibración en el carbono**

El espectro Raman de un material carbonáceo sólido donde predomina la hibridación  $sp^2$ , presenta una banda característica alrededor de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , llamada banda G, en referencia al grafito, que corresponde a las vibraciones de la red en los planos que contienen estos enlaces. Cuando la hibridación  $sp^3$  (carbono tipo diamante) abunda, se puede observar un pico muy estrecho alrededor de los  $1330\text{ cm}^{-1}$ . La banda D se halla alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , y da una idea del grado de “desorden” (de ahí su nombre), lo cual se entiende como vacantes, tamaño finito del cristal, curvaturas y defectos en general [Ferrari A. C. et al., 2000].

### **3.2.3.2 Modos de vibración en SWCNTs**

Los SWCNTs han sido ampliamente estudiados mediante esta técnica, puesto que presentan modos de vibración singulares, tales que permiten extraer una notable cantidad de información acerca de su estructura [Loiseau A. et al. 2006].

Las bandas observables en SWCNTs más características son los modos radiales de vibración ( $RBM^{41}$ ). Estos picos se hallan generalmente entre los  $100$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  y corresponden a las vibraciones en sentido radial de los átomos del CNT. El desplazamiento Raman asociado a estos modos depende de manera inversamente proporcional al diámetro del CNT,  $d_{CNT}$ , según la expresión:

$$\nu_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = \frac{A}{d_{CNT}} + B \quad (3.2.h)$$

Donde los valores de las constantes  $A$  y  $B$  han sido tanto hallados experimentalmente como calculados teóricamente según diversos tipos de modelos [Belin T. et al., 2005].

---

<sup>41</sup> En inglés: *Radial Breathing Modes*.

Para  $A$  se suele encontrar un valor comprendido entre  $220$  y  $250 \text{ nm}\cdot\text{cm}^{-1}$ . El valor de  $B$  suele ser  $0 \text{ cm}^{-1}$  para CNTs aislados, y no mayor de  $10 \text{ cm}^{-1}$  para haces de CNTs. Cabe destacar que la intensidad de los RBM se debilita conforme aumenta el diámetro de los SWCNTs, por lo que a partir de  $2 \text{ nm}$  es difícil detectar estos modos.

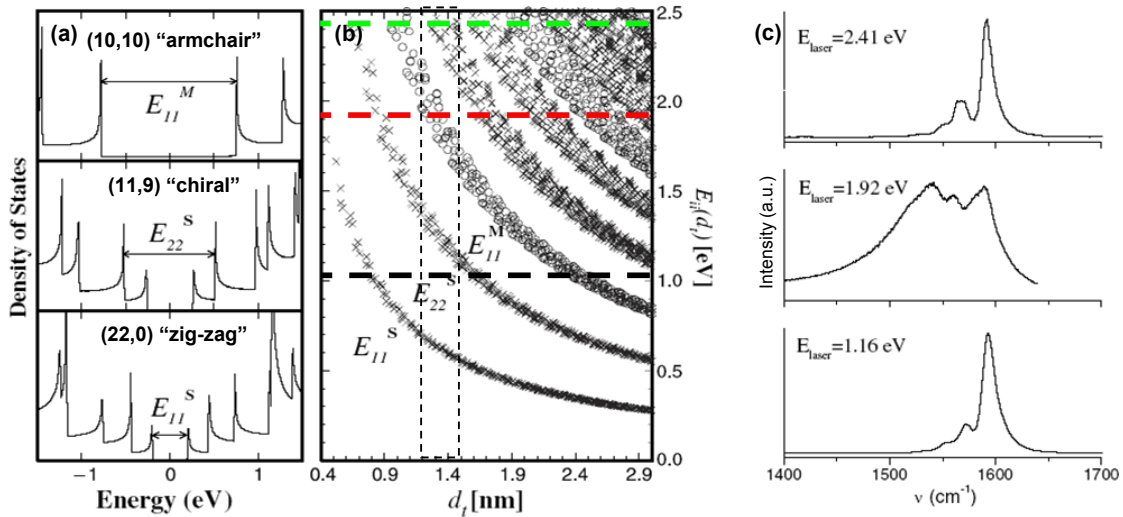


Figura 3.2-11. Densidad de estados para varios tipos de SWCNTs obtenidos según una modelización “Tight-Binding” [Saito R. et al., 1998] (a). Energías correspondientes a las transiciones electrónicas de todos los SWCNTs  $(n,m)$  con diámetros desde los  $0,4$  a los  $3,0 \text{ nm}$ , obtenidas mediante modelización “Tight-Binding” en aproximación a primeros vecinos. Los puntos representados por cruces corresponden a SWCNTs semiconductores, mientras que los representados por círculos corresponden a SWCNTs metálicos [Saito R. et al., 1998] (b). Espectros Raman de SWCNTs con diámetros de entre  $1,2$  y  $1,5 \text{ nm}$ . Las diferencias radican en las diferentes condiciones de resonancia Raman inducidas por las distintas energías de excitación [Loiseau A. et al., 2006] (c). Para una mejor visualización del fenómeno, se han trazado líneas en (b) indicando el rango de diámetros y las energías de excitación.

En la zona de altas frecuencias, también se pueden encontrar rasgos particulares de los SWCNTs. La banda G se compone de hasta 6 contribuciones diferentes, aunque sólo dos son tomadas en consideración para su estudio por su mayor intensidad relativa, los picos llamados  $G^+$  y  $G^-$ , que se encuentran situados, respectivamente, alrededor de  $1590$  y  $1570 \text{ cm}^{-1}$  ( $G^+$  corresponde a los TM paralelos al eje del tubo, mientras que  $G^-$  corresponde a los TM paralelos a la circunferencia). La forma y posición de estos dos picos puede ayudar a determinar el carácter semiconductor o metálico del CNT. Por una parte, los SWCNTs semiconductores presentan picos  $G^+$  y  $G^-$  cuyo perfil se ajusta a una Lorentziana, mientras que los metálicos presentan perfiles asimétricos coincidentes con

funciones de Breit-Wigner-Fano (BWF). Además, el pico  $G^-$  es sensible al diámetro, por lo que la diferencia  $\nu_{G^+} - \nu_{G^-}$  puede ayudar a una estimación de éste [Jorio A. et al., 2003; Bose S. M. et al., 2005].

También pueden encontrarse otras bandas de menor importancia entre 2500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , que son armónicos de las bandas D y G, y que no presentan una relevancia especial en la caracterización de los SWCNTs.

Debido a que la estructura de bandas electrónicas –y por consiguiente su *gap* óptico– depende del diámetro y quiralidad del CNT (figura 3.2-11), la condición de resonancia Raman también será dependiente de estos parámetros. Dado que en la práctica la señal de resonancia domina el espectro obtenido, en general es necesario obtener espectros con diferentes longitudes de onda de excitación, si se desea obtener señal de los RBM correspondientes a diferentes CNTs presentes en una muestra desconocida [Kataura H. et al., 1999].

### **3.2.3.3 Modos de vibración en MWCNTs**

Como se ha descrito anteriormente en § 2.1, los MWCNTs pueden ser considerados como una serie de SWCNTs concéntricos, con diámetros que pueden ir desde 0,4 nm para el tubo interior, hasta varias decenas de nanómetros para el más exterior. Al aumentar el diámetro de los CNTs, la curvatura de sus paredes se hace menos pronunciada, y cada vez más parecida a la del grafito, y eso es en esencia lo que hace que la espectroscopia Raman no aporte una información tan relevante como en el caso de los SWCNTs [Jorio A. et al., 2003]. Sin embargo, la detección de RBMs en MWCNTs es posible en el caso de MWCNTs de diámetro muy pequeño y con pocas paredes [Benoit J. M., et al., 2002], aunque éste no sea el caso general.

A altas frecuencias, la forma de las bandas D y G es más parecida a la del grafito que a la de los SWCNTs, y no se observan desdoblamientos análogos. Aún así, la relación de intensidades entre estas bandas es un dato muy relevante en cuanto al grado de cristalinidad de los MWCNTs y a la presencia de carbono amorfo en la muestra.

### 3.2.4 Espectroscopia de electrones Auger (AES)

La Espectroscopia de emisión Auger (AES), es una técnica de análisis usada en la identificación de elementos presentes en la superficie de una muestra, y que consiste en bombardear dicha superficie con un haz de electrones primarios con energías entre 3 y 10 keV. Este proceso genera, entre otras cosas, la emisión de un determinado tipo de electrones presentes en las capas más cercanas al núcleo atómico, llamados electrones Auger.

El mecanismo por el cual un electrón Auger es extraído comienza con un electrón que es expulsado de la capa K por el electrón primario. Esta vacante es entonces ocupada por otro electrón de una capa superior (por ejemplo de la capa L1) del mismo átomo, con lo que se emite un fotón correspondiente a la diferencia de energías de estos dos niveles. Este fotón puede, a su vez, perderse o excitar un electrón de una capa superior a las dos anteriores (por ejemplo, L2), con lo que dicho electrón, llamado electrón Auger, saldrá expulsado de este átomo (figura 3.2-12).

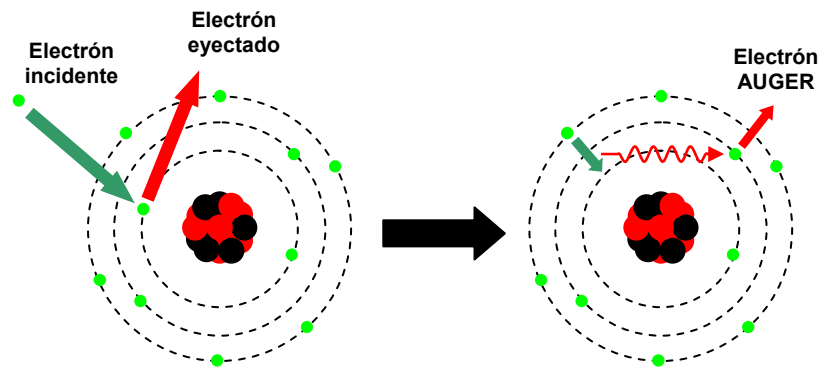


Figura 3.2-12. Esquema del proceso mediante el cual se genera un electrón Auger.

Por lo tanto, la generación de un electrón Auger requiere al menos tres electrones. El electrón generado según el ejemplo anterior, se denomina por las capas involucradas en el proceso que dio lugar a su generación, esto es, un electrón Auger KLL. Los átomos de helio e hidrógeno, al poseer menos de tres electrones, no pueden ser detectados mediante esta técnica.

La energía de los electrones Auger emitidos es característica del átomo del cual proviene, por lo que se puede identificar cada elemento según la energía medida del electrón Auger detectado.

La energía de los electrones Auger se halla en un rango entre 20 y 2000 eV. La profundidad a la que se pueden extraer estos electrones en una superficie no supera los 5 nm, lo que equivale a una cantidad de entre 15 y 25 átomos aproximadamente. Se trata pues de una técnica de análisis muy superficial. Si se requiere un perfil de composición en profundidad, se puede retirar material de la superficie de manera controlada mediante un proceso de erosión iónica.

Una de las ventajas más importantes de la AES es su resolución lateral, que permite analizar la composición elemental de una superficie inferior a  $1 \mu\text{m}^2$ . Esta técnica también ofrece una sensibilidad satisfactoria, ya que se pueden detectar elementos presentes en la superficie con una concentración inferior al 1 %.

Los usos más comunes de la AES incluyen, entre otros, la identificación de contaminantes en superficie, la detección de capas ultradelgadas de óxido nativo (por ejemplo, en obleas de Si para realización de microdispositivos), el nivel de contaminantes en capas depositadas como barreras de difusión y el análisis de corrosión. Esta técnica se ha mostrado como un método muy efectivo de cara a detectar la formación de carbono amorfo en superficies donde se han depositado previamente CNTs con el objetivo de ser implementados en un dispositivo de emisión de campo [Teo K. B. K. et al., 2002].

La AES presenta varias limitaciones, como la carga electrostática en superficies aislantes debido al flujo de electrones del haz primario, el daño a ciertos materiales, especialmente los orgánicos y la aparición de efectos asociados a la matriz, es decir, alteraciones en la energía detectada de los electrones Auger debido al tipo de átomos circundantes.

En este trabajo se ha utilizado un Physical Electronics PHI-SAM-670 operado a 10 kV y 10 nA, equipado con un cañón de iones  $\text{Ar}^+$  de 4 kV.

### **3.2.5 Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)**

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) es una técnica de análisis de composición y estructural, tanto a nivel superficial como volúmico. Su funcionamiento se basa en el bombardeo de una superficie mediante un haz de iones (haz primario) con energías que van desde 1 a 30 keV, aproximadamente. Esto provoca una pulverización

de la superficie. Entre el material que se desprende, se encuentran mayoritariamente átomos neutros, y un pequeño porcentaje de iones, los llamados iones “secundarios”. Estos iones son captados por un espectrómetro de masas (MS<sup>42</sup>), el cual discrimina los elementos según su relación carga/masa.

La intensidad de corriente de iones correspondientes a un elemento  $x$  que se detecta mediante SIMS viene dada por:

$$I_x = Y\alpha_x^\pm I_p \beta C_x \quad (3.2.i)$$

Donde  $I_x$  es la intensidad de iones captados del elemento  $X$ ,  $Y$  es el rendimiento de pulverización,  $\alpha_x^\pm$  es su factor de ionización,  $I_p$  es la intensidad de los iones primarios,  $\beta$  es la transmisión dentro del MS (lo cual da idea de la porción de iones secundarios generados que entran en el detector) y  $C_x$  es la concentración del elemento  $X$  en el material. El parámetro  $Y$  depende, por un lado, de valores conocidos como son el tipo de ion primario, su energía y su ángulo de incidencia; y de otro lado, de la matriz que contiene al elemento  $X$  a analizar y su interacción con éste, lo cual suele ser una incógnita. Esto, unido al desconocimiento también de  $\alpha_x^\pm$ , dificulta en muchas ocasiones el análisis cuantitativo, aunque éste no es imposible. Existen diversos métodos empíricos y semiempíricos de calibración que permiten estimar el valor de  $Y$ , como por ejemplo, el establecimiento de una correlación entre  $I_x$  y  $C_x$  mediante el análisis por SIMS de muestras donde  $C_x$  es una cantidad conocida.

Los elementos básicos de un SIMS son (figura 3.2-13):

- **La fuente de iones**, que genera el haz primario. Esta puede ser de tres tipos básicos: las fuentes de fase gas (Ar, O<sub>2</sub>) (los iones se generan por bombardeo electrónico), las fuentes de ionización superficial (Cs) y las fuentes de emisión de campo de metal líquido (Ga)
- **El sistema de lentes magnéticas**. Análogamente a los microscopios electrónicos, hay una serie de aberturas y lentes magnéticas que colima y focaliza el haz primario

<sup>42</sup> En inglés: *Mass Spectrometer*.

- **El sistema de vacío.** Debido a la elevada sensibilidad de este aparato, es necesario trabajar en condiciones de ultra alto vacío, ya que se desea evitar cualquier interferencia en la muestra debida al gas residual de la columna. Por otra parte, también se consigue así que los iones no sufran colisiones en su camino desde el emisor hacia la muestra, ni el camino de los iones secundarios hacia el MS.
- **El espectrómetro de masas.** Recoge los iones secundarios y los identifica según su relación carga/masa. Según el tipo de filtro que utiliza, es posible diferenciar tres tipos de MS: los de filtro cuadrupolar de masas, los de tiempo de vuelo y los de sector magnético.
- **El cañón de electrones.** El bombardeo de electrones sobre la muestra permite compensar las cargas positivas creadas en la superficie de las muestras aislantes. De lo contrario, la acumulación de cargas positivas modificaría la trayectoria del haz secundario, afectando a la señal.

Existen dos modos básicos de operación en un SIMS. En el modo dinámico, la progresiva pulverización de la superficie permite establecer un perfil de composición en profundidad (hasta  $\sim 1 \mu\text{m}$ ), lo cual es fundamental de cara al estudio de fenómenos de difusión o de implantación de iones. Esto lo convierte en una técnica destructiva de análisis, aunque debe matizarse que el volumen erosionado es de reducidas dimensiones ( $\sim 1000 \mu\text{m}^3$ ). En el modo estático (SSIMS<sup>43</sup>) se realiza un espectro de masas a nivel superficial, lo cual es de gran utilidad cuando no se conocen los elementos presentes en el material estudiado. Para ello se debe trabajar con un haz de baja densidad iónica y baja energía, de manera que los iones incidentes tienen poca probabilidad de impactar sobre un área donde previamente haya impactado otro ión, con lo que se obtiene información acerca de la superficie “virgen” en todo momento. Esto también es aplicable cuando se desea obtener un espectro a una cierta profundidad, para lo que se deberá erosionar el material previamente.

La principal ventaja del SIMS es su elevada sensibilidad (del orden de ppm), incluso con elementos ligeros como el H. Así pues, es el instrumento ideal en cuanto a la

---

<sup>43</sup> En inglés: *Static Secondary Ion Mass Spectrometry*.

detección de trazas en un material, lo cual puede servir para comprobar su pureza, o en el caso de un semiconductor dopado, averiguar el tipo de dopante.

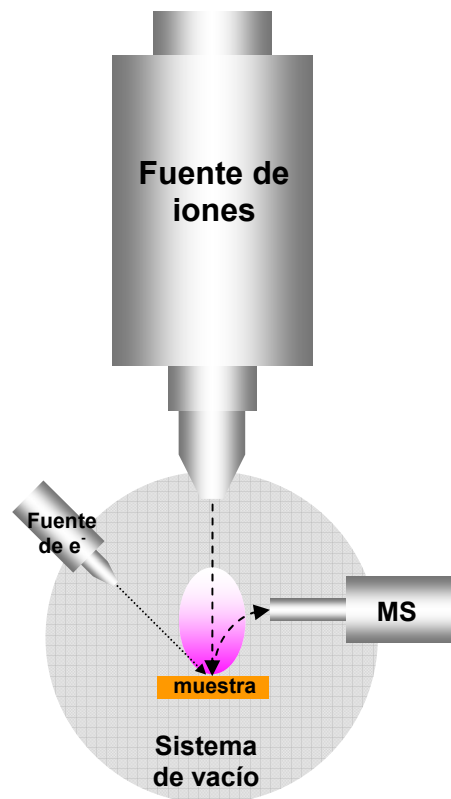


Figura 3.2-13. Elementos principales de un SIMS.

La elección adecuada del tipo de ion primario es importante de cara a obtener una sensibilidad optimizada. Los iones de oxígeno  $O_2^+$  son utilizados normalmente para la pulverización de elementos electropositivos o aquellos con un bajo potencial de ionización, tales como Na, B o Al. Los iones de cesio  $Cs^+$  son preferibles en el caso de elementos electronegativos como C, O o As. Los iones de argón  $Ar^+$  se utilizan para el análisis superficial (o cuando el uso de oxígeno o cesio está restringido por estar presentes en la muestra a analizar). También pueden ser utilizados iones de galio  $Ga^+$  cuando se pretende incrementar la resolución lateral, ya que se consigue un haz incidente más delgado.

El SIMS utilizado en este trabajo es el modelo A-DIDA 3000-30 de la compañía alemana ATOMIKA equipado con espectrómetro de masas cuadrupolar, que puede operar entre 0,5 y 15 keV, con un diámetro de haz sobre la muestra que va de 5  $\mu m$  a 2 mm. Los iones disponibles son  $Ar^+$  y  $O_2^+$ . El ángulo de incidencia del haz es de  $2^\circ$ .



### 3.2.6 Espectroscopia de emisión óptica (OES)

La espectroscopia de emisión de óptica (OES), es una técnica no intrusiva muy útil para la caracterización de un plasma. Esta técnica consiste en recoger la luz emitida en una descarga y separarla en las distintas longitudes de onda que la componen mediante un espectrofotómetro, obteniéndose un espectro de emisión. Las líneas o picos de los que se componen estos espectros se corresponden con las transiciones entre dos estados energéticos de los átomos y/o moléculas, en su estado neutro o iónico, que se hallan en el volumen de descarga. Puesto que la energía correspondiente a estas transiciones es característica de cada elemento o compuesto, es posible identificar las especies presentes en el plasma. En condiciones de equilibrio térmico, la técnica OES permite incluso evaluar la temperatura y densidad electrónicas, pero no es el caso de las descargas RF y DC–pulsada utilizadas en este trabajo, por tratarse de plasmas fríos, es decir, de baja presión y baja temperatura.

Cuando se habla de líneas de emisión, se incluye, por un lado, las transiciones monoatómicas, y por otro, las bandas asociadas a moléculas. Estas bandas consisten en transiciones entre estados rotacionales y vibracionales además de las transiciones atómicas. Estos picos son difíciles de resolver individualmente, debido a que la resolución habitual de un espectrofotómetro es tal que la anchura mínima detectable de un pico es mucho mayor que la diferencia, en longitud de onda, entre dos de estos estados. Precisamente, la mejor manera de evaluar la resolución de un espectrofotómetro es medir la anchura a mitad de altura de un pico de emisión monoatómica (figura 3.2-14).

En cuanto a la anchura de los picos, existen varios mecanismos fundamentales que contribuyen a la dispersión en la longitud de onda:

- **El principio de incertidumbre de Heisenberg**  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ . Existe un ensanchamiento fundamental debido a que el tiempo de vida media de un estado excitado es limitado, de lo cual se deduce una incertidumbre en la energía asociada.

- **El efecto Doppler.** La dispersión en la velocidad (módulo y dirección) de las especies con respecto al detector hace que se ensanche el pico alrededor de la longitud de onda del máximo.
- **La presión del medio.** La cercanía existente entre átomos o moléculas que colisionan provoca un corrimiento en los respectivos niveles de energía, y por consiguiente en las respectivas líneas de emisión.
- **El efecto Stark.** Las partículas cargadas (iones o electrones) presentan un campo eléctrico asociado, de manera que al colisionar con una partícula neutra, los niveles electrónicos de estos átomos o moléculas se desdoblán, lo cual contribuye nuevamente al ensanchamiento de las líneas.

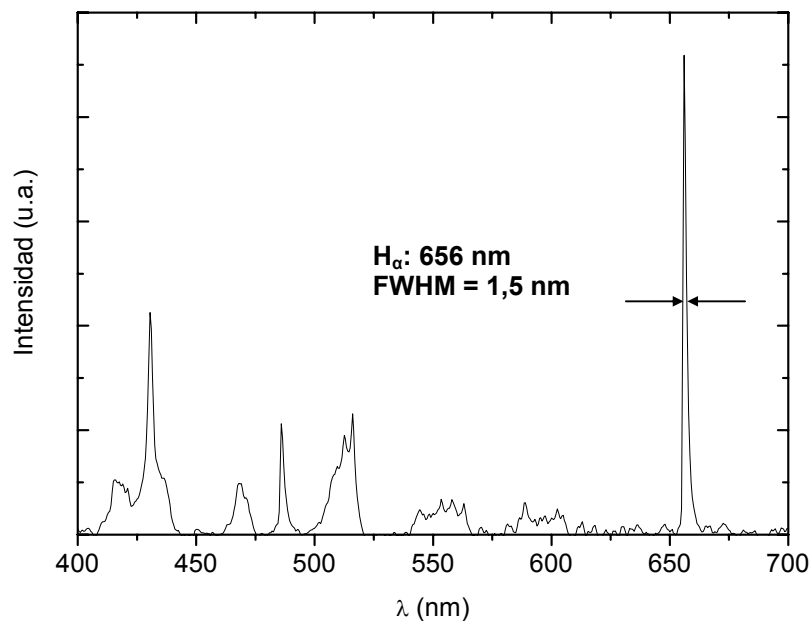


Figura 3.2-14. Espectro obtenido de un plasma RF de  $NH_3$  y  $C_2H_2$ . La anchura a media altura del pico correspondiente al hidrógeno monoatómico ( $H_{\alpha}$ ) se puede tomar como una estimación de la resolución del espectrofotómetro.

Sin embargo, el ensanchamiento fundamental de las líneas de emisión queda normalmente enmascarado por la resolución del aparato. En cuanto a la intensidad de los picos, ésta depende de la densidad dentro del plasma de las especies que los generan. En muchos casos es importante saber qué función matemática se corresponde o se acerca más a la forma de los picos observados, como por ejemplo, cuando queremos deconvolucionar una banda o dos picos muy cercanos. En el caso de que el mecanismo

de ensanchamiento dominante sea el efecto Doppler, los picos se aproximan a Gaussianas (condiciones de baja presión), mientras que el ensanchamiento debido a colisiones induce una forma Lorentziana (condiciones de alta presión). Cuando se trata de un régimen intermedio, se recomienda utilizar un perfil de Voigt, que no es más que una mezcla de las dos funciones [Payling R. et al., 2000]. En cualquier caso, el error estadístico es la principal fuente de ensanchamiento en espectrofotómetros habituales donde la resolución se encuentra alrededor del nanómetro, por lo que la forma de los picos se ajustará a una Gaussiana.

Por último la línea de base o fondo es otro elemento importante a tener en cuenta a la hora de tratar un espectro. Las posibles contribuciones a la línea de base pueden provenir de:

- La radiación continua de los electrones libres que son dispersados inelásticamente o “capturados” por iones.
- La radiación de cuerpo negro, cuando en el volumen de la descarga coexiste un elemento radiante a una temperatura tal que el máximo de su espectro de radiación de cuerpo negro cae en la región del espectro electromagnético analizado o queda cerca de éste.
- Radiaciones parásitas, tales como luz ambiente.

Para el análisis de las características del plasma generado durante el proceso de crecimiento de CNTs, se recogió la luz procedente de la descarga mediante una fibra óptica de cuarzo a través de una ventana, también de cuarzo, y se dirigió hasta un espectrofotómetro (Stellarnet<sup>®</sup> EPP2000C), cuyo rango de observación abarca el rango UV – VIS (185 – 850 nm).

### **3.2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica utilizada para la detección de cambios en la estructura de los materiales e identificar procesos tales como transiciones de fase, oxidaciones o polimerizaciones en materiales sólidos o líquidos. Para ello, se mide la energía necesaria para establecer una diferencia de temperatura casi nula, durante un proceso de calentamiento o enfriamiento, entre nuestra muestra y una

referencia inerte (lo cual significa que no sufrirá ningún cambio físico o químico durante el proceso de medición, aparte de un cambio en su temperatura), sometidos a idénticas condiciones ambientales.

Otra técnica menos utilizada es el análisis térmico diferencial (DTA<sup>44</sup>). En este caso se establece un flujo de calor fijo entre muestra y referencia y el objeto de medida es la diferencia de temperatura que se establece entre ambas.

Esta técnica de caracterización presenta dos modalidades: el DSC de potencia compensada, y el DSC de flujo de calor. En la variante de DSC de potencia compensada, muestra y referencia se encuentran en hornos idénticos pero separados. Para someter muestra y referencia a una rampa de temperatura idéntica se debe aplicar diferente potencia a cada horno. La diferencia de energía consumida por cada subsistema es una medida de la entalpía o la capacidad calorífica de la muestra con respecto a la referencia. En la variante de DSC de flujo de calor, muestra y referencia se encuentran en el mismo horno, en soportes idénticos y conectados por una plataforma de baja resistividad térmica por donde puede fluir el calor de un soporte a otro. Una diferencia en la capacidad calorífica se traduce en una evolución diferente de la temperatura entre referencia y muestra durante el proceso de calentamiento o enfriamiento. Esta diferencia de temperatura se relaciona con la entalpía o la capacidad calorífica a partir de experimentos previos de calibración.

La cantidad de material que se utiliza para este tipo de análisis está habitualmente entre 0,1 y 100 mg, cantidades suficientemente pequeñas que aseguran una rápida termalización durante el proceso de aumento o descenso de la temperatura.

En un gráfico de DSC de flujo de calor, se representa el flujo de calor que va de la muestra hacia la referencia en función de la temperatura que mide el termopar del soporte de referencia. La DSC es una técnica especialmente útil en la caracterización de polímeros. La figura 3.2-15 corresponde a un ejemplo cualitativo de diagrama de DSC de un material de este tipo donde se pueden apreciar diversos cambios estructurales a medida que la temperatura aumenta.

El equipo utilizado en este trabajo es un Mettler Toledo DSC 822e (figura 3.2-16). Se trata de un DSC de flujo de calor. Su sensibilidad en la medida del flujo de calor es de

---

<sup>44</sup> En inglés: *Differential Thermal Analysis*.

1  $\mu\text{W}$  y de 0,1  $^{\circ}\text{C}$  para la medida de la temperatura. El rango de temperaturas va desde la temperatura ambiente a los 700  $^{\circ}\text{C}$ , y la máxima velocidad de calentamiento controlado es de 100  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

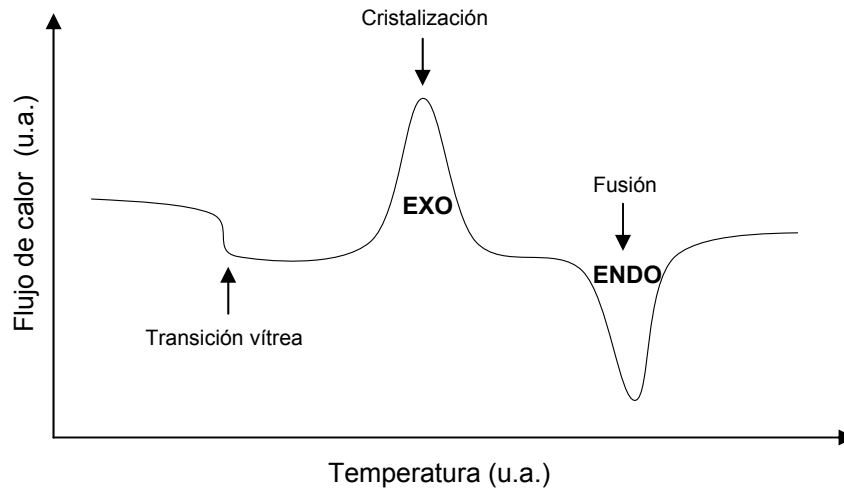


Figura 3.2-15. Gráfico típico de un DSC efectuado a un material polimérico. Tras la transición vítrea, cuya temperatura es característica de cada material, se produce un proceso de cristalización debido a la alta movilidad de las cadenas poliméricas, que pueden posicionarse en puntos energéticamente estables de una red cristalina, liberando energía al entorno. A más altas temperaturas el material se funde pasando de sólido a líquido, en un proceso endotérmico.

Asimetrías en la ubicación de la referencia y la muestra hacen que aparezca una señal de fondo que se corresponde con la línea base, la cual a menudo es la limitación más importante de la medida del flujo de calor y la entalpía. Esta señal de fondo puede suponer típicamente una deriva de unos 100  $\mu\text{W}$  en un rango de temperatura desde 50 hasta 700  $^{\circ}\text{C}$ .



Figura 3.2-16. Mettler Toledo<sup>®</sup> DSC 822e

### 3.2.8 Difracción de rayos X

Esta es una técnica extensamente utilizada para la caracterización estructural de sólidos, y es complementaria de la difracción de electrones llevada a cabo en el TEM. La longitud de onda de los rayos X es del orden de las distancias interatómicas de los cristales, los cuales actúan como redes de difracción. El difractograma de un sólido es una representación de su estructura cristalina, donde los picos de intensidad máxima de difracción se producen cuando el ángulo que forman el haz incidente y una familia de planos determinada cumplen la condición de Bragg (ecuación 3.2.c), análogamente a la difracción de electrones (figura 3.2-17). Dejando de un lado el tipo de radiación utilizada, la principal diferencia es la cantidad de masa estudiada. Mientras que la técnica SAED permite acceder a la estructura de una única nanopartícula, la difracción de rayos X es una técnica macroscópica con la que se obtiene una información promediada de un volumen de muestra de decenas de  $\text{mm}^3$ .

El análisis usual consiste en un barrido  $\theta/2\theta$ . En una muestra policristalina, los dominios cristalinos están orientados aleatoriamente, de manera que el difractograma contiene los picos correspondientes a todas las familias de planos que generan difracción, con intensidades relativas que dependen de la base atómica de los cristales. La información de una base atómica determinada queda recogida en el factor de estructura, el cual se define como:

$$S(\vec{k}) = \left| \sum_{n=1}^N f_n(\theta) \exp(i\vec{k}\vec{d}_n) \right|^2 \quad (3.2.j)$$

Donde  $\vec{k}$  es el vector de ondas,  $\vec{d}_n$  es el vector de posición del átomo  $n$  en la base, y  $f_n(\theta)$  es el factor de forma, que determina la distribución de la luz dispersada por la red cristalina según la dirección  $\theta$ . La intensidad difractada depende del factor de estructura de la siguiente manera:

$$I(\vec{k}) = |\Psi(\vec{k})|^2 NS(\vec{k}) \quad (3.2.k)$$

Donde  $N$  es el número de átomos implicados en la difracción y  $\Psi(\vec{k})$  es la función de onda del haz difractado. De estas expresiones se desprende que la intensidad difractada

puede ser nula para determinadas familias de planos  $\{hkl\}$ , lo cual se conoce como extinción sistemática. Cuando el difractograma obtenido de una muestra no presenta todos los picos teóricos con sus intensidades relativas, entonces se trata de una muestra texturada, es decir, que presenta dominios cristalinos con una orientación preferente.

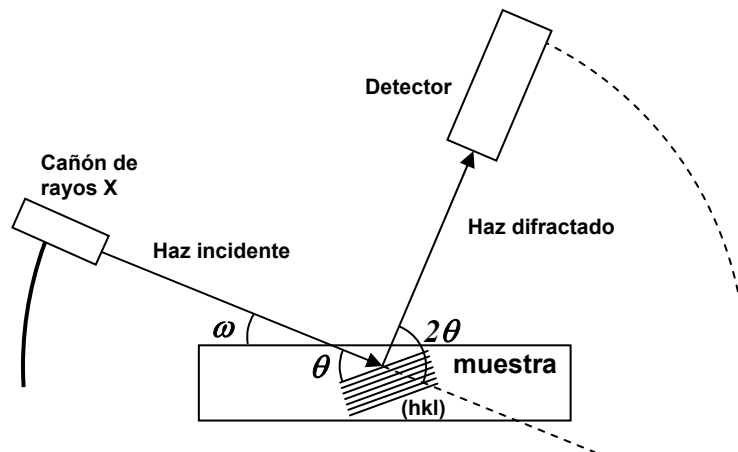


Figura 3.2-17. Esquema representativo de la condición de Bragg para la difracción de rayos X. La distancia interplanar de una familia de planos  $\{hkl\}$  determina la diferencia de caminos de los rayos reflejados que interfieren posteriormente para crear el patrón de difracción.  $\omega$  es el ángulo de incidencia del haz con respecto al plano de la plataforma donde se posiciona la muestra y  $\theta$  es el ángulo del haz respecto a una familia de planos  $(hkl)$ .  $2\theta$  es el ángulo en el que se posiciona el detector.

En el presente trabajo se ha utilizado esta técnica, principalmente, para identificar las fases cristalinas de los nanocristales presentes en el interior de los CNTs tras su depósito y corroborar así la información aportada por los espectros de SAED. En algunos casos, dada la poca cantidad de muestra que suponen las nanopartículas presentes en la punta (o la base) de los CNTs, se ha realizado un difractograma en modo de incidencia rasante (LAXRD<sup>45</sup>). En este modo, el ángulo del cañón emisor de rayos X se mantiene siempre a un ángulo pequeño respecto al plano de la muestra, de manera que el haz interactúa con el mayor volumen posible en superficie.

Los equipos utilizados en este trabajo son un difractómetro de polvo de geometría Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  Siemens D-500, con cargador automático de muestras, cámara de temperatura y accesorio para incidencia rasante, y un difractómetro XPERT-PRO de Panalytical. Ambos instrumentos utilizaron una longitud de onda de 0,15406 nm.

<sup>45</sup> En inglés: *Low Angle X-ray Diffraction*.

---

## 4 CNTs OBTENIDOS POR CVD Y PECVD

---

### 4.1 Influencia del sustrato

En este trabajo se han depositado CNTs sobre sustratos de cobre y silicio, básicamente. También se han realizado pruebas eventuales sobre sustratos de sílice fundida ( $\text{SiO}_2$ ) y sobre electrodos de oro y platino en sensores “biochip” (ver § 5.2). Se ha centrado el interés en el cobre ya que, como se ha explicado con anterioridad (ver § 1.2.2), con este trabajo se pretende desarrollar aplicaciones de alta potencia donde el cobre es el material utilizado. Sin embargo, el uso de cobre como sustrato para el crecimiento de CNTs no cuenta con muchas publicaciones al respecto [Liu C. et al., 2005; Singh M. K., et al., 2002]. Por este motivo, y con el fin de optimizar el proceso de crecimiento de CNTs en nuestro sistema experimental, se ha utilizado paralelamente el silicio como sustrato de control y ensayo. Concretamente, se ha utilizado silicio monocristalino tipo p dopado con fósforo y orientación cristalina (100) ( $\rho > 100 \Omega\text{cm}$ ). La elección de este material se debe a que el silicio es uno de los materiales más utilizados para el crecimiento de CNTs por CVD, puesto que es el principal material semiconductor utilizado en electrónica y microelectrónica. Uno de los principales problemas a la hora de sintetizar CNTs sobre un sustrato determinado es que el material catalizador que se deposita previamente puede interactuar con el mismo. Esta interacción puede tener lugar química o físicamente. La interacción química se basa en la formación de un nuevo compuesto a partir del material catalizador [De los Arcos T. et al., 2002], lo cual conduce a su inactivación parcial o total. Por otro lado, los diferentes sustratos pueden inducir cambios en el estado de oxidación del catalizador, y por lo tanto en su actividad catalizadora [Vander Wal R. L. et al., 2001]. La interacción física consiste, por un lado, en la movilidad superficial de los agregados catalizadores, lo cual determina su distribución de tamaños [Veronese G. P. et al., 2007], y por otro lado, en la difusión del catalizador en el sustrato activada por temperatura. Previamente, De los Arcos y coautores [De los Arcos T. et al., 2004b] demostraron que el estado de oxidación del catalizador (Fe) era diferente dependiendo del material sobre el cual se depositaba. Esto



condujo a diferentes morfologías y ritmos de crecimiento de los CNTs sintetizados. Sin embargo, entre los materiales estudiados en el trabajo referenciado ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiN}$ ),  $\text{TiN}$  fue el único donde no se observó ninguna alteración de tipo químico en el catalizador depositado (Fe).

La problemática de la interacción catalizador-sustrato se da, principalmente, en sustratos metálicos, donde las altas temperaturas implicadas en el crecimiento de los CNTs ( $> 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) favorecen la interdifusión entre los dos materiales y la creación de compuestos intermetálicos y aleaciones en la superficie que desactivan, en gran medida, la acción catalizadora. En este caso, el recurso generalmente utilizado es el depósito de una lámina delgada sobre el sustrato que actúe de barrera de difusión. Esto también sucede, de forma menos crítica, con el silicio. Algunos autores destacan la necesidad de depositar una capa de  $\text{SiO}_2$  previa al catalizador, o bien oxidar térmicamente el silicio para evitar la formación de siliciuros que deterioren o desactiven el material catalizador [Lee C. J. et al., 2000; Chhowalla M. et al., 2001]. Sin embargo, otros autores, entre ellos nuestro grupo, han realizado depósitos de CNTs con éxito sobre obleas de silicio con una capa de óxido nativo [Bower C. et al., 2000a; Zhang L. et al., 2006; García-Céspedes J. et al., 2007]. Por otra parte, es necesario destacar que aunque la interacción del sustrato con el catalizador quede minimizada o anulada, este efecto no es el único causante de su desactivación. De hecho, este tema es actualmente uno de los puntos clave a resolver en el futuro inmediato a fin de obtener CNTs tan largos como se quiera, ya que no existe límite teórico para la longitud de estas nanoestructuras.

Entre los materiales más utilizados como barreras de difusión se encuentran, a parte del ya mencionado  $\text{SiO}_2$ , el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el  $\text{TiN}$  o el  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son los más frecuentemente empleados si el objetivo no incluye explotar las propiedades eléctricas del CNT o bien si se pretende depositar un contacto eléctrico a posteriori. En el caso de aplicaciones en dispositivos electrónicos, donde es necesario inyectar corriente a estas nanoestructuras (como transistores y emisores de campo), el  $\text{TiN}$  presenta la ventaja de ser conductor eléctrico y evitar la difusión hacia el sustrato satisfactoriamente [De los Arcos T. et al., 2004a; Rao A. M. et al., 2000; Pirio G. et al., 2002].

Cuando el sustrato tiene la función de ser un mero soporte para el crecimiento de CNTs por CVD, las cerámicas más utilizadas son alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [Terrado E. et al., 2006a; Casell A. M. et al., 1999] u óxidos de silicio como el cuarzo o el sílice fundido [Terrado

E. et al., 2006a; Delzeit L. et al., 2001; Murakami Y. et al., 2003; Singh C. et al., 2003b]. La principal ventaja de estos sustratos es que la interacción del catalizador con el sustrato es mínima, lo que favorece la creación de CNTs muy largos –de hasta varios mm– y de una gran perfección estructural [Hata K. et al., 2004].

#### 4.1.1 Difusión del material catalizador activada por temperatura

Después de realizar diversos experimentos en los que se depositaron capas delgadas de Co, Ni y Fe ( $\sim 4$  nm) sobre sustratos de Cu para un posterior proceso de crecimiento de CNTs, se pudo comprobar la aparición de fenómenos de interdifusión entre el material catalizador y el sustrato. Sin embargo, tal como se observa en la figura 4.1-1, se pudieron observar zonas aisladas donde sí crecieron CNTs, lo cual apunta a una difusión parcial de la partícula en algunos casos aislados, que se traduce en la existencia de porciones de catalizador activas.

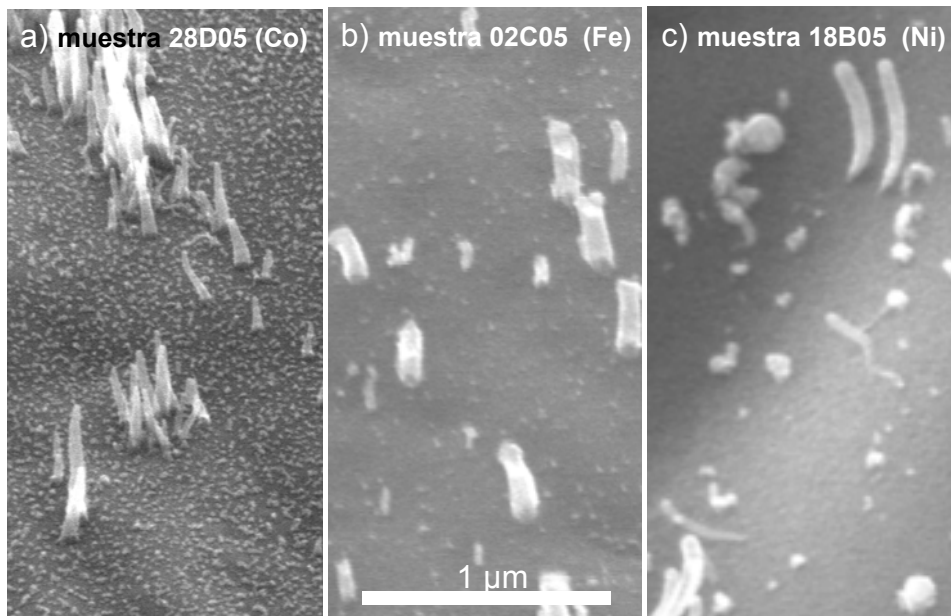


Figura 4.1-1. CNTs crecidos sobre sustratos de Cu utilizando como catalizador Co (a), Fe (b) y Ni (c).

Esto llevó a pensar que se podrían crecer CNTs de manera homogénea sobre una capa de catalizador suficientemente gruesa, de manera que, a pesar de difundirse una parte en el sustrato, todavía quedara suficiente catalizador activo. En la figura 4.1-2 se puede observar cómo, efectivamente, después de depositar una capa de  $\sim 20$  nm de Fe sobre

un sustrato de Cu, éste quedó totalmente cubierto de CNTs (muestra 19A06). Esta operación, que en principio podría sugerir una solución de cara al crecimiento de CNTs sobre cobre, presenta en cambio un gran inconveniente, que es la ausencia de control sobre el diámetro de los CNTs, especialmente si se desea conseguir diámetros por debajo de los 50 nm, según se desprende de los experimentos de Singh y co-autores [Singh M. K. et al., 2002].

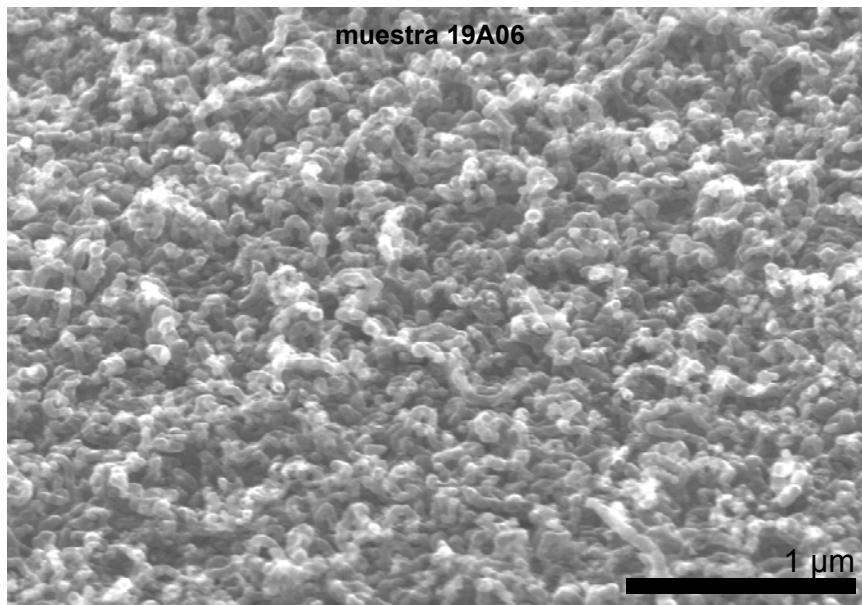


Figura 4.1-2. CNTs crecidos a partir de una capa de 20 nm de Fe depositada sobre un sustrato de Cu.

#### 4.1.2 Barrera de difusión de SiO<sub>x</sub>

En nuestro trabajo, inicialmente se utilizó Si como barrera de difusión, tal como Liu y colaboradores [Liu C. et al., 2005] habían probado con éxito en sustratos de Cu y Au. Los autores de este artículo utilizaron un evaporador de cañón de electrones para depositar los materiales previos al depósito de CNTs. En el caso de Cu como sustrato, evaporaron una capa de 10 nm de Si, seguida de otra capa de Fe del mismo espesor. Un aspecto relevante que señalan esos autores es el proceso de oxidación térmica al que se sometía la capa de catalizador una vez depositada (una noche a 300 °C en aire). Cuando se trataba de Cu, no obstante, este paso se obviaba dada la elevada facilidad del Cu para oxidarse, lo cual representaría un inconveniente si se pretendiera utilizar este sistema

para futuras aplicaciones eléctricas. Los mismos autores comprobaron que los resultados sobre Cu no eran tan satisfactorios como sobre otros materiales, puesto que la densidad y el alineamiento eran menores que para los demás tipos de sustrato [Liu C. et al., 2005].

En el presente trabajo se llevaron a cabo experimentos similares con sustratos de Cu, en los que se depositó una capa de Si de 35 nm como barrera de difusión, y posteriormente una capa de 4 nm de espesor, en diferentes sustratos, de Ni y de Fe respectivamente. Se realizó un tratamiento térmico a sustratos de Cu con capas de Si + Fe y Si + Ni, que consistió en aplicar un flujo de aire caliente (400 °C) durante 2 minutos para oxidar el catalizador, sin importar el nivel de oxidación que pudiera sufrir el Cu. Seguidamente se sintetizaron CNTs, en un único proceso, mediante PECVD sobre los sustratos mencionados, y se compararon las muestras con y sin previo tratamiento de oxidación térmica. A pesar de la corta duración del tratamiento oxidativo, se pudo apreciar un significativo cambio en la densidad de los CNTs crecidos a partir de Ni o de Fe, con y sin tratamiento, lo cual evidenció una eficiencia desigual según el catalizador utilizado (figura 4.1-3).

Los resultados obtenidos corroboran el trabajo previo de Fan y colaboradores [Fan S. et al., 1999], en el cual se oxidaron obleas de Si con Fe depositado como catalizador. Esto tenía el objetivo conjunto de, por una parte, crear una capa de SiO<sub>2</sub> que evitase la creación de un siliciuro con el catalizador; y por otra parte, de oxidar el Fe, de manera que éste óxido fuera el material catalizador. Recientemente, Sato y colaboradores realizaron un estudio más profundo sobre el papel de los óxidos de Fe como catalizadores para el crecimiento de CNTs [Sato H. et al., 2006], en el cual se llegó a la conclusión de que la oxidación de la capa de Fe favorecía una mejor nucleación de las nanopartículas (granos menos aglomerados y más pequeños). Por otra parte, se consiguió un ritmo de depósito de CNTs muy superior sobre los sustratos oxidados previamente (hasta 7 veces más). Esto se atribuyó principalmente a que el estado de oxidación del Fe predominante después del tratamiento era Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (frente a FeO), el cual presenta una mayor facilidad para ser reducido a Fe (el material catalizador en sí) durante el proceso de crecimiento. Así pues, se concluye que la oxidación térmica que se produjo en los sustratos de Cu en el presente trabajo ocasionó una oxidación tanto en el Fe de la capa catalizadora, como en el Si de la barrera de difusión, lo cual minimizó

la interacción sustrato-catalizador, y por otra parte, incrementó la capacidad catalizadora del Fe [Sato H. et al., 2006]. Esta misma barrera de difusión fue empleada para depositar VACNTs sobre matrices de microelectrodos para el análisis electroquímico, como se comentará más adelante en § 5.2. En este caso, los metales sobre los que se ensayó la barrera de difusión del catalizador (Fe), con resultados positivos, fueron Pt, Ir y Au.

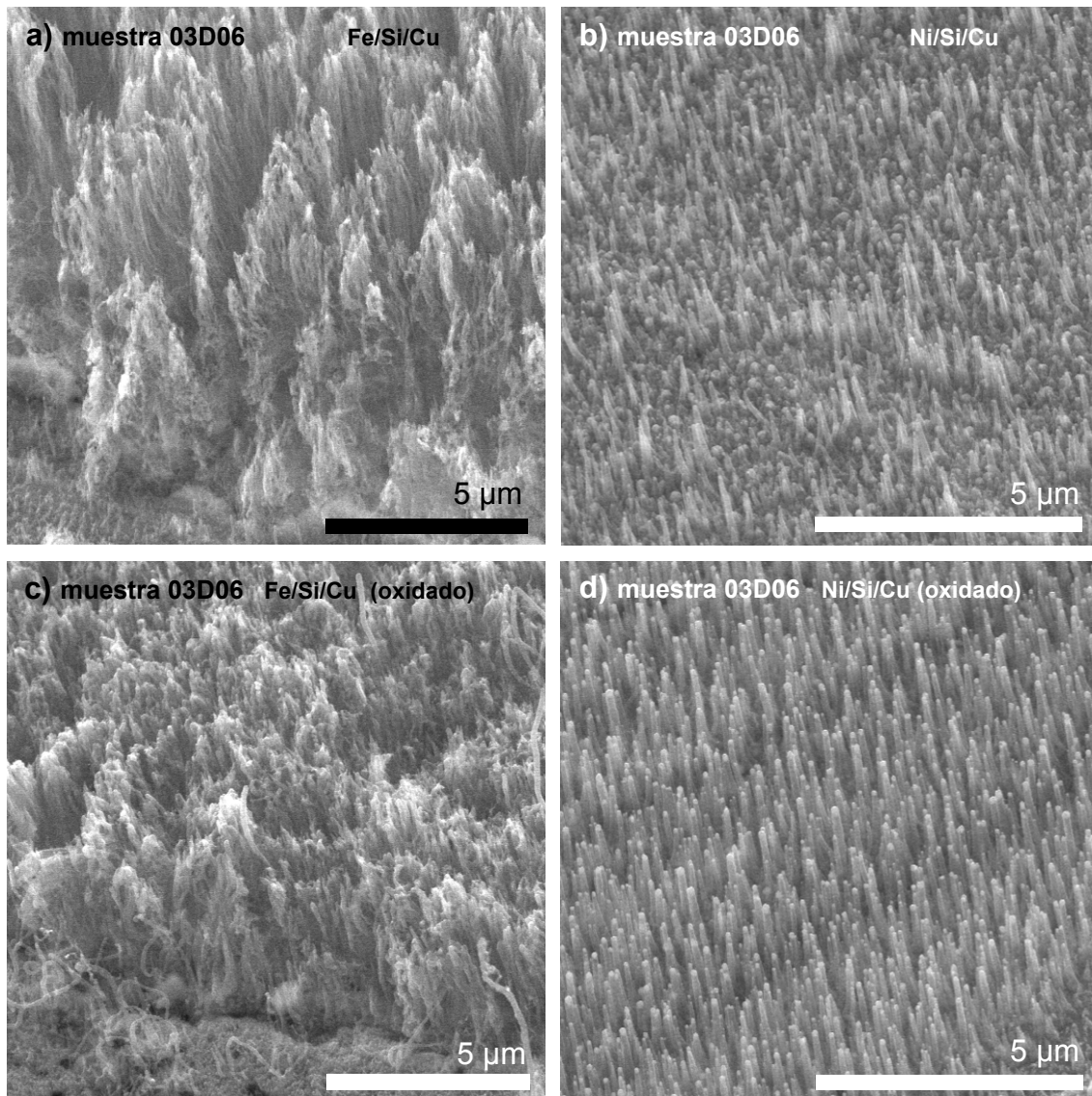


Figura 4.1-3. Imágenes obtenidas mediante SEM de CNTs crecidos sobre Cu recubierto de Si, utilizando Fe (a y c) y Ni (b y d) como material catalizador. Las muestras oxidadas al aire previamente (c y d) presentan CNTs de mayor longitud y con una más alta densidad.

### 4.1.3 Barreras de difusión en muestras obtenidas por CVD de inyección de ferroceno

El trabajo presentado en este apartado fue llevado a cabo durante una estancia doctoral en la Universidad de Cambridge en verano de 2005. Concretamente, en el *Electrical Engineering Department (Division B)*, y en el *Material Science and Metallurgy Department*, bajo la supervisión de los Dres. Ken B. K. Teo e Ian A. Kinloch, respectivamente. Los resultados de este apartado están recogidos en [García-Céspedes J. et al., disponible *on-line*]

El objetivo principal fue el crecimiento de CNTs alineados perpendicularmente al sustrato por las dos caras de una lámina de Cu. Para ello, se estudiaron diversas barreras de difusión, a saber, ITO ( $\text{InO}_2\text{:Sn}$ ),  $\text{SiN}_x$  y TiN, todas ellas depositadas mediante pulverización catódica, en el *Electrical Engineering Department*.

Los depósitos de CNTs (tabla 4.1-1) fueron realizados en el *Material Science and Metallurgy Department*. Para ello se empleó la técnica CVD en la que el catalizador consistía en una sal organometálica, precursora de Fe, cuya fórmula empírica es  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  (ferroceno) y que se hallaba disuelta en  $\text{C}_7\text{H}_8$  (tolueno) que actuaba como precursor de C. Como gas de transporte de los vapores de la mezcla se utilizó argón.

Presión de trabajo	~ atmosférica
Gases portadores	Ar ( $2,4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ), H <sub>2</sub> ( $0,25 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ )
Temperatura de trabajo	750 °C
Temperatura de vaporización de la mezcla precursora	180 °C
Mezcla precursora	20 ml tolueno (17,28 g) + 1,6588 g ferroceno (8,76 % en masa)
Velocidad introducción mezcla	$5,6 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ (2h)

Tabla 4.1-1. Condiciones de depósito de CNTs mediante el método de CVD por inyección de ferroceno.

Como sustrato se utilizaron láminas rectangulares de Cu de  $3 \times 2 \text{ cm}^2$  aproximadamente, con un espesor de 100  $\mu\text{m}$ . Los depósitos del catalizador se realizaron por ambas caras del Cu en dos procesos sucesivos. Los espesores empleados se encuentran especificados en la tabla 4.1-2. El depósito de CNTs se realizó bajo las mismas condiciones en los tres

sustratos de Cu recubiertos de sus respectivas barreras de difusión y en el sustrato de Cu sin recubrir.

Una primera observación mediante SEM permitió comprobar el grado de cobertura del sustrato con CNTs, así como su longitud, espesor y alineamiento (figura 4.1-4). Los CNTs crecieron sobre todos los sustratos empleados, aunque solamente se obtuvo un “manto” denso de CNTs sobre Cu recubierto de TiN. Cabe destacar que se observó crecimiento de CNTs también sobre Cu (sin recubrir), aunque en una proporción muy inferior al resto de los sustratos. El principal motivo que se atribuye a estas diferencias es el distinto grado de difusión, activada por temperatura, del material catalizador hacia el interior del sustrato. Para comprobar esta hipótesis, se realizó un perfil en profundidad de la composición elemental de la superficie mediante AES y SIMS. En el caso del sustrato recubierto con TiN, fue necesario retirar mecánicamente la densa capa de CNTs para poder llevar a cabo las medidas.

Muestra	Material	Espesor barrera (nm)
27G05	ITO	80
05H05SiN	SiN <sub>x</sub>	50
05H05TiN	TiN	20

Tabla 4.1-2. Materiales ensayados como barreras de difusión y los espesores de las capas depositadas

Se escogió la AES por su buena resolución lateral, lo cual permitió obtener perfiles de composición en profundidad directamente en áreas inferiores a  $1 \mu\text{m}^2$ . La SIMS aportó una sensibilidad óptima para la detección de los elementos, aunque no se pudo extraer información precisa de la distribución de concentración en profundidad. En la figura 4.1-5 se comparan los espectros de AES obtenidos de las muestras preparadas sobre Cu, ITO/Cu, SiN<sub>x</sub>/Cu y TiN/Cu a diferentes profundidades. El diámetro del haz electrónico sobre la superficie de la muestra se estimó en unos 250 nm. En todos los perfiles, la señal del C es especialmente alta en superficie, debido a una combinación de contaminación por hidrocarburos (lo cual está relacionado con la exposición de la muestra a la atmósfera) y por los productos secundarios del proceso de depósito, como el carbono amorfo. Esta señal hace disminuir o enmascara la señal proveniente del resto de elementos. Sin embargo, puesto que esto sólo ocurre en la zona más superficial –de muy pocos nm de profundidad– se ha ignorado el primer espectro de cada perfil. En el

sustrato de Cu recubierto de TiN (figura 4.1-5.a), no se observa señal de Cu. El espectro inicial presenta picos prominentes a 269 eV (C); 383 eV (N); 417 eV (Ti); 489 y 510 eV (O). Después de  $\sim 250$  s de ataque con iones  $\text{Ar}^+$ , las señales de Ti, N, O y C empiezan a decrecer, y los picos de Cu aparecen a 772, 841 and 919 eV. Esto indica que hay una interacción prácticamente nula entre el TiN y el Cu. Además, no se observa señal del Fe, lo cual se atribuye a la ausencia de nanoislas de Fe ancladas en la superficie. Por tanto es lógico pensar que al retirar los CNTs también se retiró gran parte del material catalizador presente en la base o en el interior de éstos.

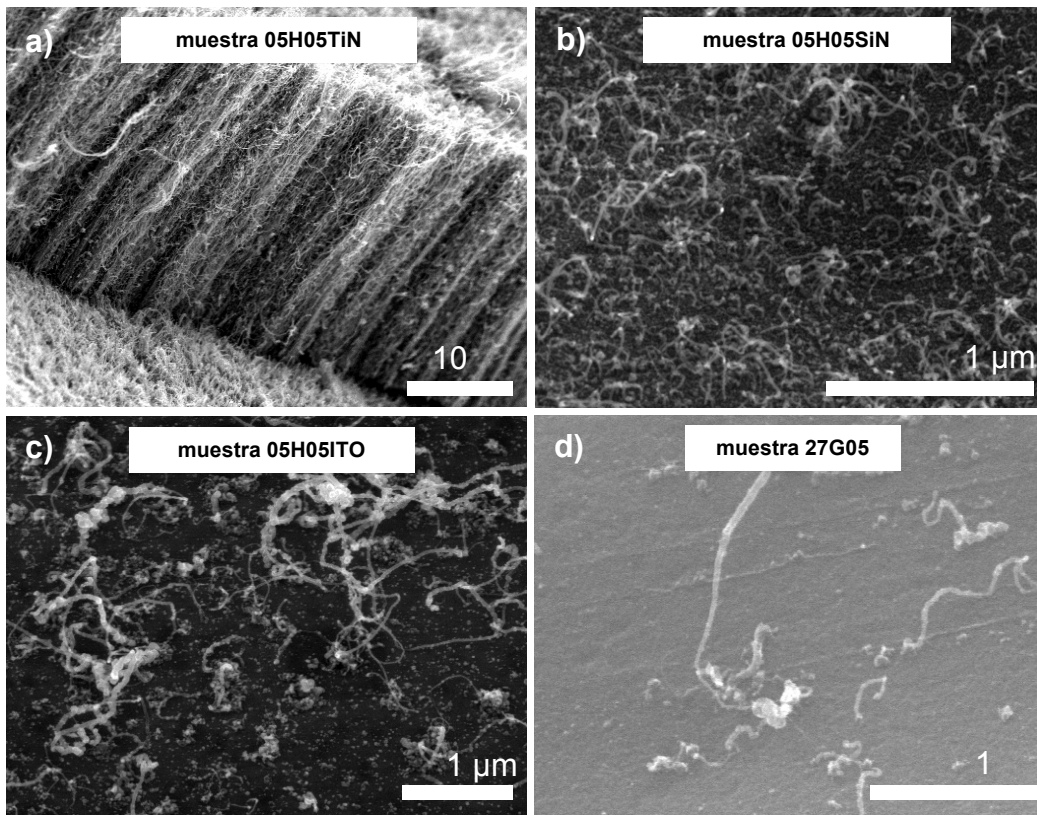


Figura 4.1-4. Micrografías SEM de CNTs crecidos sobre TiN/Cu (a),  $\text{SiN}_x/\text{Cu}$  (b), ITO/Cu (c), y Cu sin recubrir previamente (d). El depósito óptimo en cuanto a la densidad, el alineamiento y la longitud de los CNTs se logró sobre el sustrato de Cu recubierto de 20 nm de TiN.

En cuanto al sustrato de Cu recubierto de  $\text{SiN}_x$  (figura 4.1-5.b), se observa claramente un fenómeno de difusión. El espectro inicial presenta picos correspondientes a C, N y O, así como Fe (595, 651 y 703 eV) y Si (1552 y 1613 eV). A medida que la superficie del sustrato es erosionada por los iones de  $\text{Ar}^+$ , la intensidad de los picos del Fe disminuye mientras que en el resto de picos permanece constante.



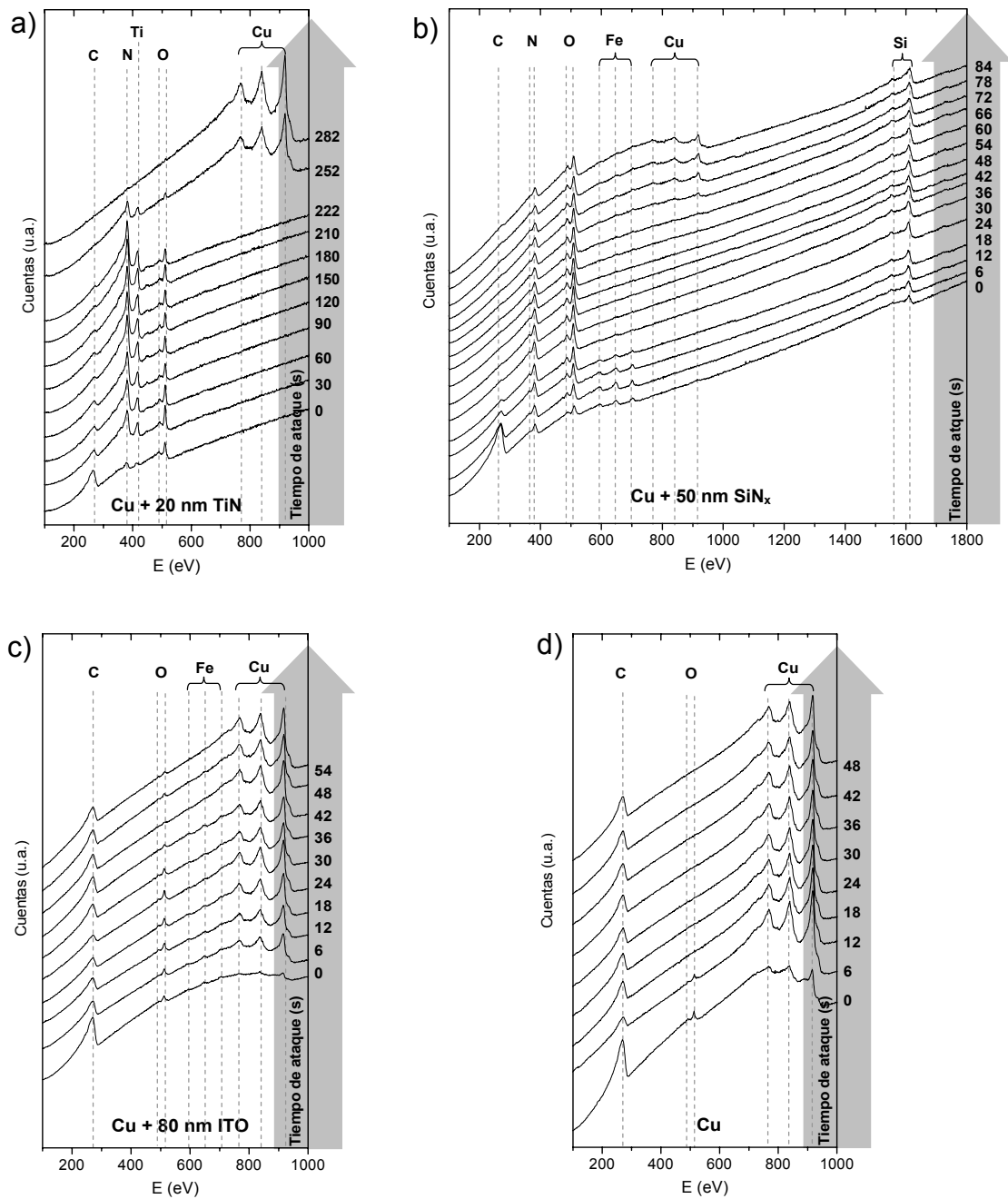


Figura 4.1-5. Perfiles en profundidad obtenidos mediante AES de las muestras de CNTs preparadas sobre TiN/Cu, SiN<sub>x</sub>/Cu, ITO/Cu y Cu.

Tras 72 s de erosión iónica, aparecen tres nuevos picos correspondientes al Cu, a 772, 841 y 919 eV, lo cual indica que una fracción del sustrato se difundió en el recubrimiento de SiN<sub>x</sub>. En el caso de ITO/Cu (figura 4.1-5.c), se detectó Fe junto a Cu, C y O a lo largo de la profundidad estudiada, lo que demuestra una difusión más pronunciada que en el caso de SiN<sub>x</sub>/Cu. Los picos de Sn y de In no aparecen en esta

muestra. Respecto al Cu sin recubrir, no se detectó Fe mediante AES. La señal de O encontrada en los recubrimientos de SiN<sub>x</sub> y TiN está asociada al propio proceso de depósito, puesto que muestra un valor constante en todo el espesor de las capas. Presumiblemente, su origen estaría en el gas residual de la cámara. En contraste, se observó una rápida desaparición de la señal de O en el Cu sin recubrir, lo cual indicaría que el oxígeno está en forma de óxido nativo en la superficie del Cu y que es retirado rápidamente por la erosión iónica.

Los análisis realizados mediante AES fueron llevados a cabo sobre áreas carentes de CNTs. La detección de Fe en estas áreas corresponde pues a nanoislas de material catalizador que finalmente no contribuyeron al crecimiento de CNTs, debido a su interacción con el material del sustrato. El hecho de que el Fe no fuera detectado mediante AES en el Cu sin recubrir puede ser explicado como el resultado de una rápida difusión del Fe hacia el interior del Cu.

De acuerdo con la ley de Fick (ver § 7.1), el perfil de concentración obtenido a partir de una lámina delgada (Fe) difundida en un material volúmico (Cu) muestra una dependencia de la forma:

$$C(x,t) \propto \frac{I}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4.1.a)$$

donde  $x$  es la profundidad de penetración,  $t$  es el tiempo que dura el proceso de difusión y  $D$  es el coeficiente de difusión, el cual depende exponencialmente de la inversa de la temperatura:

$$D = D_0 \exp(-E_D/k_B T) \quad (4.1.b)$$

Donde  $D_0$  es la difusividad ( $D(T \rightarrow \infty)$ ), que es un parámetro intrínseco de los materiales involucrados.  $E_D$  es la energía de activación y  $k_B$  es la constante de Boltzman. Si se toman los valores de  $1,4 \cdot 10^{14} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $2,25 \text{ eV}$  para  $D_0$  y  $E_D$  (respectivamente) para la difusión de Fe en Cu [Mackliet C. A., 1958], entonces se obtiene un coeficiente de difusión a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $D \sim 1200 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ . La longitud de difusión, tomada como  $\sqrt{4Dt}$ , es de unos  $500 \text{ nm}$  transcurrido  $1 \text{ minuto}$  a esta temperatura. Esto explicaría la ausencia de señal de Fe en los espectros de AES. Este mismo modelo se aplicó a la muestra de Cu

recubierto de  $\text{SiN}_x$  (figura 4.1-6.a). De cara a obtener un perfil de concentraciones relativas, la suma de las intensidades de los picos del Fe fue asimilada como un valor proporcional a su concentración superficial, para cada profundidad del perfil de AES. Por otro lado, la profundidad se estimó a partir del ritmo de erosión iónica (previamente calibrado en el mismo microscopio Auger para una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y como tiempo de difusión se tomó el de la duración del depósito de CNTs ( $\sim 7200$  s). Los datos experimentales se ajustaron a un perfil de concentración como el descrito en (4.1.a), con el coeficiente de difusión  $D$  como parámetro de ajuste. El valor resultante para  $D$  fue de  $\sim 0,003 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , el cual se halla 6 órdenes de magnitud por debajo del coeficiente de difusión de Fe en Cu mencionado anteriormente para esta temperatura. Hasta la fecha, no existen referencias de cálculos previos del coeficiente de difusión del Fe en  $\text{SiN}_x$ . Sin embargo, y sólo como comparación con un caso similar, el coeficiente de difusión del Ni en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se encuentra alrededor de  $0,007 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  (obtenido a partir de  $D_0 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  y  $E_D = 2,1 \text{ eV}$  [Ghoshtagore R. N., 1969]), el cual presenta un valor del mismo orden de magnitud que el obtenido en nuestras medidas.

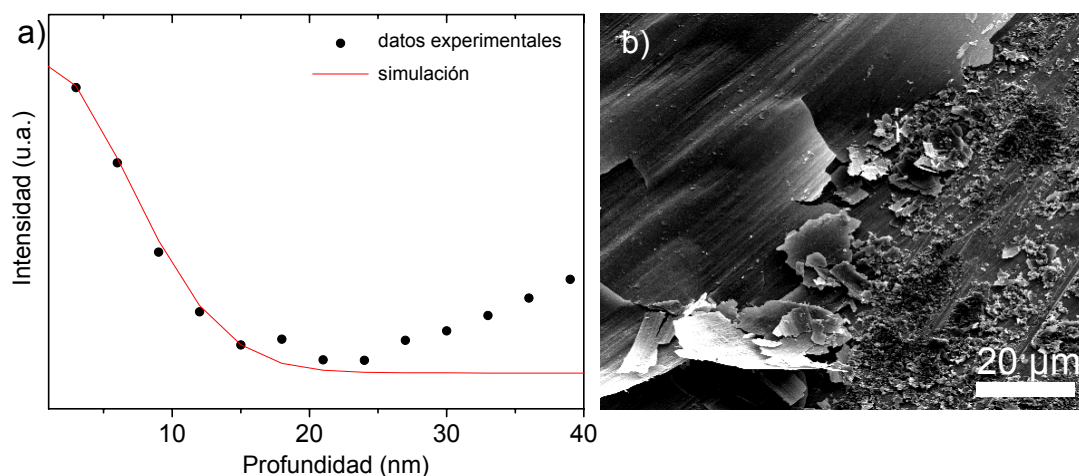


Figura 4.1-6. a) Perfil en profundidad de la concentración de Fe obtenida mediante AES. Los puntos experimentales fueron ajustados asumiendo un modelo unidimensional, de acuerdo con la ley de Fick para la difusión de capas delgadas. b) Micrografía SEM a bajos aumentos, donde se muestra la superficie agrietada del recubrimiento de  $\text{SiN}_x$  después del depósito de CNTs.

La longitud de difusión ( $\sqrt{4Dt}$ ) en la capa de  $\text{SiN}_x$  es de  $\sim 10$  nm. Este valor concuerda con una desactivación parcial del núcleo catalizador, lo cual conduce a un depósito de CNTs de baja calidad, en cuanto a longitud y densidad de las nanoestructuras, tal como

se pudo apreciar en las imágenes de SEM (figura 4.1-4.b). El ligero incremento de la señal de Fe hacia el final del perfil se asocia a la difusión desde la cara de la capa expuesta al Cu. Tal como se puede apreciar en la figura 4.1-6.b, el recubrimiento de SiN<sub>x</sub> está muy agrietado y levantado, por lo que es muy posible que una fracción importante del catalizador alcance la cara trasera de la capa (en contacto o cercana al Cu), y difunda desde allí hacia la superficie opuesta o externa.

Los perfiles obtenidos mediante SIMS (figura 4.1-7) de las cuatro muestras contribuyeron a una mejor interpretación de los espectros obtenidos mediante AES. Se puede establecer una clara distinción entre las muestras de TiN/Cu y SiN<sub>x</sub>/Cu con respecto a las muestras de ITO/Cu y Cu. En TiN/Cu y SiN<sub>x</sub>/Cu, la señal obtenida de los diferentes elementos permite delimitar fácilmente la barrera de difusión en relación al sustrato. En cambio, en la muestra de ITO/Cu no existe un rastro visible de ésta. A pesar de esto, en el perfil de ITO/Cu, la señal de Fe muestra una concentración decreciente en profundidad, en contraste con los resultados obtenidos para el sustrato de Cu sin recubrir, donde la señal de Fe es casi constante. Esto significa que el recubrimiento de ITO consiguió frenar la difusión del Fe, aunque no fue suficiente para un depósito de CNTs satisfactorio. El C y el N muestran una señal pequeña debido a su bajo rendimiento de pulverización con respecto al resto de elementos detectados. En el perfil de ITO/Cu, In y Sn son detectados junto con Cu y Fe, lo cual no ocurre en los espectros de AES. Los perfiles de SIMS obtenidos para Sn y In muestran la baja concentración superficial de estos elementos, probablemente debido a una profunda difusión en Cu, en combinación con su evaporación en superficie dada la elevada temperatura del proceso de depósito de los CNTs.

$D_0$ (nm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$E_D$ (eV)	$D$ @ 750 °C (nm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Referencia
$1.4 \cdot 10^3$	0.48	6,39	Grigorov G. I. et al., 1995a
1.8	0.18	0,24	Grigorov G. I. et al., 1995b
5.8	0.39	0,07	Grigorov G. I. et al., 1995b
–	–	< 0,003	Este trabajo (§ 4.1.3)

Tabla 4.1-3. Valores de la difusividad y la energía de activación del Fe en TiN. De acuerdo con estos valores encontrados en la literatura, el coeficiente de difusión ha sido estimado para  $T = 750$  °C.

En lo que concierne a trabajos previos sobre la difusión de Fe en TiN, existen varios estudios llevados a cabo por Grigorov y co-autores [Grigorov G. I. et al., 1995a;

Grigorov G. I. et al., 1995b], donde los valores encontrados para  $D_0$  y  $E_D$  son muy diferentes, dependiendo de la microestructura del TiN (tabla 4.1-3).

Nótese que el coeficiente de difusión obtenido en estos trabajos muestra un valor mucho mayor que el obtenido en el presente trabajo para  $\text{SiN}_x$ . Por otro lado, nuestro recubrimiento de TiN presenta un comportamiento incluso más eficiente que el  $\text{SiN}_x$  como barrera de difusión. Por este motivo se puede tomar el valor de  $D_{750^\circ\text{C\_Fe-SiN}_x}$  como una cota superior para  $D_{750^\circ\text{C\_Fe-TiN}}$ . El hecho de que no se detectara Fe en el interior del recubrimiento de TiN mediante AES, combinado con la eficiencia en el crecimiento de CNTs sobre este material, apoyan estas consideraciones.

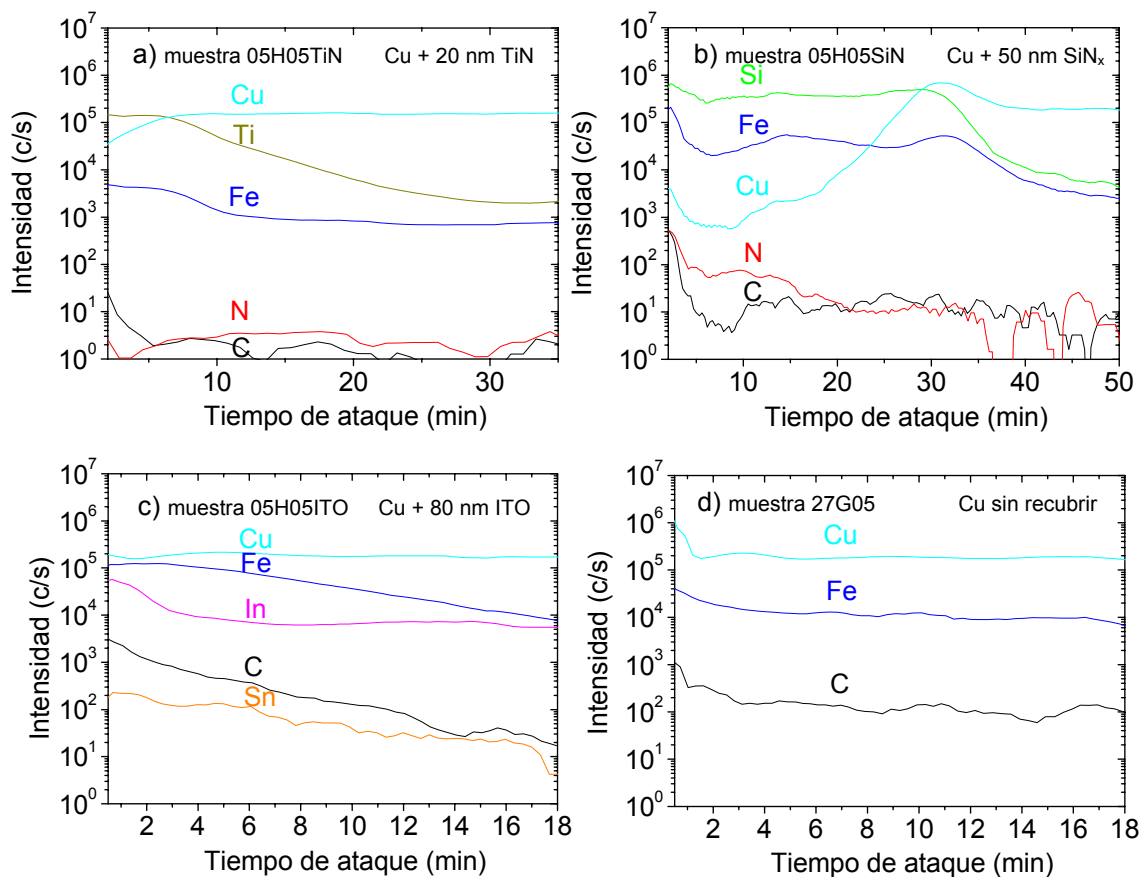


Figura 4.1-7. Análisis realizados mediante SIMS sobre las muestras de CNTs crecidos sobre TiN/Cu (a),  $\text{SiN}_x/\text{Cu}$  (b), ITO/Cu (c) y Cu sin recubrir (d). La señal de oxígeno no se muestra dado que éste es el elemento utilizado en la erosión iónica. Para la muestra de TiN/Cu se utilizaron iones  $\text{O}_2^+$  a 15 kV. Para el resto de muestras, se utilizaron iones  $\text{O}_2^+$  a 8 kV.

#### 4.1.4 Barrera de difusión de TiN para VACNTs crecidos mediante PECVD

En el marco del proyecto NANOTUBE (COOP-CT-2006-032713), en el que el grupo FEMAN-UB participa, se han realizado depósitos de VACNTs sobre sustratos de cobre, utilizando TiN como barrera de difusión. La elección de este material viene determinada por los resultados del apartado anterior, donde sus óptimas cualidades para el crecimiento de CNTs quedaron demostradas. Por otro lado, su comportamiento metálico es también un factor decisivo frente a otros materiales de probada eficiencia, como el  $\text{SiO}_x$ . La preparación de las muestras de este estudio fue llevada a cabo en un nuevo reactor diseñado y construido durante el transcurso del proyecto mencionado anteriormente. Su diseño es conceptualmente análogo al del reactor descrito en § 3.1.6. Una descripción detallada de este nuevo sistema queda reservada en el proyecto NANOTUBE y no se ha expuesto en este trabajo. Los resultados correspondientes a este apartado están recogidos en [García-Céspedes J. et al., en prensa]

El objetivo del presente estudio fue el de establecer una correlación entre la morfología de los VACNTs y las características estructurales de la barrera de difusión depositada previamente (TiN).

Las capas de TiN (todas de 50 nm) fueron depositadas mediante pulverización catódica reactiva, utilizando un blanco de Ti y una mezcla de gases de Ar y  $\text{N}_2$ . Esta parte del trabajo fue desarrollada por la empresa Teer Coatings Ltd., también presente en el consorcio del proyecto NANOTUBE. El equipo utilizado es un sistema patentado por Teer Coatings [Teer D. G., 1991], que aplica la técnica CFUBMSIP<sup>46</sup>. La presión base fue aproximadamente  $2,6 \cdot 10^{-3}$  Pa, y la presión de Ar durante el proceso fue de  $2,6 \cdot 10^{-1}$  Pa. El plasma de pulverización catódica se generó mediante una fuente de potencia DC trabajando en modo de regulación de corriente, suministrando 6 A y 350 V. El flujo de  $\text{N}_2$  se controló mediante un sistema de monitorización de la emisión óptica del blanco de Ti, conectado a una válvula piezoeléctrica de respuesta rápida. Así pues, el nivel de  $\text{N}_2$  se ajustó para mantener un nivel constante de envenenamiento del blanco de Ti, lo cual corresponde a una emisión óptica del blanco de Ti del 62 % de su valor original (sin  $\text{N}_2$ ). Durante el depósito, no se aplicó un calentamiento extra al sustrato, más allá del propio producido por el bombardeo iónico generado durante el

---

<sup>46</sup> En inglés: *Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering Ion-Plating (CFUBMSIP)*.

proceso de pulverización catódica. Con el objetivo de estudiar el efecto de la polarización del sustrato sobre las capas de TiN, se preparó un conjunto de muestras recubiertas de TiN con diferentes valores de  $V_{BIAS}$ , de  $-22$  a  $-125$  V. Una descripción detallada del sistema de pulverización catódica, se encuentra en [Monaghan D. P. et al., 1993].

El depósito del catalizador (Fe) se realizó en nuestro laboratorio, mediante pulverización catódica por RF asistida con magnetron y con los sustratos conectados a tierra (ánodo). El espesor de las capas fue 10 nm para los estudios de difusión sobre TiN/Si y 5 nm para el estudio del crecimiento de VACNTs sobre Cu.

Los VACNTs fueron sintetizados sobre los sustratos de cobre recubiertos con TiN + Fe mediante PECVD. La temperatura de trabajo fue de  $700$  °C, y para ello se calentó la muestra a un ritmo de  $30$  °Cmin<sup>-1</sup>, bajo una atmósfera reductora de H<sub>2</sub> (200 Pa) que favorece la creación de nanoislas (granulación) a partir de la capa de Fe (ver § 4.2.1). Una vez acabado el proceso de tratamiento térmico, el H<sub>2</sub> fue reemplazado por una mezcla de NH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $\Phi_{NH_3}:\Phi_{C_2H_2} = 100:50$ ; medido en sccm). El NH<sub>3</sub> se introdujo en el reactor, y se encendió el plasma de RF. La potencia de plasma fue de 70 W, generando un potencial de autopolarización en el cátodo (sustrato) de  $-400$  V, suficiente para provocar el crecimiento verticalmente alineado de los CNTs. Una vez estabilizada la descarga con NH<sub>3</sub> (2 minutos), se introdujo el flujo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> para iniciar el crecimiento de los VACNTs. La presión se mantuvo constante a 100 Pa y el tiempo de depósito fue 15 min.

Se prepararon tres conjuntos de muestras (conjuntos n° 1, n° 2 y n° 3) mediante el depósito por pulverización catódica de TiN y Fe sobre dos tipos de sustratos: silicio y cobre (tabla 4.1-4). Los estudios de difusión fueron llevados a cabo sobre los sustratos de Si, dado que éstos presentan una mayor idoneidad para análisis superficiales.

Las muestras del conjunto n° 1 y n° 2 consistieron en obleas de c-Si con orientación (100), recubiertas de 50 nm de TiN y 10 nm de Fe. El conjunto n° 1 se obtuvo utilizando sustratos con TiN depositado con  $V_{BIAS} = -50$  V. Estas muestras fueron tratadas térmicamente en condiciones de alto vacío a diferentes temperaturas en el rango de  $550$  °C a  $750$  °C durante 1 h, para provocar la difusión del Fe en las capas de TiN. Este primer conjunto de muestras fue utilizado para determinar la difusividad ( $D_0$ ) y la

energía de activación ( $E_D$ ) asociada a la difusión de Fe en una matriz de TiN. Análogamente, las muestras del conjunto n° 2 fueron sometidas a un tratamiento térmico de 1 h a una temperatura constante de 650 °C. En este caso, se trataba de sustratos recubiertos de TiN depositado a diferentes valores de  $V_{BIAS}$  (entre -22 y -125 V), lo cual permitió estudiar la influencia de  $V_{BIAS}$  en el coeficiente de difusión del material catalizador en TiN. Finalmente, se preparó un tercer conjunto de muestras (conjunto n° 3) análogo al conjunto n° 2, pero utilizando placas de cobre como sustrato, y con un espesor de Fe de 5 nm. De esta manera se pretendió evaluar el comportamiento de las diferentes capas de TiN (distinto  $V_{BIAS}$ ) en relación al depósito de VACNTs a 700 °C mediante PECVD sobre sustratos de cobre.

Conjunto n° 1 (Si)	Conjunto n° 2 (Si)	Conjunto n° 3 (Cu)
50 nm TiN <sub>BIAS=-50 V</sub> + 10 nm Fe	50 nm TiN <sub>BIAS=-22 V</sub> + 10 nm Fe	50 nm TiN <sub>BIAS=-22 V</sub> + 5 nm Fe
Tratam. térm. @ T = 550 °C, 1 h	50 nm TiN <sub>BIAS=-50 V</sub> + 10 nm Fe	50 nm TiN <sub>BIAS=-50 V</sub> + 5 nm Fe
Tratam. térm. @ T = 600 °C, 1 h	50 nm TiN <sub>BIAS=-75 V</sub> + 10 nm Fe	50 nm TiN <sub>BIAS=-75 V</sub> + 5 nm Fe
Tratam. térm. @ T = 650 °C, 1 h	50 nm TiN <sub>BIAS=-100 V</sub> + 10 nm Fe	50 nm TiN <sub>BIAS=-100 V</sub> + 5 nm Fe
Tratam. térm. @ T = 700 °C, 1 h	50 nm TiN <sub>BIAS=-125 V</sub> + 10 nm Fe	50 nm TiN <sub>BIAS=-125 V</sub> + 5 nm Fe
Tratam. térm. @ T = 750 °C, 1 h	Tratam. térm. @ T = 650 °C, 1 h	VACNTs @ T = 700 °C

Tabla 4.1-4. Especificaciones de los diferentes conjuntos de muestras utilizados para estudiar la difusión de Fe en TiN y cómo afecta al depósito de CNTs.

Los perfiles de concentración de Fe obtenidos mediante AES de los conjuntos de muestras n° 1 y n° 2 fueron ajustados a la función:

$$C(x,t) = C_S \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} e^{-z^2} dz \right) \quad (4.1.c)$$

Donde  $C_S$  es la concentración del material en volumen que se difunde (Fe) o la concentración justo en la interficie, y que en esta aproximación se considera constante;  $x$  es la profundidad de penetración en la matriz, en la dirección perpendicular a la interficie;  $D$  es el coeficiente de difusión y  $t$  es el tiempo. Esta expresión se deduce de la segunda ley de Fick para la difusión de un material en otro, análogamente (4.1.a). La diferencia entre las funciones (4.1.a) y (4.1.c) es que la primera considera la difusión de una capa gruesa de material, mientras que la segunda lo hace para una capa delgada (ver § 7.1). De los ajustes realizados se extrajeron los distintos valores de  $D$  de cada muestra. En el caso del conjunto n° 1, los coeficientes de difusión obtenidos para cada



temperatura permitieron hallar el valor de  $D_0$  y  $E_D$  para las capas de TiN depositadas con  $V_{\text{BIAS}} = -50$  V, a partir de (4.1.b). Los valores hallados en nuestro sistema fueron  $D_0 = (3,0 \pm 1,3) \cdot 10^3 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  y  $E_D = 1,00 \pm 0,04$  eV (figura 4.1-8).

La determinación de los coeficientes de difusión permitió estimar el espesor equivalente,  $d_{eq}$ , de la porción de capa de catalizador que se difunde hacia el interior de la matriz de TiN, en función de la temperatura y del tiempo, y que viene dado por:

$$d_{eq}(t) \cong \int_0^\infty \frac{C(x,t)}{C_s} dx \quad (4.1.d)$$

La expresión (4.1.d) es válida sólo para  $d_{eq} < d_0$  y  $d_{eq} \ll d_{\text{TiN}}$ , donde  $d_0$  es el espesor original de la capa difundida, y  $d_{\text{TiN}}$  es el espesor de la capa de TiN.

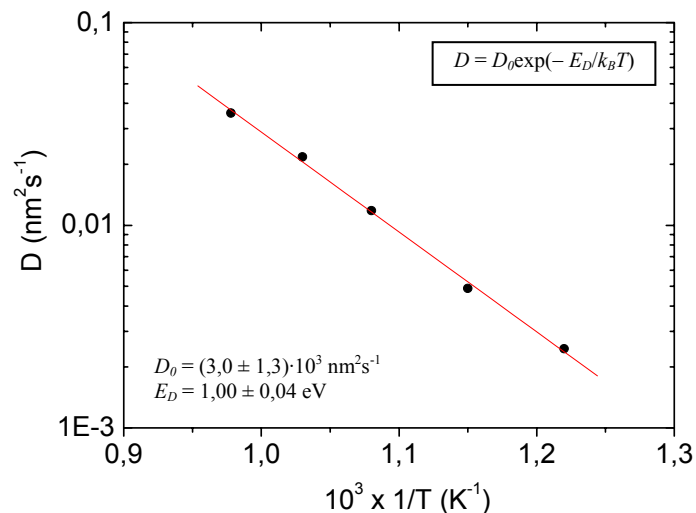


Figura 4.1-8. Coeficiente de difusión  $D$  en función del inverso de la temperatura  $1/T$ . Mediante el ajuste lineal de  $\ln D$  versus  $(1/T)$  se determinaron  $D_0$  y  $E_D$ .

La figura 4.1-9 muestra la evolución temporal de  $d_{eq}$  para cinco temperaturas diferentes. Como primera aproximación, este gráfico proporciona una manera simple de estimar el mínimo espesor de Fe requerido para obtener CNTs a una temperatura determinada. Por ejemplo, considérese un proceso de depósito de VACNTs estándar en este reactor. El procedimiento incluye un proceso de tratamiento térmico de  $\sim 300$  s a  $700$  °C en una atmósfera de  $\text{H}_2$  a 200 Pa. Como se comentó anteriormente, se requiere de este paso para inducir la nucleación de nanoislas de Fe, que catalizarán posteriormente el crecimiento de los VACNTs. Sin embargo, de acuerdo con el gráfico de la figura 4.1-9,

durante dicho proceso, el espesor del catalizador se reduciría unos 3 nm, como resultado de su difusión en TiN. Experimentalmente hemos observado que bajo estas condiciones es necesario utilizar un espesor mínimo de catalizador de 4 – 5 nm para obtener una densidad de VACNTs satisfactoria, lo cual concuerda con nuestras estimaciones. El hecho de obtener VACNTs implica que el espesor de Fe empleado es suficiente para disponer de una fracción de catalizador activo después del proceso de tratamiento térmico. Por otro lado, nótese que una vez el crecimiento de los VACNTs comienza, las partículas catalizadoras se separan del sustrato y son elevadas por las nanoestructuras en crecimiento (ver § 4.3.1). A partir de este punto la difusión de Fe hacia TiN no puede tener lugar. De aquí se deduce que es importante minimizar el tiempo de tratamiento térmico para minimizar el espesor  $d_{eq}$  difundido.

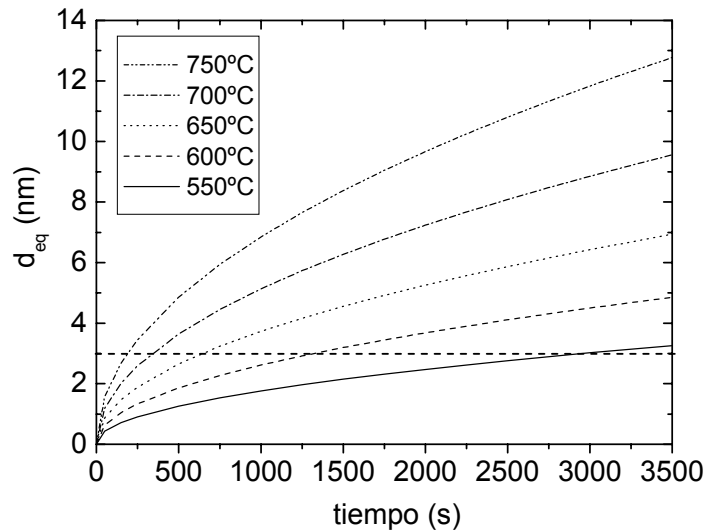


Figura 4.1-9. Cálculo del espesor equivalente,  $d_{eq}$ , de capa de Fe difundida en la capa de TiN, en función del tiempo de tratamiento térmico, para diferentes temperaturas. Si se considera una capa inicial de 5 nm de Fe, la línea discontinua indica el valor umbral del espesor difundido en TiN para obtener VACNTs. Su intersección con los perfiles de  $d_{eq}$  proporciona una estimación del tiempo mínimo requerido para que la capa de Fe se difunda completamente en el TiN, según la temperatura de trabajo.

El coeficiente de difusión depende fuertemente de las características microestructurales de la barrera de difusión, las cuales, están afectadas a su vez por las condiciones de depósito. Particularmente, la variación de  $V_{BIAS}$  permite la modificación de la microestructura de las capas de TiN, dado que este parámetro modula la energía de los iones que llegan a la capa durante su formación. Así pues, se desea encontrar el nivel de

$V_{BIAS}$  idóneo para obtener capas estequiométricas de TiN con propiedades antidifusivas óptimas. Con este objetivo, las muestras del conjunto nº 2, correspondiente a las capas de TiN sintetizadas a cinco valores diferentes de  $V_{BIAS}$  y tratadas térmicamente a la misma temperatura (650 °C), se analizaron mediante AES. Los perfiles de AES en profundidad revelaron que existe un mínimo de difusión de Fe en TiN alrededor de  $V_{BIAS} = -50$  V, que corresponde a una disminución en un factor  $\sim 3$  respecto al valor para  $V_{BIAS} = -22$  V (figura 4.1-10).

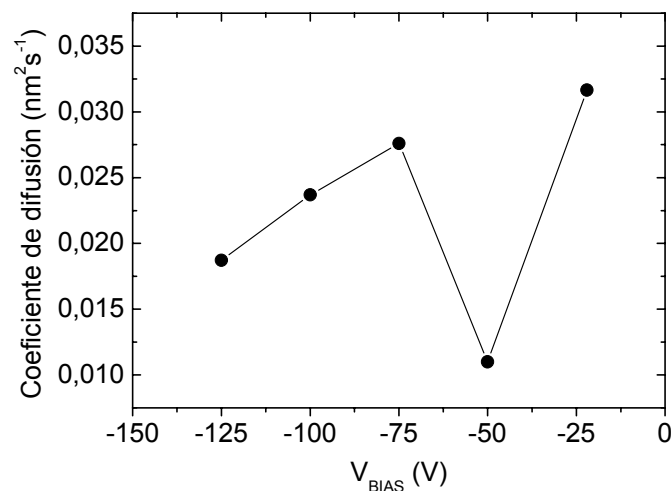


Figura 4.1-10. Coeficiente de difusión del Fe en TiN en función de la polarización del sustrato durante el depósito de TiN. Se observa un valor de  $D$  mínimo para  $V_{BIAS} = -50$  V, el cual es tres veces menor que el  $D$  máximo, obtenido para  $V_{BIAS} = -22$  V.

Los experimentos de crecimiento de VACNTs sobre sustratos de Cu + TiN + Fe (conjunto de muestras nº 3) corroboran estos resultados. El análisis realizado mediante SEM de las muestras obtenidas reveló un máximo en la densidad de VACNTs para el sustrato de Cu recubierto de TiN depositado a  $V_{BIAS} = -50$  V. La influencia de  $V_{BIAS}$  en la morfología de las muestras estudiadas se expone en la figura 4.1-11 (a – e), donde aparecen las micrografías de SEM de las cinco muestras analizadas. En la figura 4.1-11 (f – j) se muestran los histogramas correspondientes a las distribuciones de diámetros de los VACNTs depositados, los cuales se ajustaron a funciones log-normal.

Cuantitativamente, se observó que la variación de  $V_{BIAS}$  desde su valor óptimo ( $-50$  V) se traduce en una reducción en la densidad de VACNTs, hasta un tercio por debajo del máximo, concretamente para  $V_{BIAS} = -22$  V (figura 4.1-12.a).

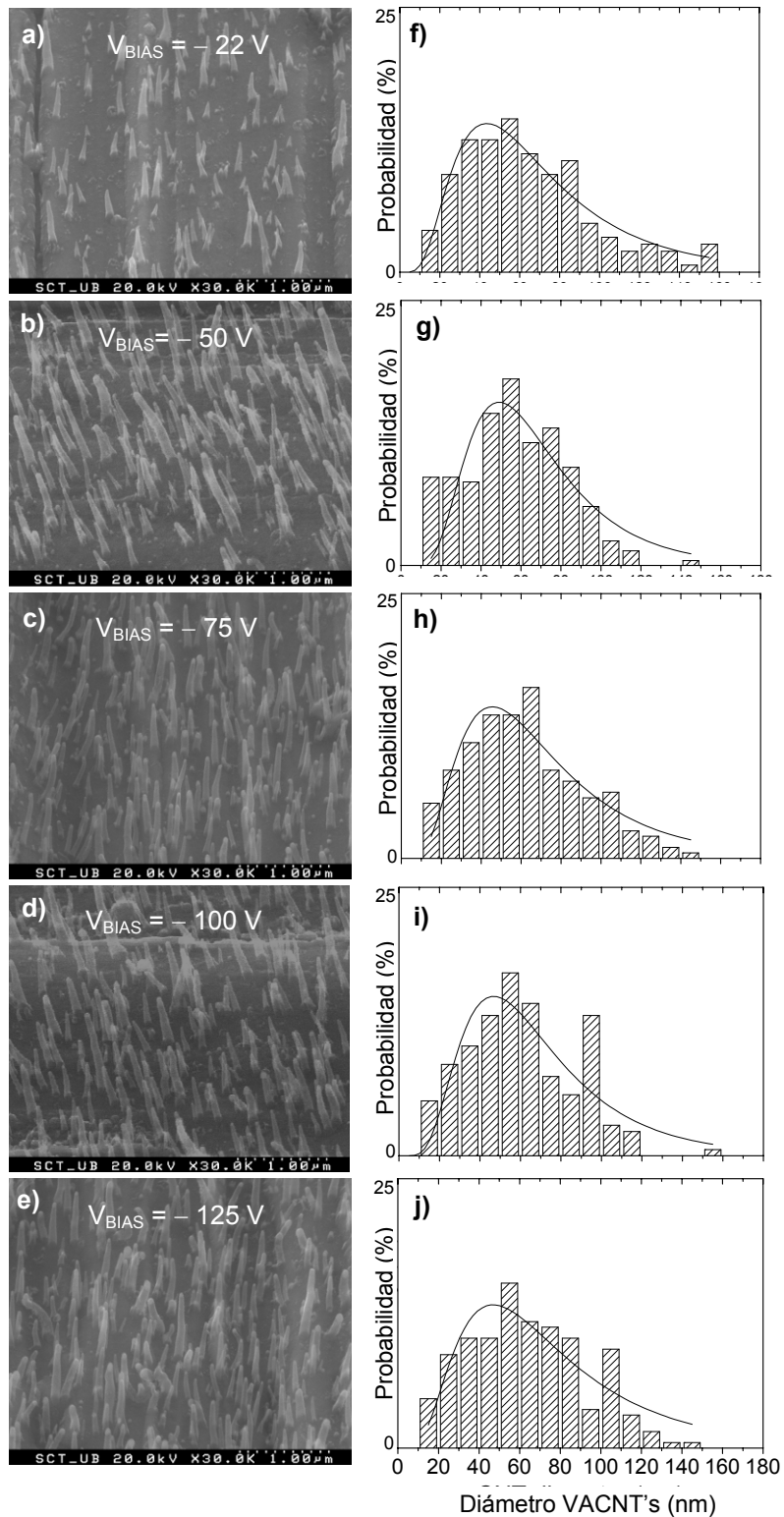


Figura 4.1-11. Micrografías obtenidas mediante SEM (inclinación de  $45^\circ$ ) de VACNTs crecidos sobre TiN/Cu (muestra 23E08), donde los recubrimientos de TiN fueron depositados a diferentes valores de  $V_{BIAS}$  (a)-(e). Histogramas de las distribuciones de diámetros de los VACNTs (f)-(j). Para el cómputo se utilizaron imágenes de los depósitos tratadas mediante el programa Digital Micrograph de Gatan<sup>®</sup>.

Sin embargo, no se observó un cambio significativo en el diámetro medio de los VACNTs (figura 4.1-12.b). Este resultado sugiere que es posible establecer un cierto grado de control sobre la densidad de VACNTs sin variar el diámetro medio de las nanoestructuras.

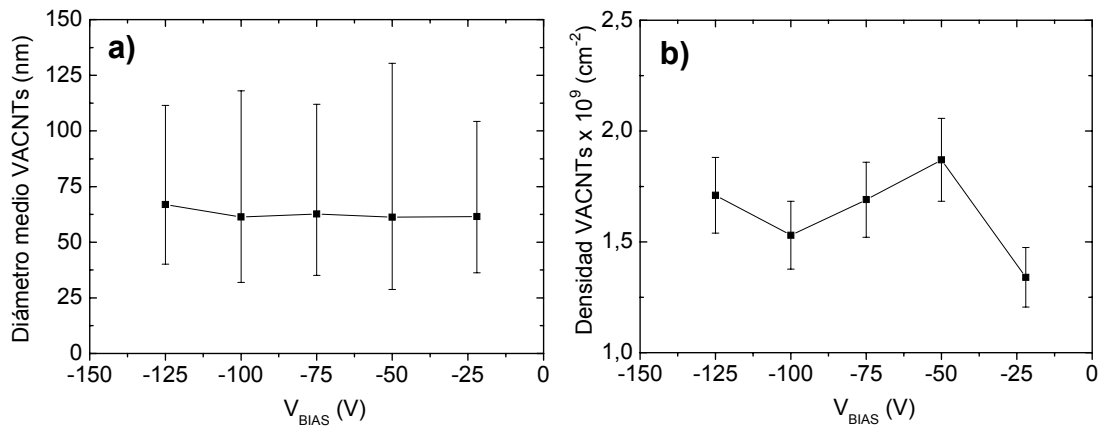


Figura 4.1-12. Densidad (a) y diámetro medio (b) respecto a  $V_{BIAS}$ . La máxima densidad se halla para  $V_{BIAS} = -50$  V. No se observó una variación significativa del diámetro medio de los VACNTs.

Se utilizó la espectroscopia Raman como técnica complementaria a la difracción de rayos X para la caracterización estructural de las capas de TiN.

Dada la simetría de inversión en la estructura cristalina del TiN, el espectro Raman de primer orden del TiN perfectamente estequiométrico no presenta modos de vibración activos. Sin embargo, la presencia de defectos en la estructura cristalina induce una relajación en la regla de conservación del momento. En particular, la presencia de vacantes de Ti y N rompe la simetría de inversión, y esto se traduce en la aparición de un espectro Raman de primer orden, el cual se halla ligado a la relación de dispersión del material. El espectro se compone de tres bandas centradas en  $\sim 215$  cm $^{-1}$ ,  $\sim 300$  cm $^{-1}$  y  $\sim 550$  cm $^{-1}$  que se relacionan, respectivamente, con una rama acústica transversal (TA), una rama acústica longitudinal (LA) y una rama óptica transversal (TO) presentes en la relación de dispersión de la estructura cristalina. Las bandas de baja frecuencia (correspondientes a las ramas TA y LA) están asociadas a la oscilación de átomos de Ti alrededor de vacantes de N. Complementariamente, la banda de alta frecuencia (correspondiente a la rama TO) involucra las vibraciones de los átomos de N, más ligeros, que rodean vacantes de Ti [Ding Z. H. et al., 2006]. En la figura 4.1-14.a se exhiben los espectros Raman de las muestras correspondientes a diferentes valores de

$V_{BIAS}$ . Todos los espectros se encuentran caracterizados por la presencia de las tres bandas generadas por la presencia de vacantes. La anchura poco pronunciada de las bandas, en comparación con los trabajos previos (por ejemplo, la anchura a media altura de la banda asociada a la rama TO es aproximadamente la mitad de la presentada por Chowdhury y co-autores [Chowdhury R. et al. 1996]), apunta a una densidad de vacantes relativamente baja en nuestro material. Por otro lado, tanto la intensidad de las bandas asociadas a las ramas acústicas como la de la banda asociada a la rama óptica presentan un mínimo en  $V_{BIAS} = -50$  V (figura 4.1-14.b), lo cual hemos asociado a un mínimo en la densidad de defectos del material. Cabe destacar que la ausencia de una contribución significativa de las bandas de segundo orden (TA + LA, 2TA, 2LA, etc.) corroboran la hipótesis de que nuestras capas no son perfectamente estequiométricas.

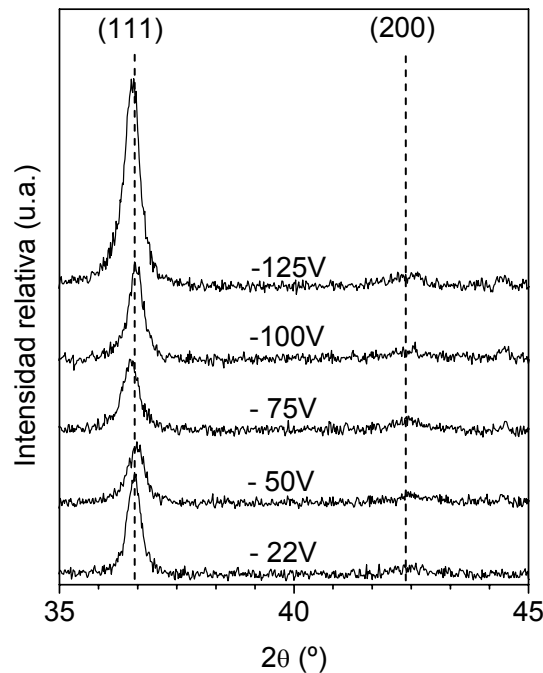


Figura 4.1-13. Difractogramas de rayos X  $\theta/2\theta$  de las capas de TiN preparadas con diferentes  $V_{BIAS}$ . Las capas son texturadas con orientación preferencial en la dirección [111]. El tamaño de grano en esta dirección se encuentra entre 20 y 50 nm.

Adicionalmente, el análisis del comportamiento espectral de la banda asociada a la rama TO indica que la densidad de vacantes de N es también mínima para el mismo valor de  $V_{BIAS}$ . La intensidad relativa de las bandas asociadas a las ramas TA y LA con respecto a la banda asociada a la rama TO  $[I_{TA} + I_{LA}]/I_{TO}$  presenta un mínimo en  $V_{BIAS} = -50$  V,

lo cual es consistente con una mayor incorporación de N en la estructura, y por lo tanto, una menor densidad de vacantes de N (figura 4.1-15). Además, el desplazamiento Raman de la banda asociada a la banda TO también encuentra un mínimo en  $V_{BIAS} = -50$  V. Las posiciones de las tres bandas dependen fuertemente de pequeñas variaciones en el contenido de N de la capa [Spengler W. et al., 1978]. Comparando nuestros resultados con los de Spengler y co-autores, se puede estimar la composición de nuestras capas de  $TiN_x$ , con una proporción tal que  $0,95 < x < 1$ .

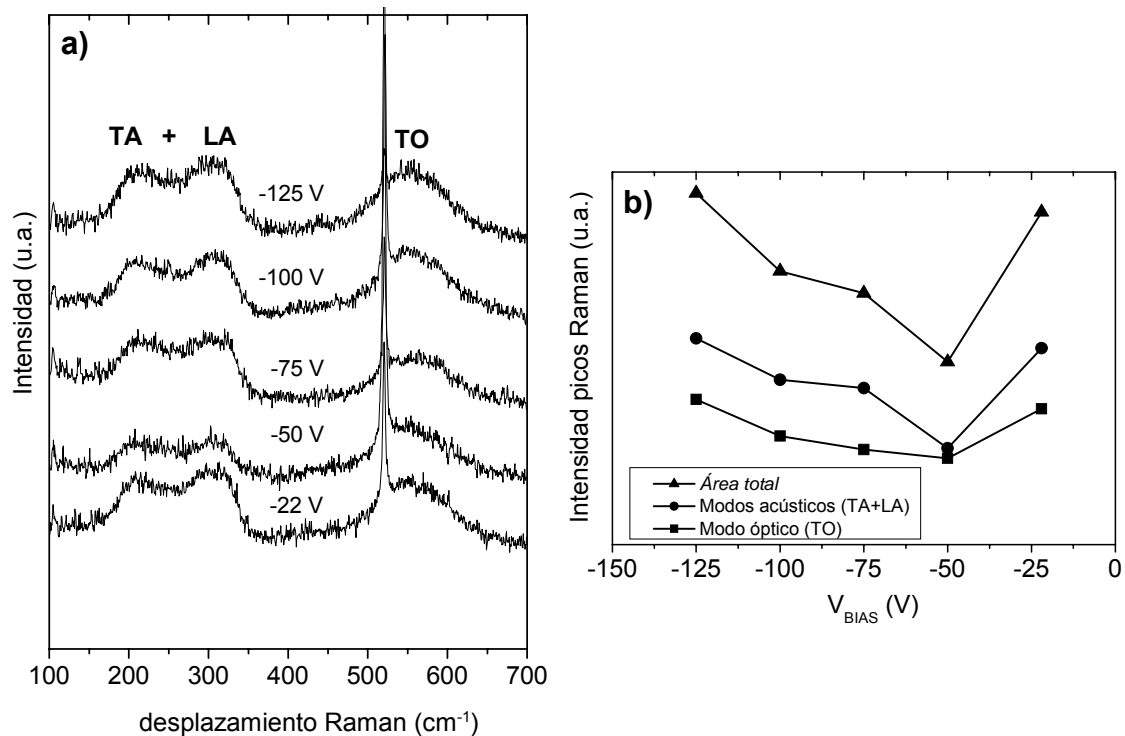


Figura 4.1-14. Espectros Raman de las capas de TiN mostrando las contribuciones asociadas a las ramas acústicas (TA y LA) y a la rama óptica. Para un desplazamiento  $\sim 520$   $cm^{-1}$  se observa un pico pronunciado, perteneciente al sustrato de Si (a). La intensidad de las bandas muestran un mínimo para  $V_{BIAS} = -50$  V.

El coeficiente de difusión del Fe en TiN hallado en este trabajo (para  $T = 650$  °C) es el menor encontrado hasta el momento, teniendo en cuenta los datos existentes en la bibliografía (tabla 4.1-5). Nótese que los valores referidos presentan variaciones de hasta dos órdenes de magnitud, lo cual se asocia con las diferentes características microestructurales de las matrices de TiN consideradas. En este sentido, la técnica CFUBMSIP es conocida por generar una densidad iónica superior en el plasma durante

la formación de los recubrimientos. Esto favorece una microestructura más compacta, con una menor densidad de defectos. No en vano, el valor de  $E_D$  es significativamente superior en nuestro caso que el reportado en trabajos anteriores (tabla 4.1-5).

Por otro lado, se ha demostrado que el coeficiente de difusión puede ser reducido a un nivel mínimo mediante la aplicación de un  $V_{BIAS}$  moderado ( $V_{BIAS} = -50$  V). La polarización del sustrato estimula un correcto asentamiento de los átomos en la estructura cristalina en crecimiento, por lo que se favorece la compacidad y la calidad cristalina de las capas [Sung Y. M et al., 2003]. Sin embargo, valores de  $V_{BIAS}$  superiores pueden inducir un exceso de defectos debido a un bombardeo iónico demasiado elevado. Desde un punto de vista microestructural, los espectros Raman revelaron que la densidad de defectos mínima coincidía con un mínimo en el coeficiente de difusión, concretamente para  $V_{BIAS} = -50$  V.

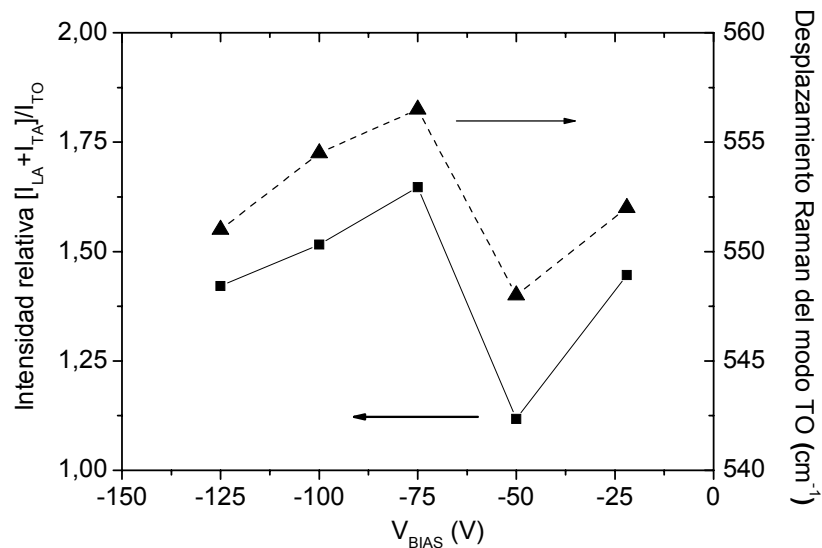


Figura 4.1-15. Dependencia de la razón entre la intensidad de las bandas asociadas a las ramas TA y LA ( $I_{LA} + I_{TA}$ ) y la intensidad de la banda asociada a la rama TO ( $I_{TO}$ ), representada respecto a  $V_{BIAS}$  (eje izquierdo). Desplazamiento Raman de la banda asociada a la rama TO (eje derecho).

Sin embargo, a pesar de la correlación observada, no está claro si la difusión a través de vacantes es el mecanismo principal de difusión en el rango de temperaturas estudiado. A bajas temperaturas en comparación con el punto de fusión del material ( $T_{fusión} \sim 3000$  °C para el TiN), se esperaría que otros mecanismos fueran dominantes, tales como la difusión superficial a través de las fronteras de grano o a través de nanoporos [Ohring M



et al., 1992]. En este caso, los resultados experimentales obtenidos solamente permiten indicar que para  $V_{BIAS} = -50$  V, las condiciones de crecimiento llevan a una microestructura más densa (y con una composición más estequiométrica), caracterizada por presentar un coeficiente de difusión mínimo. Por tanto es necesario un estudio más detallado de cara a identificar correctamente el mecanismo de crecimiento presente en estas capas.

$D_0$ (nm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$E_D$ (eV)	$D @ 650$ °C (nm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Referencia
$1,4 \cdot 10^3$	0,48	3,50	Grigorov G. I. et al., 1995a
1,8	0,18	0,19	Grigorov G. I. et al., 1995b
5,8	0,39	0,04	Grigorov G. I. et al., 1995b
$3,0 \cdot 10^3$	1,00	0,01	Este trabajo (§ 4.1.4)

Tabla 4.1-5. Valores referenciados de  $D_0$ ,  $E_D$  y  $D$  para la difusión de Fe en una matriz de TiN a 650 °C comparados con los obtenidos en este trabajo. Los valores de  $D_0$  and  $E_D$  encontrados en el presente trabajo revelan claramente una estructura compacta obtenida mediante la tecnología de depósito CFUBMSIP.

Por último, si comparamos los valores de los coeficientes de difusión a 750 °C para el Fe en TiN del apartado anterior ( $D_{750\text{ °C}_{Fe-TiN}}$ ) y el correspondiente a este estudio ( $D'_{750\text{ °C}_{Fe-TiN}}$ ), se tiene que  $D_{750\text{ °C}_{Fe-TiN}} < 0,003$  nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, mientras que  $D'_{750\text{ °C}_{Fe-TiN}} = 0,036$  nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Esto representa una diferencia de un orden de magnitud como mínimo. La razón para una diferencia tan elevada entre uno y otro resultado debe hallarse en el método de medición. En el apartado anterior, la estimación del coeficiente de difusión se realizó a partir de un sustrato sobre el cual se había realizado un depósito de CNT's, concretamente sobre SiN<sub>x</sub>/Cu. Esto implica unas condiciones notablemente diferentes a las empleadas en este último estudio. En el proceso de depósito de CNT's mediante CVD con inyección de ferroceno, los puntos de nucleación (nanoislas de Fe) se generan en presencia del gas precursor (tolueno). En consecuencia, la disociación catalítica del gas sobre las nanopartículas de Fe y la subsiguiente difusión de los átomos de C en éstas provoca necesariamente unas condiciones de partida distintas. De estos resultados se deduce, de manera preliminar, que la incorporación de átomos de C a las nanoislas catalizadoras reduciría considerablemente la capacidad de los átomos de Fe para migrar hacia el sustrato, y por lo tanto, su coeficiente de difusión. Por otro lado, el coeficiente de difusión de C en Fe (sin tener en consideración el carácter nanométrico

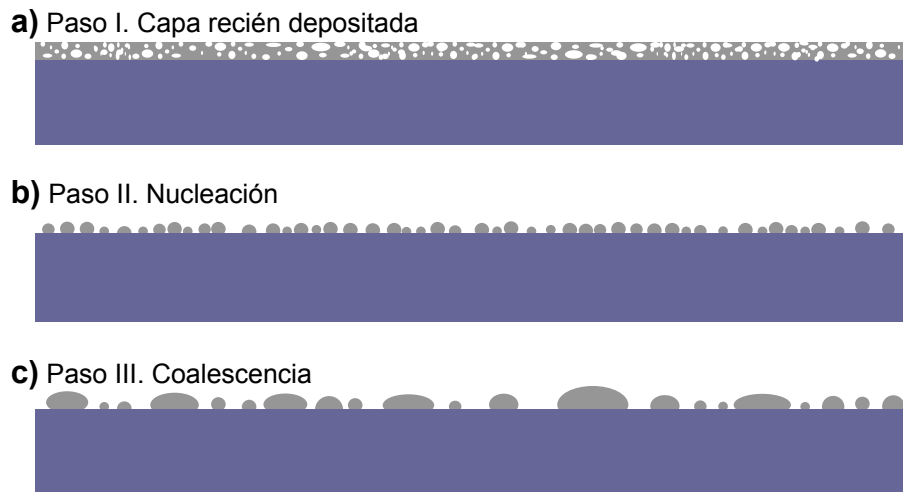
del sistema) es muy superior ( $\sim 10^8 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ ) al de Fe en TiN [Cox J. F. et al., 1972]. Por lo tanto es razonable esperar que la partícula catalizadora contenga carbono sobresaturado antes de establecer interacción alguna con el material del sustrato.

Por último, si comparamos los valores de los coeficientes de difusión a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  para el Fe en TiN del apartado anterior ( $D_{750 \text{ }^\circ\text{C\_Fe-TiN}}$ ) y el correspondiente a este estudio ( $D'_{750 \text{ }^\circ\text{C\_Fe-TiN}}$ ), se tiene que  $D_{750 \text{ }^\circ\text{C\_Fe-TiN}} < 0,003 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ , mientras que  $D'_{750 \text{ }^\circ\text{C\_Fe-TiN}} = 0,036 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ . Esto representa una diferencia de un orden de magnitud como mínimo. La razón para una diferencia tan elevada entre uno y otro resultado debe hallarse en el método de medición. En el apartado anterior, la estimación del coeficiente de difusión se realizó a partir de un sustrato sobre el cual se había realizado un depósito de CNTs, concretamente sobre  $\text{SiN}_x/\text{Cu}$ . Esto implica unas condiciones notablemente diferentes a las empleadas en este último estudio. En el proceso de depósito de CNTs mediante CVD con inyección de ferroceno, los puntos de nucleación (nanoislas de Fe) se generan en presencia del gas precursor (tolueno). En consecuencia, la disociación catalítica del gas sobre las nanopartículas de Fe y la subsiguiente difusión de los átomos de C en éstas provoca necesariamente unas condiciones de partida distintas. De estos resultados se deduce, de manera preliminar, que la incorporación de átomos de C a las nanoislas catalizadoras reduciría considerablemente la capacidad de los átomos de Fe para migrar hacia el sustrato, y por lo tanto, su coeficiente de difusión. Por otro lado, el coeficiente de difusión de C en Fe (sin tener en consideración el carácter nanométrico del sistema) es muy superior ( $\sim 10^8 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ ) al de Fe en TiN [Cox J. F. et al., 1972]. Por lo tanto es razonable esperar que la partícula catalizadora contenga carbono sobresaturado antes de establecer interacción alguna con el material del sustrato.

## 4.2 Influencia del material catalizador

### 4.2.1 Formación de nanoislas a partir de capas continuas de material catalizador

Uno de los primeros pasos a realizar cuando se pretende obtener CNTs mediante CVD, es establecer un control sobre el diámetro de los núcleos catalizadores. De entre los diversos métodos para preparar estos núcleos [Terrado E. et al., 2006b; Singh C. et al., 2003a; Li Y. et al., 2001; Mukhopadhyay K. et al., 1998; Ren Z. F. et al., 1998], se optó por el depósito de capas ultradelgadas con posterior tratamiento térmico en atmósfera reductora (para eliminar cualquier resto de óxido metálico) a alta temperatura. Concretamente, se depositaron capas de Fe, Ni y Co ( $< 20$  nm) mediante pulverización catódica asistida por magnetrón, a temperatura ambiente (figura 4.2-1.a). El proceso de tratamiento térmico consiste en un calentamiento en atmósfera de hidrógeno (200 Pa) durante unos 25 minutos desde temperatura ambiente hasta  $750$  °C. Al elevar la temperatura del conjunto sustrato-catalizador, se activa la difusión superficial de los átomos de la capa, que favorece la formación de agregados o núcleos (figura 4.2-1.b). En una segunda fase, se produce un fenómeno de coalescencia entre los núcleos que permite reducir su energía superficial mediante el aumento de su tamaño medio, y una disminución de su densidad (figura 4.2-1.c). Nótese que para se produzca la coalescencia entre núcleos es necesario una distancia suficientemente pequeña entre ellos, o lo que es lo mismo, una densidad crítica de agregados. Este proceso, a su vez, depende fuertemente del tipo de sustrato y material catalizador empleados. El resultado final es una distribución de nanoislas metálicas que posteriormente actuarán como “semillas” para el crecimiento de CNTs. Paralelamente, las condiciones de alta temperatura favorecen la difusión del catalizador hacia el sustrato. Este proceso es perjudicial para la eficiencia catalizadora del metal depositado y debe evitarse, como se vio en § 4.1. El estado final de la capa después del tratamiento térmico es equivalente a la fase de nucleación de una capa cristalina en un crecimiento de Volmer-Weber [Ohring M., 1992], el cual tendría como resultado final una capa continua. La cobertura parcial del sustrato por parte de estas nanoislas es debido al carácter poroso de la capa depositada inicialmente.



*Figura 4.2-1. Diferenciación de las etapas de formación de monocapas de agregados metálicos para su uso como catalizadores del crecimiento de CNTs: capa recién depositada mediante pulverización catódica asistida por magnetrón, con carácter poroso y amorfo (a); Fase inicial de la reestructuración de la capa activada por temperatura o “nucleación” (b); Fase final o “coalescencia” (c).*

En la figura 4.2-2 se pueden observar imágenes obtenidas mediante SEM de las diferentes etapas de la formación de nanoislas a partir de una capa de Fe inicial de 12,8 nm de espesor. La capa inicial muestra un aspecto continuo, sin contraste topográfico. Una vez realizado el tratamiento térmico en atmósfera de  $H_2$ , la capa se ha transformado en una densa distribución de nanoislas con una notable dispersión en diámetros. Después de 3 minutos de tratamiento con un plasma de  $NH_3$ , se observan unas ligeras diferencias en la morfología de las capas. En la literatura se atribuye al plasma de  $NH_3$  un efecto de erosión o grabado debido al bombardeo iónico que produce sobre la capa [Ren Z. F. et al., 1998; Hofmann S. et al., 2005a], lo cual conduce a una reducción en el diámetro de las nanoislas existentes. Sin embargo, tal como muestran las imágenes, este efecto no es todavía apreciable transcurridos los 3 minutos que dura el proceso, puesto que no se observa una disminución en el diámetro medio de las partículas. Por otro lado, sí se aprecia un estado más avanzado de coalescencia, en el que las nanoislas se agregan formando islas de mayor tamaño, tal como se deduce de los espacios vacíos alrededor de las nanoislas de mayor tamaño (figura 4.2-2.c). Esta diferencia entre los dos estadios del tratamiento térmico (tratamiento térmico con  $H_2$  y tratamiento térmico con  $H_2$  + plasma de  $NH_3$ ) se atribuye al aumento de temperatura que se produce en el sustrato con motivo del calentamiento asociado al establecimiento

de la descarga RF, puesto que el encendido del plasma se efectúa manteniendo la potencia del calefactor constante, de manera que la energía total aportada a la superficie es mayor. Se puede concluir que la duración de este plasma, en el rango de 0 a 3 minutos y para la potencia utilizada (50 W), no es un parámetro a tener en cuenta en relación al ajuste del diámetro final de las nanoislas. Este dato es útil dado que la duración de este plasma se fija en 2 minutos con el único objetivo de disponer de tiempo suficiente para establecer una descarga estable previa a la introducción del gas precursor ( $C_2H_2$ ).

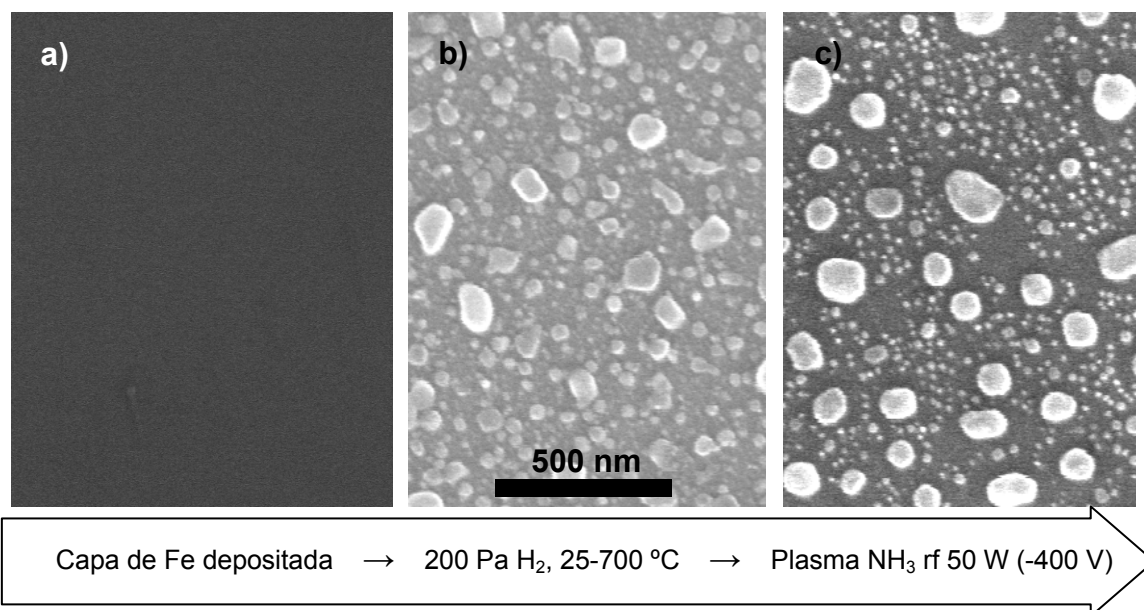


Figura 4.2.2. Micrografías obtenidas mediante SEM de una capa de Fe de 12.8 nm de espesor recién depositada (a), después de su recocido en H<sub>2</sub> durante 25 minutos de 0 a 700 °C (b) y después de ser sometida a un plasma de NH<sub>3</sub> durante 3 minutos.

Las figuras 4.2-3 y 4.2-4 muestran los histogramas de distribución de tamaños y las imágenes correspondientes a la formación de nanoislas a partir de capas de diversos espesores de Fe y Co, respectivamente. La teoría estadística de la coalescencia predice, para este tipo de sistemas, una distribución de diámetros correspondiente a una función log-normal [Granqvist C. G. et al., 1976]:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp \left[ -\frac{(\ln x / \bar{x})^2}{2 \ln^2 \sigma} \right] \quad (4.2.a)$$

donde  $\bar{x}$  es la media geométrica del diámetro y  $\sigma$  es su desviación estándar multiplicativa. Nótese que para  $\sigma \rightarrow 1$  se recupera la distribución normal. Así pues, los histogramas hallados fueron ajustados a funciones log-normal, de donde se extrajeron los correspondientes valores de  $\bar{x}$  y  $\sigma$ .

En la figura 4.2-5 se muestra la evolución de  $\bar{x}$  y la densidad de las nanoislas formadas a partir de capas de Fe (figura 4.2-5.a) y Co (figura 4.2-5.b) de varios espesores. Se observa como el diámetro de las nanoislas aumenta al incrementar el espesor de la capa inicial,  $d_i$ , en concordancia con trabajos anteriores [Chhowalla M. et al., 2001; Bower C. et al., 2000a]. Sin embargo, la evolución de  $\bar{x}$  es diferente para el caso del Fe y del Co.  $\bar{x}_{Fe}$  aumenta un poco más del 10 % solamente al pasar de  $d_i = 1,6$  nm a  $d_i = 12,8$  nm, mientras que  $\bar{x}_{Co}$  aumenta más del 300 % al pasar de  $d_i = 1,7$  nm a  $d_i = 13,9$  nm. Esto se debe a un proceso de coalescencia más homogéneo para el Co que para el Fe, lo cual implica una difusión superficial mayor en el caso del Co con respecto al Fe, a la misma temperatura de trabajo. La densidad de nanoislas no sigue la misma tendencia creciente del diámetro al aumentar  $d_i$ . En el caso del Fe, se observa un descenso en la densidad al pasar de  $d_i = 1,6$  nm a  $d_i = 3,2$  nm, y al pasar de  $d_i = 6,4$  nm a  $d_i = 12,8$  nm. En cuanto al Co, se observa un descenso análogo al pasar de  $d_i = 3,5$  nm a  $d_i = 7,0$  nm. Los descensos en la densidad observados se pueden asociar a procesos de coalescencia. Los experimentos realizados indican que, a partir de un espesor  $d_i$  crítico, la distancia entre las nanoislas resultantes es suficientemente pequeña como para permitir la coalescencia de varios agregados o núcleos adyacentes. De este modo se obtienen nanoislas de mayor tamaño, a costa de reducir su densidad. Esta evolución se repite para  $d_i$  todavía mayores, dando lugar a islas con un diámetro medio cada vez más grande, hasta un punto en el que un  $d_i$  suficiente elevado daría lugar a una distribución de islas conectadas entre sí en vez de islas individuales, y así hasta llegar a obtener una capa continua.

En la figura 4.2-6 se muestra el crecimiento de CNTs a partir de las capas de nanoislas sintetizadas de Co. Sólo se obtuvieron CNTs en las muestras con  $d_i = 7,0$  nm y  $d_i = 13,9$  nm. Las nanoislas sintetizadas a partir de capas de Co más delgadas se mostraron total o prácticamente inactivas. Esto se atribuye a la difusión parcial del catalizador en el sustrato asistida por temperatura (véase § 4.3.1).

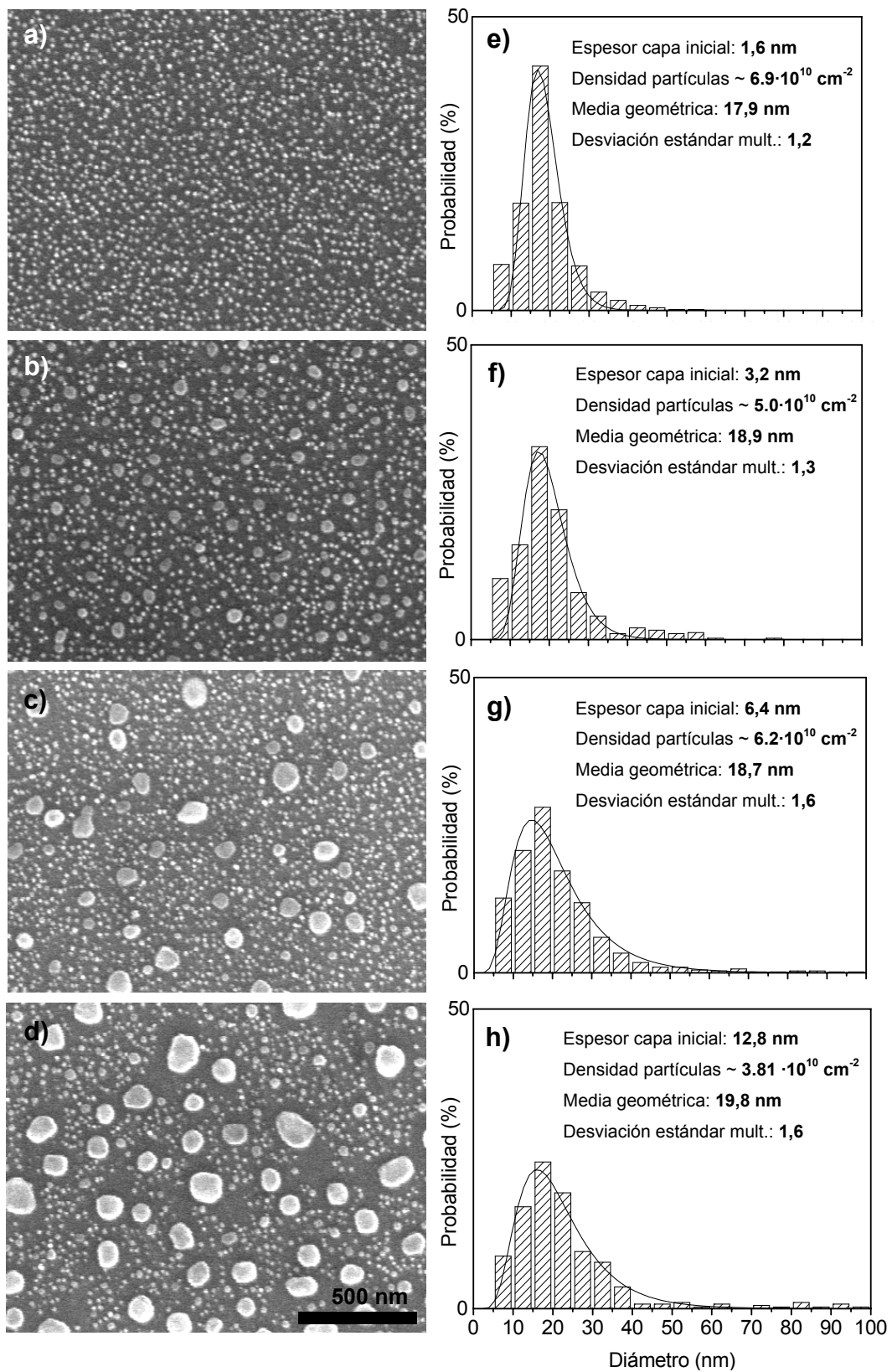


Figura 4.2-3. Nanoislas creadas a partir de capas de Fe de diferentes espesores iniciales: Imágenes obtenidas mediante SEM (a)-(d): Histogramas correspondientes a las distribuciones del diámetro (e)-(h).

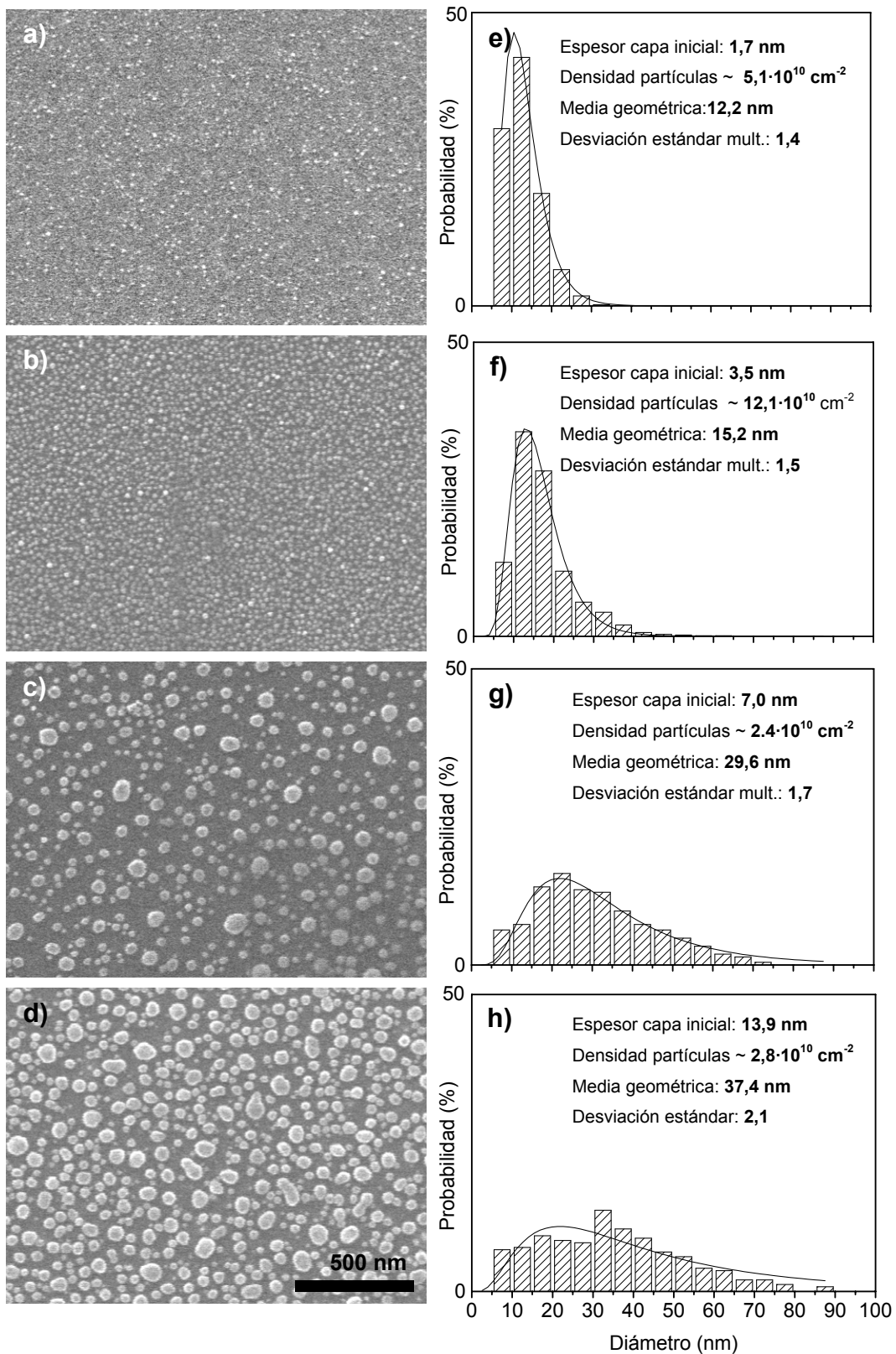


Figura 4.2-4. Nanoislas creadas a partir de capas de Co de diferentes espesores iniciales: Imágenes obtenidas mediante SEM (a)-(d): Histogramas correspondientes a las distribuciones del diámetro (e)-(h).



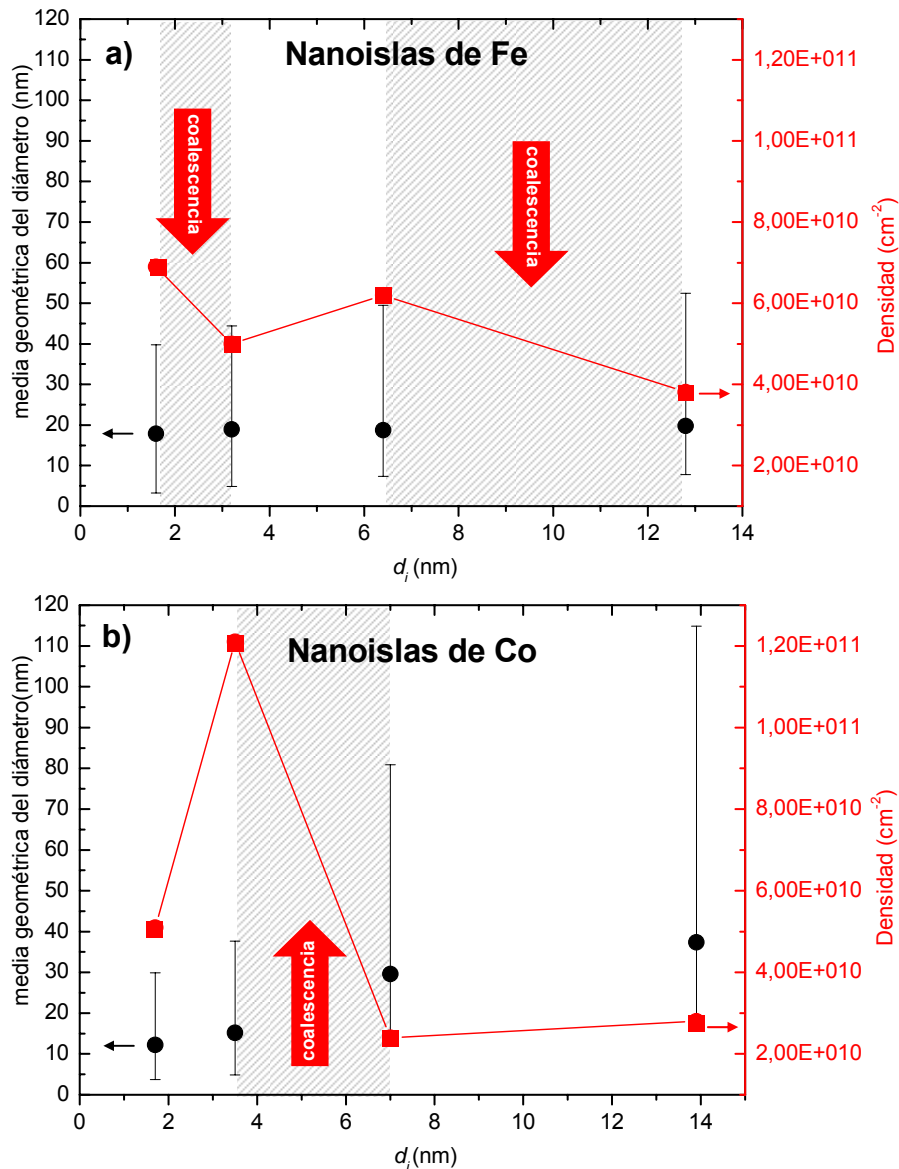


Figura 4.2-5. Media geométrica del diámetro (eje izquierdo) y densidad de nanoislas (eje derecho) en función del espesor de capa inicial, para Fe (a) y Co (b). Los intervalos de densidad decreciente son considerados equivalentes a estadios de coalescencia del crecimiento de una capa según el modelo de Volmer-Weber.

A partir de un espesor umbral, la porción de catalizador activa es suficientemente elevada como para permitir la nucleación y crecimiento de CNTs, mientras que por debajo de éste todo o casi todo el metal queda inactivado debido, presumiblemente, a su difusión hacia el sustrato. Así pues, el espesor mínimo de Co a partir del cual se obtienen CNTs de manera homogénea se encuentra entre 3,5 y 7,0 nm, sobre los sustratos de Si (100) utilizados y a la temperatura seleccionada. Por otra parte, no se

descarta que a una temperatura de depósito más baja, el crecimiento de CNTs pueda tener lugar para espesores más reducidos, ya que el fenómeno de difusión del catalizador en el sustrato será menos pronunciado. La morfología desordenada que se observa en los CNTs de la figura 4.2-6 es consecuencia de las elevadas temperaturas utilizadas para su depósito (ver § 4.5).

Se observó también, de manera cualitativa, que el diámetro de los CNTs obtenidos es mayor cuanto mayor es el diámetro de las nanoislas, que a su vez se corresponde con un  $d_i$  también mayor. Esta correlación entre el tamaño de las nanoislas y el diámetro de los CNTs concuerda con los resultados obtenidos por Chhowalla y co-autores [Chhowalla M. et al., 2001].

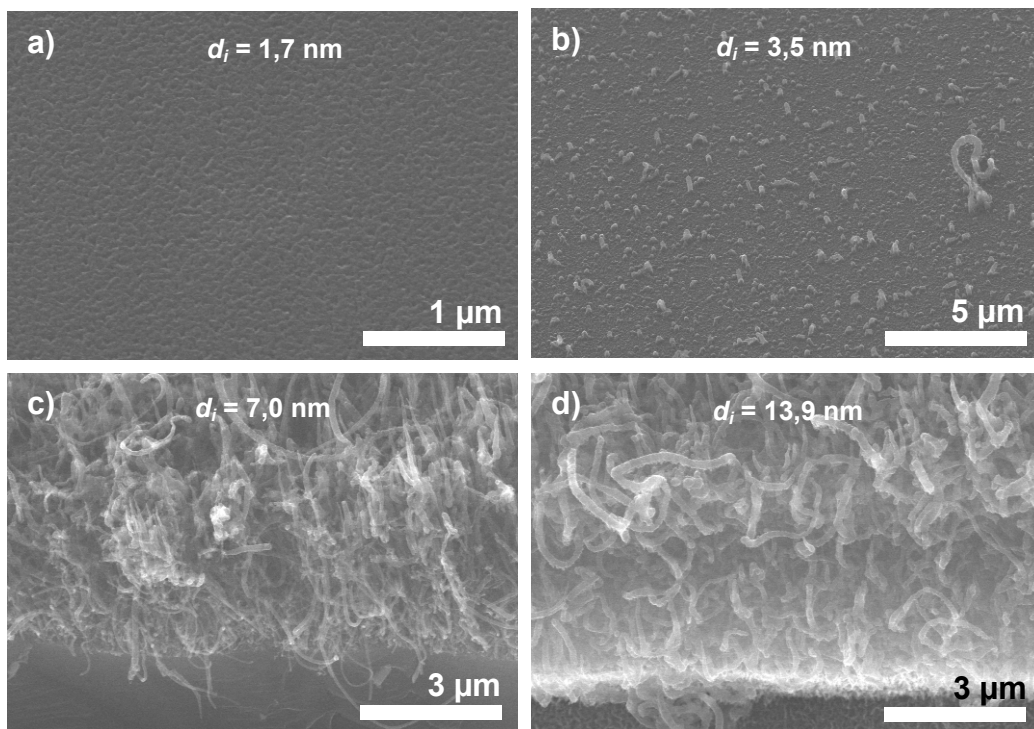


Figura 4.2-6. CNTs crecidos a partir de nanoislas de Co formadas mediante el tratamiento térmico de capas delgadas de espesores varios (muestra 04E07): 1,7 nm (a); 3,5 nm (b); 7,0 nm (c); 13,9 nm (d).

#### 4.2.2 Estudio del material catalizador tras el depósito de CNTs

En el proceso de depósito de CNTs mediante técnicas CVD, el material catalizador siempre queda encapsulado en el interior de la estructura tubular. Puesto que las

características finales de los CNTs dependen en gran medida de las características físico-químicas de la partícula catalizadora, el análisis mediante técnicas nanométricas aportó una valiosa información acerca de su estructura y composición química, que ayudó a un entendimiento más profundo del proceso de crecimiento de las nanoestructuras sintetizadas en este trabajo.

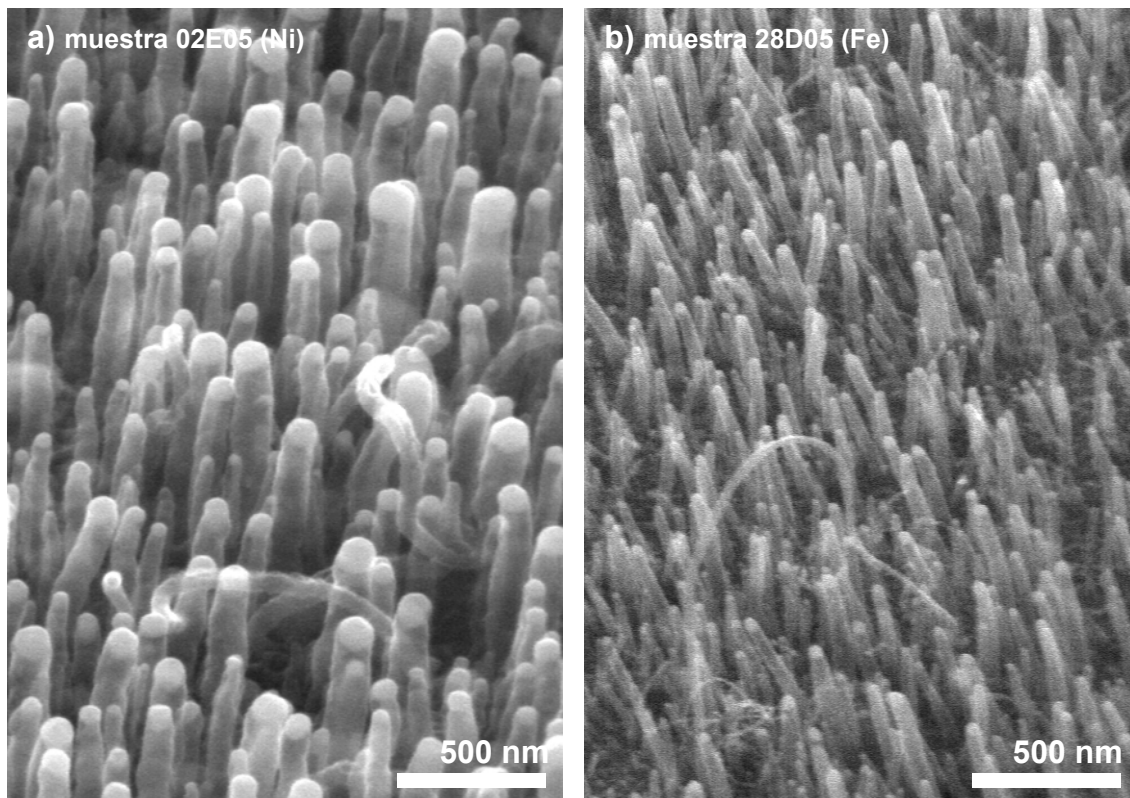


Figura 4.2-7. VACNTs sintetizados sobre sustratos de Cu recubierto de  $\text{SiO}_x$  (barrera de difusión) vistos por SEM. En ambas muestras se utilizó una capa de catalizador de 4 nm de espesor: Ni para la muestra 02E05 (a); y Fe para la muestra 28D05 (b).

En el transcurso de este trabajo se utilizaron, de manera independiente, Fe, Ni y Co como materiales catalizadores para el crecimiento de CNTs. Estos tres metales de transición son los elementos que presentan una mayor actividad catalítica para el crecimiento de CNTs, como se detalló en § 2.3.3.3. El efecto principal que produce el uso cada uno de estos metales catalizadores fue estudiado por Huang y sus colaboradores [Huang Z. P. et al., 2002], cuyo trabajo se centraba en el crecimiento de VACNTs mediante PECVD. Para el mismo espesor de catalizador y las mismas condiciones de depósito, se observó que los VACNTs sintetizados presentaban un

diámetro mayor para el Ni que para el Fe, y mayor para el Fe que para el Co. Esta misma relación se observó también para el ritmo de crecimiento, así como para el grado de alineamiento y el grado de perfección estructural. En este trabajo se corroboraron dichos resultados en lo que concierne a la utilización de Ni y Fe como materiales catalizadores. Bajo las mismas condiciones de depósito de VACNTs y con igual espesor de material catalizador, se observó una clara diferencia en la distribución de diámetros de las fibras. En la figura 4.2-7 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de los VACNTs obtenidos sobre Cu recubierto de  $\text{SiO}_x$ . El diámetro medio de los VACNTs ronda los 100 nm, mientras en el caso del Fe el diámetro medio está alrededor de 50 nm.

Se realizaron difractogramas de varias partículas catalizadoras, halladas en los extremos de los VACNTs obtenidos en la muestra 18B05. La imagen en campo claro de una partícula se muestra en la figura 4.2-8.a, y en la figura 4.2-8.b se observa un SAED coincidente con el de un monocristal de Ni con estructura cúbica centrada en las caras (fcc<sup>47</sup>). En la imagen obtenida en modo HRTEM (figura 4.2-8.c), es posible realizar una determinación precisa del espaciado entre los planos cristalinos observados, gracias al procesamiento de la imagen mediante la transformada rápida de Fourier (FFT<sup>48</sup>). El valor hallado es de 0,205 nm, el cual concuerda con el interespaciado de la familia de planos (111) del Ni-fcc. Por otra parte, si se aplica una máscara a la FFT y se calcula su FFT inversa (FFT<sup>-1</sup>), se obtiene una imagen filtrada donde se observa más claramente la disposición de los planos cristalinos. En este caso, se observan múltiples defectos que son producto, principalmente, de la orientación del cristal con respecto al plano de la imagen. Esto hace que se vean los “escalones” que forman los extremos de un plano sobre otro, puesto que no se trata de monocristales con facetas perfectamente definidas, sino más bien redondeadas. Por último, cabe considerar también la posibilidad de otro tipo de defectos como dislocaciones o defectos introducidos por la presencia de contaminantes como oxígeno o silicio. En la figura 4.2-8.d se aprecia el espectro de difracción de rayos X obtenido en modo de incidencia rasante, en el que se resuelve, de manera inequívoca, el pico correspondiente a los planos (111) del Ni con estructura fcc (situado en  $2\theta = 44,5^\circ$ ). También se resuelven los picos asociados a los planos (200) y

<sup>47</sup> Del inglés: *Face Centered Cubic*.

<sup>48</sup> Del inglés: *Fast Fourier Transform*.

(220) (situados en  $2\theta = 51,9^\circ$  y  $2\theta = 76,4^\circ$ , respectivamente), aunque no tan claramente como el (111).

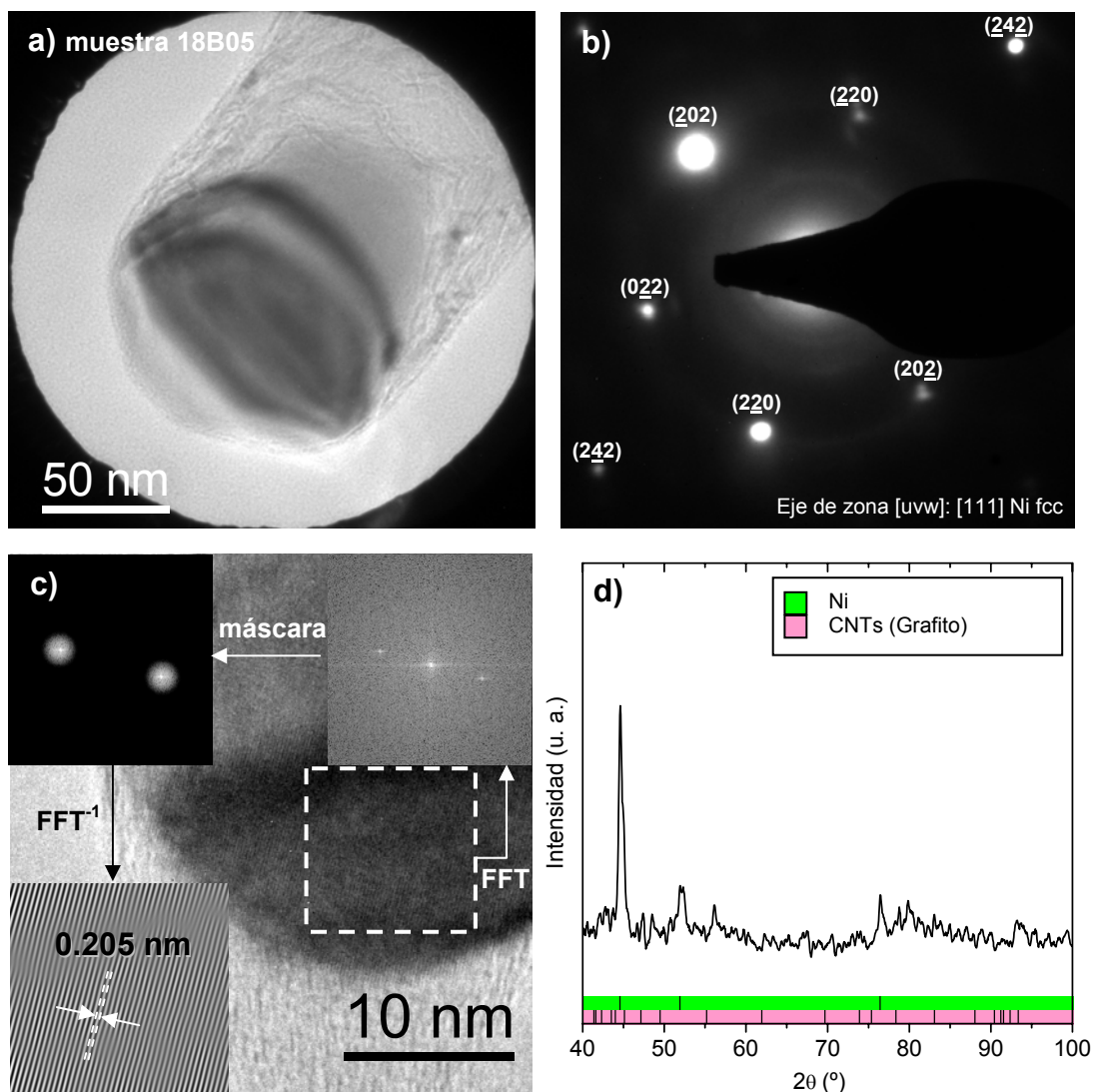


Figura 4.2-8. Micrografía obtenida mediante TEM de la partícula catalizadora (Ni) localizada en el extremo superior de un VACNT (a), y su correspondiente SAED (b), cuyo eje de zona es el [111]. De este patrón de difracción se deduce una estructura cristalina fcc. La imagen obtenida mediante HRTEM permite visualizar la familia de planos (111) de otra partícula catalizadora de Ni. Los recuadros muestran la FFT, la FFT con una máscara y su posterior FFT-1 del área seleccionada (c). Difractograma de rayos X obtenido en incidencia rasante, en el identifica una fase de Ni fcc. En el pie del gráfico están indicadas las posiciones de los picos de difracción correspondientes al Ni y a los VACNTs (d).

Dada la baja señal en comparación con el ruido (hay que tener en cuenta que los rayos X se difractan en muy poca masa de Ni), y a falta de una curva *rocking*

(manteniendo el ángulo de incidencia del haz de rayos X respecto a la muestra fijo y variando el ángulo del detector), no se puede concluir que exista una orientación preferente de los cristales de Ni con respecto a la superficie del sustrato. En cuanto a los VACNTs, no se obtuvo una señal clara y diferenciada de picos correspondientes al carbono, lo cual es debido al reducido ratio señal/ruido en combinación con un alto grado de orientación vertical de los VACNTs [Cao A. et al., 2001].

En las figuras 4.2-9.a y 4.2-9.b se pueden apreciar los extremos de dos VACNTs obtenidos sobre cobre, con cobalto como material catalizador y sin depósito previo de una barrera de difusión (muestra 22C04). El análisis mediante EELS permitió establecer mapas de distribución para cada uno de los elementos presentes (figura 4.2-9.c), además de obtener información cuantitativa en áreas correspondientes al cuerpo y el extremo de la nanoestructura (tabla 4.2-1).

Contenido elemental (%)	Cuerpo	Punta
C	95,27 ± 13,2	15,0 ± 1,9
N	3,73 ± 0,5	0,00 ± 0,0
Cu	0,06 ± 0,0	5,39 ± 0,7
Co	0,93 ± 0,1	69,77 ± 8,6
O	0,00 ± 0,0	9,84 ± 1,2

Tabla 4.2-1. Composición elemental (en %), obtenida mediante EELS, en áreas correspondiente al cuerpo y la punta de un VACNT (muestra 22C04).

En el cuerpo, el elemento predominante es el carbono. Sin embargo, es destacable la presencia de un 3 % de átomos de nitrógeno, presumiblemente implantados durante el proceso de bombardeo durante el procesado con plasma, y provenientes del gas NH<sub>3</sub> empleado. El resto de elementos encontrados pueden ser considerados como trazas o como parte del error experimental de la técnica EELS en la detección de estos elementos. En el extremo del VACNT, el C detectado corresponde a las capas que rodean la partícula catalizadora, y posiblemente a alguna porción de C disuelto en su interior. El Co es el elemento predominante, aunque existe un porcentaje no despreciable de Cu y O, cuyo origen se asocia al sustrato. El patrón SAED revela una estructura cristalina que se corresponde con el Co cristalizado en estructura hexagonal compacta (hcp<sup>49</sup>) (figura 4.2-9.d). Así pues, es presumible que el Cu y el O se

<sup>49</sup> Del inglés: *Hexagonal Close Packed*.

encuentren como una fase independiente de óxido de cobre. Dada la proporción porcentual, es más probable que se trate de CuO que de Cu<sub>2</sub>O. De hecho, el óxido de cobre podría ser el responsable, en esta muestra, de impedir la interdifusión activada por temperatura entre el Co y el Cu [Céspedes J. G. et al., 2005]

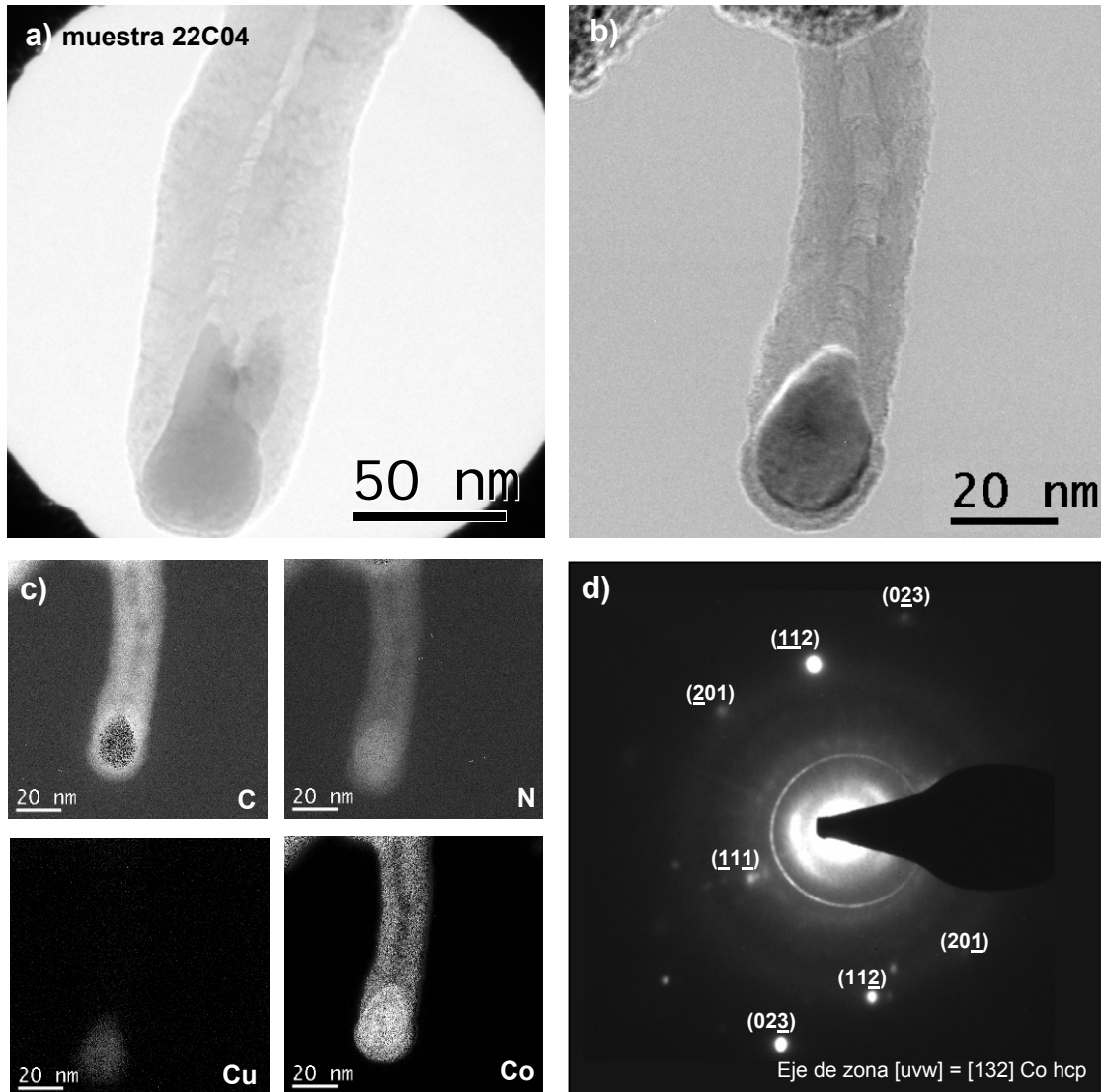


Figura 4.2-9. Imagen obtenida mediante TEM de un VACNT (muestra 22C04) crecido mediante PECVD, utilizando Co como material catalizador (a). Imagen obtenida mediante TEM de otro VACNT de la misma muestra (b). El análisis mediante EELS proporcionó información sobre la distribución espacial de los elementos presentes en la nanoestructura (c). La SAED realizada sobre un partícula muestra un patrón de difracción correspondiente al Co en estructura hexagonal compacta (eje de zona [132]) (d).

Se ha observado que las partículas catalizadoras halladas en los extremos de los VACNTs se encuentran en estado metálico puro, y no en forma de carburos metálicos.

Esto implica que todavía presentaban actividad catalítica cuando se paró el proceso de depósito, de acuerdo con lo expuesto en § 2.3.3.2. De otro lado, todos los VACNTs estudiados, independientemente del depósito y del material catalizador, presentan una capa de carbono muy delgada (1 – 3 nm) alrededor de la partícula del extremo (figura 4.2-10). Puesto que la descomposición de la molécula de acetileno es un proceso catalítico, una vez la partícula queda totalmente cubierta de carbono, la ausencia de superficie metálica expuesta al gas hace que cese el crecimiento del VACNT [Helveg S et al., 2004]. Sin embargo, es factible suponer que la cobertura total del catalizador se produce una vez apagado el plasma. Los últimos radicales carbonáceos generados en la descarga pueden formar una capa delgada de carbono amorfo sobre la partícula catalizadora del extremo, ya que además, no existe bombardeo iónico alguno que lo impida.

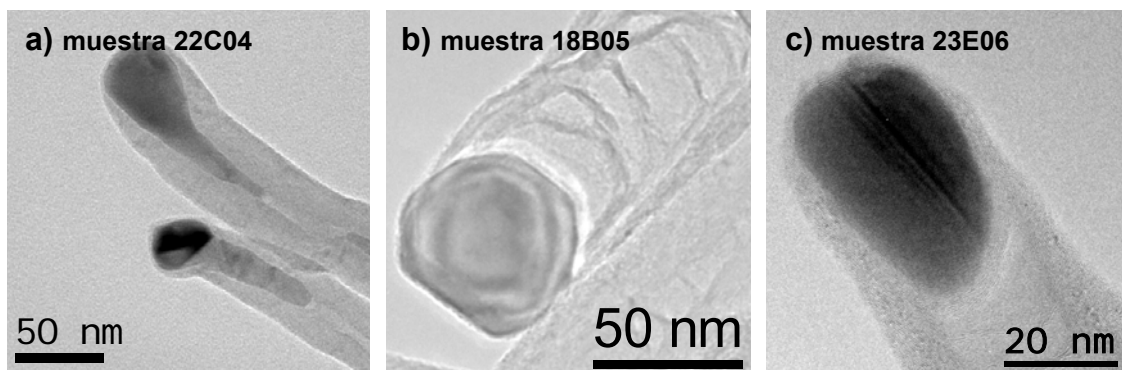


Figura 4.2-10. Imágenes obtenidas mediante TEM mostrando los extremos de varios VACNTs sintetizados a partir de partículas catalizadoras de Co (a), Ni (b) y Fe (c). Todos ellos muestran una capa muy delgada (1 – 3 nm) de carbono sobre la partícula catalizadora del extremo del CNT.

En conclusión, en las muestras expuestas en este trabajo, el crecimiento de los CNTs no termina por un “envenenamiento” de la partícula catalizadora. Sin embargo, es necesario un estudio más extenso para evaluar la vida útil del catalizador en nuestro sistema experimental.



## 4.3 Crecimiento alineado y localizado de CNTs

### 4.3.1 Crecimiento de CNTs mediante PECVD: mecanismo de alineamiento

En este apartado se discute sobre el mecanismo de alineamiento de los CNTs crecidos mediante PECVD. Para ello, se han escogido muestras de CNTs cuya principal peculiaridad es el crecimiento simultáneo desde sus extremos (base y punta). La mayor parte de los resultados aquí expuestos fueron publicados en [García-Céspedes J. et al., 2008]

La figura 4.3-1 muestra las imágenes de SEM y TEM obtenidas de varias muestras de CNTs. En la figura 4.3-1.a (muestra 18B05) se observan VACNTs de manera mayoritaria, aunque también hay una pequeña porción de CNTs rizados crecidos entre el “bosque” de VACNTs (señalados mediante flechas). Estos CNTs muestran características particulares, como una mayor longitud y en diámetro menor con respecto a sus vecinos alineados. En la figura 4.3.1.b (muestra 18B05), las imágenes de TEM de los VACNTs revelan una típica estructura tipo “bambú” en su cavidad interna, lo que a su vez ofrece un rastro del sentido de crecimiento. Nótese que en esta imagen, dos CNTs muestran una partícula en ambos extremos. Esto significa que la partícula catalizadora de Ni original se fragmentó en dos partes durante el crecimiento. Uno de estos fragmentos permaneció en la base mientras el otro se quedó en la punta. De todos modos, sólo uno de estos fragmentos presenta evidencias de actividad catalítica. El análisis realizado mediante la sonda EDX sobre ambos extremos de varios CNTs reveló un contenido significativo de Si, el cual tuvo que ser incorporado necesariamente mediante un proceso de difusión activado por temperatura desde el sustrato (figura 4.3-2). La proporción de Si respecto al Ni fue de alrededor de un 10 % en las partes activas (localizadas en las puntas), mientras que el porcentaje en el fragmento de la base fue ligeramente superior al 30 %. Por lo tanto, el umbral de contaminación con Si para la inactivación del catalizador (Ni) debe encontrarse en este rango (10 – 30 %). En relación a los CNTs rizados de la misma muestra, estos no fueron encontrados en la muestra preparada para su observación mediante TEM, probablemente debido a la escasa concentración de estos. No obstante, el análisis del contenido de Si en las partículas catalíticamente activas de estas estructuras sería de gran interés.

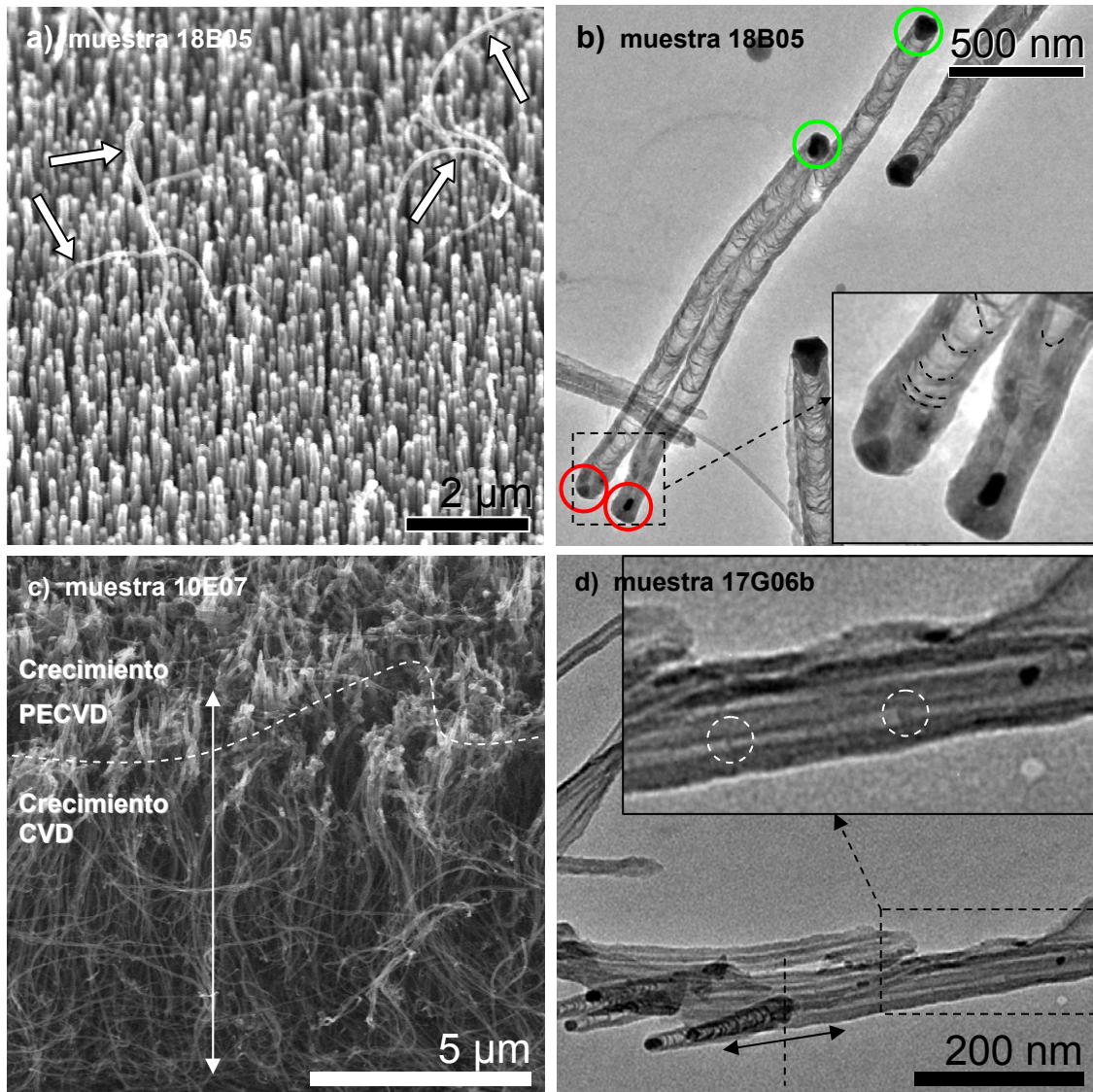


Figura 4.3-1. (a) Micrografía SEM de VACNTs. Unos cuantos tubos crecieron con forma rizada (señalados por las flechas), y presentan una longitud mayor. (b) Imágenes obtenidas mediante TEM del material catalizador hallado en los extremos de los VACNTs. La ampliación muestra los extremos de la base de los VACNTs. Las marcas características de la estructura tipo “bambú” presentan una orientación correspondiente a un crecimiento desde los extremos opuestos (puntas). (c) Micrografía SEM de CNTs con segmentos rizados y rectos. (d) Imágenes obtenidas mediante TEM donde se muestra la interficie que divide el segmento alineado y no alineado del VACNT (partes a izquierda y derecha de la línea discontinua). La ampliación resalta la orientación de las marcas de la estructura tipo “bambú”.

En la figura 4.3-1.c, se presenta un nuevo tipo de estructura (muestra 10E07) compuesta por un segmento parcialmente alineado ( $> 5 \mu\text{m}$ ) y un VACNT en su punta ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Estos dos segmentos están asociados al crecimiento simultáneo desde la punta y desde la base del CNT. En la figura 4.3-1.d (muestra 17G06b), una micrografía TEM muestra

de manera inequívoca la unión entre un VACNT ( $\sim 200$  nm) y su larga cola ondulada. El segmento de la punta se corresponde con un CNT crecido mediante un proceso típico de PECVD, mientras que la cola muestra una estructura comúnmente hallada en CNTs crecidos mediante CVD térmico. Además, las concavidades de la estructura tipo “bambú” presentan orientaciones invertidas, lo que pone de manifiesto dos orígenes de crecimiento opuestos a lo largo de los túbulos (mirar la ampliación de la imagen para el segmento largo).

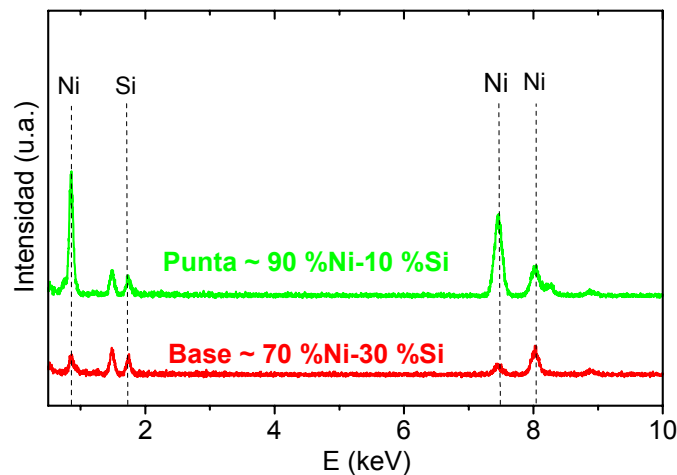


Figura 4.3-2. El análisis EDX efectuado sobre las puntas de los VACNTs muestra una proporción relativa de Ni:Si  $\sim 9:1$  (fragmentos activos), mientras que la proporción es de Ni:Si  $\sim 7:3$  en la base (fragmentos no activos). Estos valores son el promedio de las medidas efectuadas sobre 10 VACNTs diferentes de la muestra 18B05.

Las notables diferencias morfológicas encontradas entre los dos segmentos de la nanoestructura de carbono sugieren una importante variación de las condiciones que rodean a la base y a la punta de la nanoestructura en crecimiento. Por una parte, se debe tener en cuenta el campo eléctrico creado en la vaina del plasma (parte correspondiente al sustrato/cátodo). Dado que la distancia entre tubos adyacentes es muy baja comparada con su longitud ( $< 1:10$ ) y que la vaina del plasma tiene un espesor del orden de mm, prácticamente todas las líneas de campo eléctrico son colectadas por las puntas de los CNTs en crecimiento (figura 4.3-3). En esta situación, los radicales ionizados positivamente serán atraídos electrostáticamente por las puntas y acelerados contra ellas. Es un hecho establecido que una de las funciones del  $\text{NH}_3$  es la de atacar preferencialmente el carbono amorfo que se deposita en paralelo al crecimiento de los CNTs [Meyyappan M. et al., 2003]. Sin embargo, el bombardeo iónico puede también

retirar átomos de la estructura del CNT mientras éste se forma, lo que da como resultado un proceso de crecimiento ralentizado. Por otro lado, se puede considerar que los radicales neutros alcanzan de manera isotrópica la base y la punta de los CNTs en esta geometría. En consecuencia, la base de los CNTs queda apantallada de los iones, pero se beneficia de los radicales carbonáceos neutros disociados gracias al plasma, como CN, CH o C<sub>2</sub> [García-Céspedes J. et al., 2007].

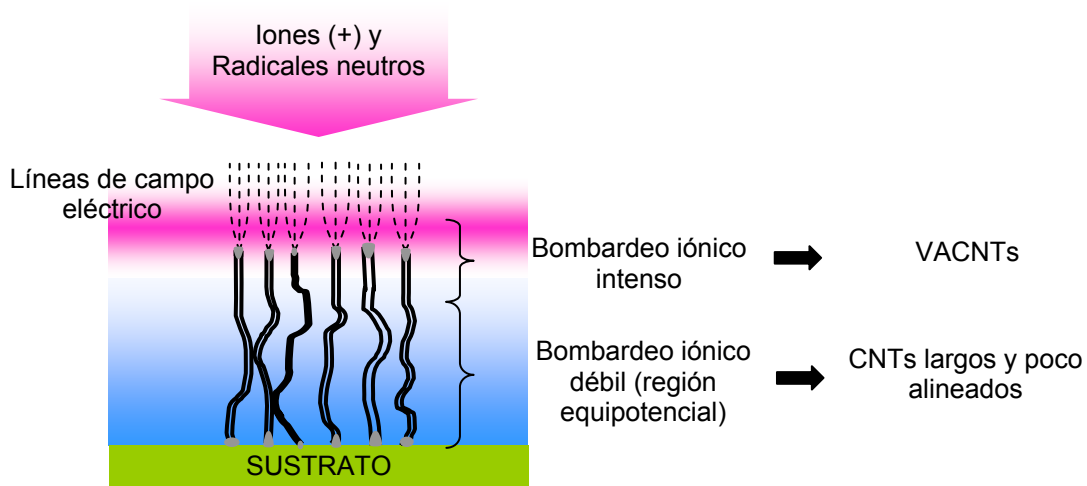


Figura 4.3-3. Esquema representativo de la influencia del campo eléctrico de la vaina sobre la morfología de las estructuras en crecimiento simultáneo desde la punta y desde la base. Las puntas reciben gran parte del bombardeo iónico, lo que provoca un crecimiento decelerado respecto a la base.

Esto explicaría porqué en las muestras 10E07 y 17G06b las colas de los CNTs muestran mayores longitudes que las puntas. Además, es razonable que la reducida porción de CNTs rizados de la muestra 18B05 sea resultado de un crecimiento desde la base también. Así pues, desde una perspectiva diferente, todos estos resultados refuerzan el modelo de alineamiento propuesto por Merkulov [Merkulov V. et al., 2001] para los CNTs crecidos mediante PECVD.

En la figura 4.3-4 se aprecia un esquema de los diferentes escenarios para el crecimiento de CNTs. En el paso I, las moléculas de gas sumadas a los radicales generados en el plasma alcanzan la nanoisla catalizadora formada tras el proceso de tratamiento térmico, donde se disocian por completo gracias a la acción catalítica de la nanoisla metálica. En el paso II, los átomos de carbono se difunden sobre la superficie de la partícula (y también hacia su interior si la temperatura es suficientemente alta para activar este proceso) y precipitan para formar un MWCNT. A partir de este momento, la partícula

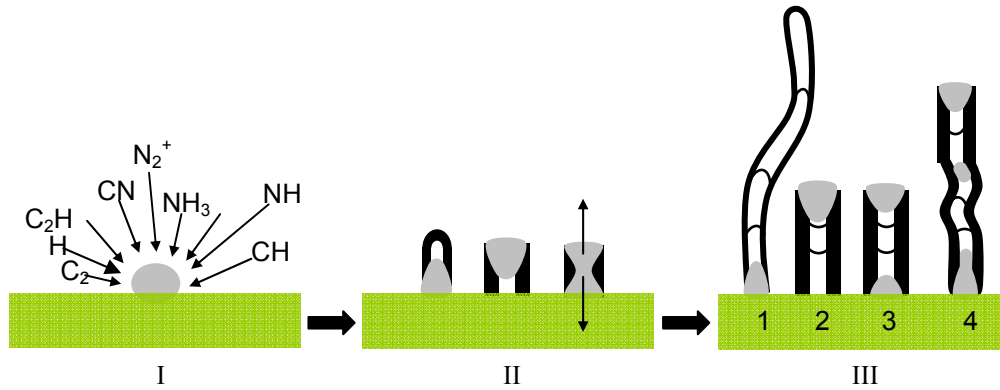
catalizadora podrá ser elevada por las paredes de la estructura en crecimiento (mecanismo de crecimiento desde la punta) o bien podrá quedar anclada al sustrato debido a su fuerte interacción con este (mecanismo de crecimiento desde la base). Por añadidura, la partícula puede fragmentarse en dos (o más) partes como consecuencia de la tracción establecida a lo largo de la misma. Por una parte, la interacción con el sustrato retiene la partícula anclada; por otra parte, la continua incorporación de nuevos átomos de carbono en la frontera entre el catalizador y el CNT levanta la partícula en la dirección opuesta. Esta última suposición se apoya en las observaciones realizadas *in-situ* por Helveg y co-autores [Helveg S. et al., 2004]. En la película del material suplementario de este trabajo<sup>50</sup> se observa claramente como una partícula de Ni adherida a una superficie de  $MgAl_2O_4$  es primeramente elongada debido a la incorporación de nuevos átomos de carbono, y finalmente se desprende del sustrato y libera la tensión acumulada a la vez que recupera su forma inicial. Finalmente, en el paso III, se consideran los casos más factibles que tienen lugar en las muestras estudiadas. Si la partícula catalizadora mantiene su volumen original durante el crecimiento, esto dará lugar a un crecimiento puramente desde la base o desde la punta (casos 1 y 2, respectivamente), dependiendo de la interacción entre el catalizador y el sustrato. Si la partícula se fragmenta en dos o más partes, los CNTs resultantes pueden presentar varias morfologías.

El caso 3 es observado en la muestra 18B05, donde los CNTs crecen principalmente desde la punta. Finalmente, el caso más complejo (4) es cuando el catalizador se divide en dos fragmentos activos, uno localizado en la punta y el otro en la base de la nanoestructura, lo cual da lugar a los CNTs de las muestras 10E07 y 17G06b (figuras 4.3-1.c y 4.3-1.d, respectivamente). Además, estos dos fragmentos están continuamente sujetos a una tracción como la descrita en el paso II, por lo que es posible que se originen nuevos fragmentos, los cuales restan encapsulados en el cuerpo del CNT. De hecho, este es el mecanismo propuesto [Qian, W. Z. et al., 2003] para la formación de nanohilos metálicos encapsulados en CNTs. Una posible causa para el crecimiento simultáneo desde la punta y desde la base, descrito en el caso 4, es el efecto de la temperatura sobre las partículas catalizadoras. A  $\sim 700$  °C, se favorecen su deformación plástica y posterior división, lo cual no implica necesariamente una licuación del metal,

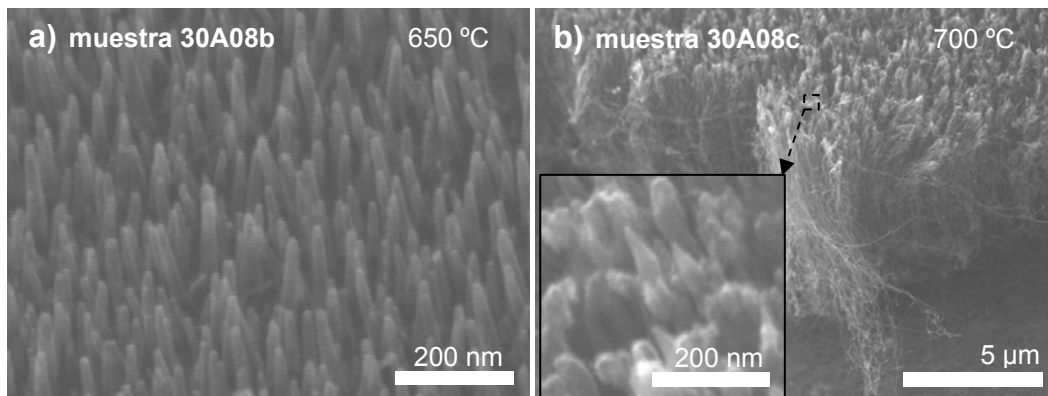
---

<sup>50</sup> <http://www.nature.com/nature/journal/v427/n6973/supinfo/nature02278.html>

incluso si se tiene en cuenta la corrección del punto de fusión debido al reducido tamaño de los agregados [Louchev O. A. et al., 2003]. En la figura 4.3-5 se puede comprobar la transición en el mecanismo de crecimiento del caso 2/3 al caso 4.



**Figura 4.3-4. Diferentes posibilidades de crecimiento. Paso I: partícula metálica obtenida del tratamiento térmico de la capa inicial. Paso II: Nucleación de un CNT. Paso III: fragmentación de la partícula catalizadora y crecimiento.**



**Figura 4.3-5. Imágenes de SEM obtenidas de CNTs crecidos a 650 °C (a) y 700 °C (b), utilizando Fe como el material catalizador. La ampliación permite comparar la morfología de la punta en la misma escala, dada la gran diferencia en longitud entre los CNTs de ambas muestras.**

En la figura 4.3-5.a la temperatura de depósito es de 650 °C (muestra 30A08b), mientras que en la figura 4.3-5.b es de 700 °C (muestra 30A08c). El resto de condiciones se mantuvieron idénticas, por lo que se puede concluir que el aumento de temperatura desencadenó el cambio. La longitud de las nanoestructuras se incrementa en un orden de magnitud ( $\sim 500$  nm comparados con más de 5000 nm!), y de nuevo se observan CNTs largos y parcialmente alineados con un VACNT corto sobre ellos (véase la ampliación de la figura 4.3-5.b).



### 4.3.2 Creación de matrices de VACNTs individuales mediante el uso de litografía de haz de electrones

Paralelamente al desarrollo de este trabajo, se realizó la puesta a punto de un accesorio de EBL, instalado en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona (Junio de 2004). En particular, se trata de un EBL modelo RAITH Elphy Plus, el cual fue instalado como un accesorio del SEM ya existente JEOL JSM-840. El encargado de esta puesta a punto fue Miquel Rubio Roy (bajo la supervisión del personal técnico de la Unidad de SEM de los SCT-UB), y sus principales resultados se incluyen en la memoria de su Diploma de Estudios Avanzados [Rubio-Roy M., 2006]. Aquí se analiza, concretamente, la parte del trabajo correspondiente al crecimiento localizado de CNTs.

Dado que el crecimiento de CNTs mediante CVD sólo se produce allí donde hay material catalizador, el proceso de litografía consiste pues en generar nanoislas –en este caso de Ni– allá donde se desea obtener un VACNT. Este proceso se puede resumir en los siguientes pasos (figura 4.3-6):

- **Depósito de una resina sensible a los electrones** (figura 4.3-6.a). En este caso, se depositó una combinación de resinas: P(MMA-co-MMA), con una sensibilidad alta al haz de electrones; y PMMA con una sensibilidad moderada, con el objetivo de crear un agujero con perfil en forma de “T” invertida.
- **Irradiación con un haz de electrones sobre el área donde se desea obtener nanoislas individualizadas** (figura 4.3-6.b). El área máxima de trabajo depende de los aumentos utilizados. A modo de ejemplo, con 1600 aumentos, el área es de unos 2500  $\mu\text{m}^2$ .
- **Revelado de la resina** (figura 4.3-6.c). Mediante el baño de la muestra en una mezcla de isopropanol y metilisobutilcetona se retira solamente la resina modificada por el haz de electrones.
- **Depósito del material catalizador** (figura 4.3-6.d). Se hizo uso del Ni para este estudio, que fue depositado mediante pulverización catódica asistida por magnetrón. El perfil de “T” invertida obtenido mediante litografía, asegura la discontinuidad entre el material de dentro del agujero y el resto de la capa.

- **Revelado del resto de la resina** (figura 4.3-6.e). Mediante el uso de una mezcla de acetona e isopropanol y el baño en ultrasonidos se retira el resto de la resina, y en consecuencia, el Ni que ha quedado encima de ésta. Sólo quedará pues, el Ni allá donde posteriormente se desea crecer CNTs.
- **Tratamiento térmico previo al crecimiento de VACNTs** (figura 4.3-6.f). Durante el proceso de tratamiento térmico, el material catalizador depositado pasa de una estructura porosa y amorfa a una nanoisla individual con carácter cristalino (ver § 4.2.1).

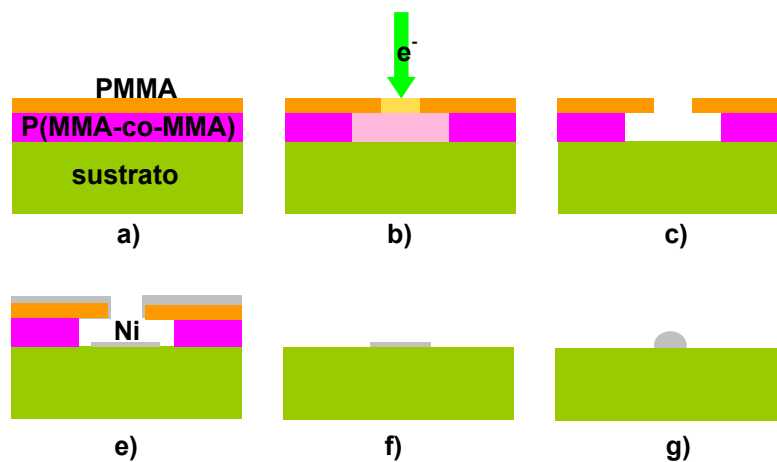


Figura 4.3-6. Esquema del proceso de creación de nanoislas de Ni de forma localizada mediante litografía de haz de electrones.

Cabe destacar que existen multitud de parámetros a optimizar hasta llegar a la configuración representada en la figura 4.3-6.f (una partícula individual del tamaño deseado), tales como el control del haz de electrones (esto incluye principalmente la energía del haz, la distancia de trabajo, la corrección de las aberraciones y la dosis, expresada en  $\mu\text{Ccm}^{-2}$ , lo cual define la geometría en 3D del volumen afectado de resina), el tipo o tipos de resina utilizadas, el espesor depositado de éstas, o su revelado. Hay que tener en cuenta también que la resolución lateral de la técnica, es decir, el tamaño mínimo del motivo litografiado, depende a su vez de todos estos elementos, no sólo del microscopio, y su valor se estimó entre 50 y 80 nm. Esta dimensión se corresponde con la del lado de un motivo en forma de cuadrado.



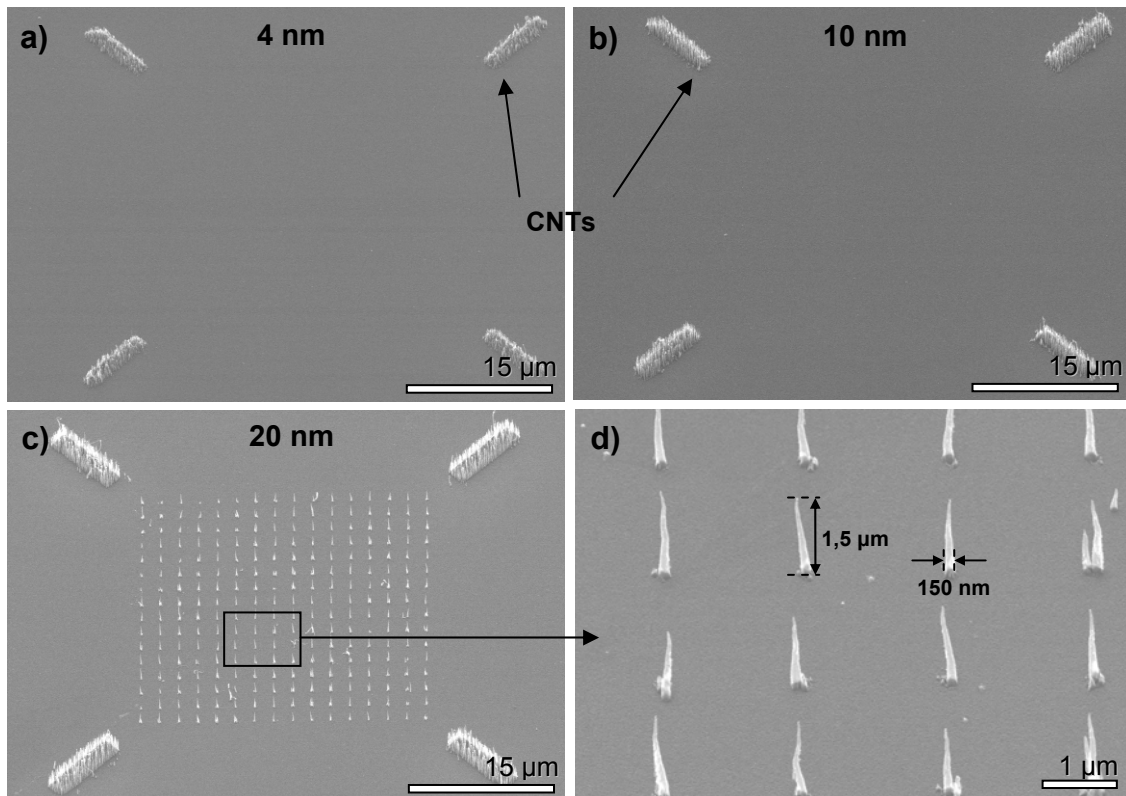


Figura 4.3-7. Imágenes obtenidas mediante SEM de áreas litografiadas con motivos de 100 nm nominales de diámetro, para varios espesores de catalizador (muestra 24D06): 4 nm (a); 10 nm (b); 20 nm (c, d).

Se hicieron diversos experimentos con el objetivo de obtener VACNTs aislados en puntos seleccionados mediante EBL. Se crearon motivos, en principio circulares, con diámetros de 100 y 300 nm nominales, y se depositaron espesores de 3, 4, 10 y 20 nm de Ni. El diámetro real de los agujeros depende fuertemente de la dosis electrónica, la cual varió entre 200 y 3200  $\mu\text{Ccm}^{-2}$  para los agujeros de  $D = 100$  nm y entre 200 y 1600  $\mu\text{Ccm}^{-2}$  para los agujeros de  $D = 300$  nm. Esto sirvió para determinar el espesor y diámetro mínimo de los puntos litografiados para obtener un CNT en cada uno, y así compararlo con los resultados obtenidos con un depósito usual sin la utilización de EBL. En § 7.4 se especifican las condiciones de depósito de los VACNTs (muestra 24D06).

La obtención de VACNTs aislados requiere un compromiso entre el diámetro nominal del agujero, la dosis electrónica aplicada, y el espesor de la capa de catalizador empleada. Así, con un agujero de diámetro nominal de 100 nm, se obtuvo crecimiento de VACNTs a partir de un espesor de la capa de Ni de 20 nm (figura 4.3-7), mientras

que por debajo de este valor sólo se observaron VACNTs en las áreas litografiadas utilizadas como control del depósito. Para un diámetro nominal de 300 nm, fue suficiente un depósito de 4 nm de espesor para la observación de VACNTs (figura 4.3-8).

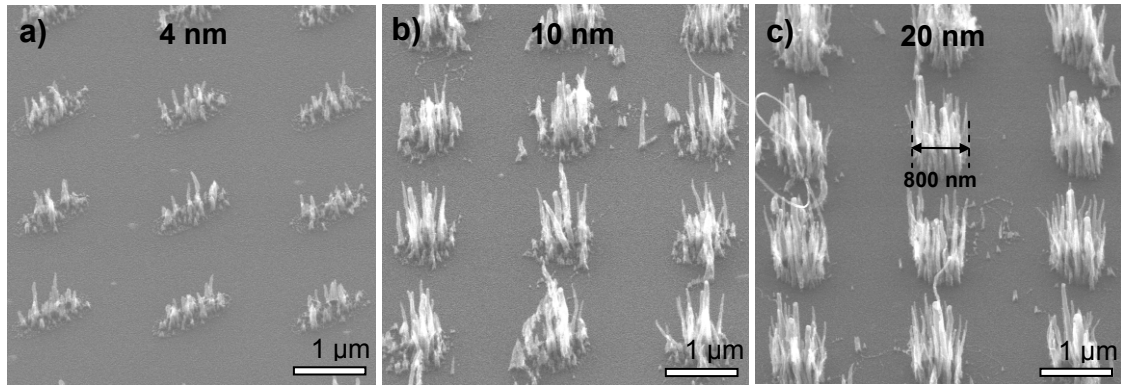


Figura 4.3-8. Micrografías SEM de áreas litografiadas con motivos de 300nm nominales de diámetro, para varios espesores de catalizador (muestra 24D06): 4 nm (a), 10 nm (b), 20 nm (c).

Sin embargo, la morfología de los VACNTs obtenidos en puntos litografiados de área reducida no es equivalente a la de los VACNTs crecidos sobre una superficie más extensa a partir del mismo espesor de catalizador. Los VACNTs crecidos sobre los puntos litografiados generalmente presentan una longitud menor que los crecidos en condiciones normales. Por otra parte, tal como se observa en la figura 4.3-7.d, casi no se aprecian restos de material catalizador en el extremo superior de los VACNTs, a juzgar por la ausencia de contraste químico de las imágenes obtenidas mediante SEM. Todo esto se observa más claramente en la figura 4.3-9 (muestra 19D05), correspondiente a otro depósito anterior, en la que se utilizó un espesor nominal de Ni de 4 nm y un motivo de diámetro nominal de 100 nm. En este depósito sólo se observaron VACNTs en los puntos litografiados más cercanos al motivo utilizado como control (puede que por su proximidad recibieran una dosis electrónica mayor que los puntos litografiados del interior). La longitud de los VACNTs es menor cuanto más alejadas se encuentran de la capa de control, hasta el punto de no observarse VACNTs a partir de lo que sería la tercera fila. En esta muestra se aprecia una ausencia total de partícula catalizadora en el interior de estos VACNTs. A priori, esto implicaría que el crecimiento sólo ha podido suceder desde la base. No obstante, existen diversas razones para desestimar esta hipótesis. Si bien es cierto que se han encontrado CNTs crecidos desde la base en

muestras similares (véase muestra 18B05), estos lo hacían con una ausencia total de alineamiento, ya que como se explicó en § 4.3.1, en los CNTs que crecen desde la base, el campo eléctrico no ejerce ninguna influencia sobre la base de la estructura, ya que las líneas de campo son colectadas en su mayoría por la punta, y los VACNTs considerados presentan un buen grado de alineamiento. En esta misma línea de razonamiento, el bombardeo iónico será mayor en los VACNTs que se encuentran aisladas, puesto que la densidad de líneas de campo colectadas por las puntas es superior. El ritmo de crecimiento sería menor a causa del bombardeo más intenso, a la vez que el material catalizador podría incluso llegar a ser retirado en su totalidad. El progresivo adelgazamiento de la partícula catalizadora explicaría la forma cónica de los VACNTs, a la vez que explicaría aquellos casos en los que no se observa ni tan siquiera la partícula de la punta.

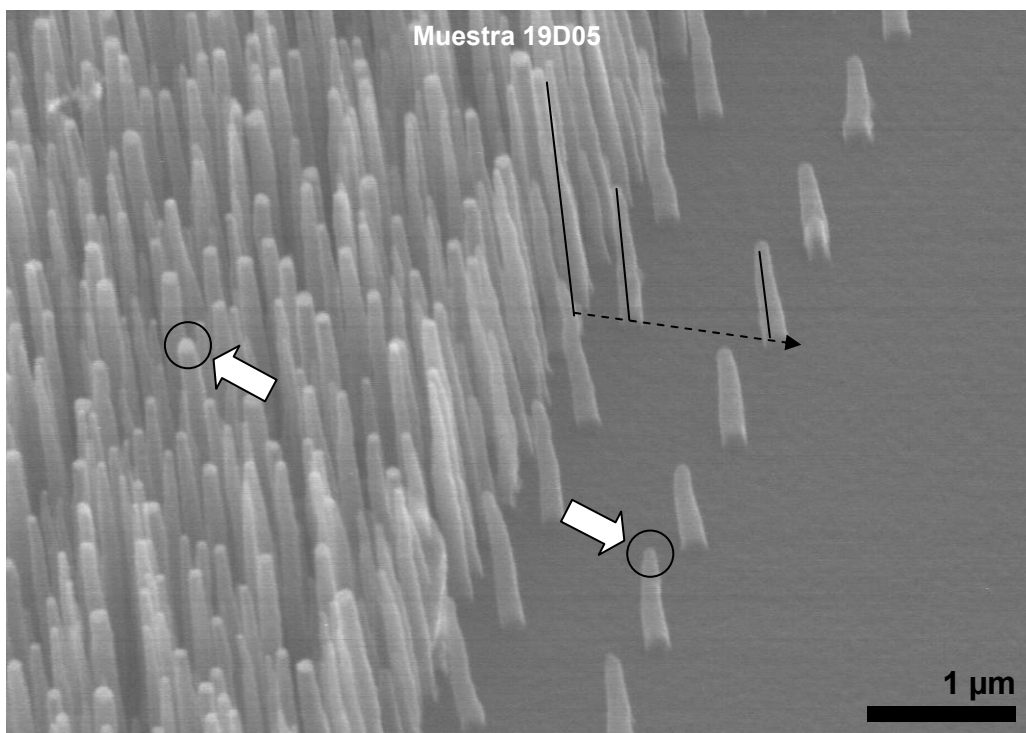


Figura 4.3-9. Imagen obtenida mediante SEM de VACNTs crecidos sobre un área litografiada con motivos de 100 nm nominales de diámetro, utilizando una capa de 4 nm de Ni como material catalizador.

Al margen de esta argumentación, Merkulov y co-autores aportaron evidencias de un engorde causado por la adición sucesiva de carbono amorfo [Merkulov V. I. et al., 2002], con el resultado final de una estructura cónica. Este fenómeno se acentuaba en

los VACNTs aislados, dado que éstos ofrecen una mayor superficie expuesta a los radicales provenientes del plasma. No obstante, si este fuera también nuestro caso, debería observarse un efecto silimar de engorde lateral para los VACNTs situados en los bordes de las zonas litografiadas de área extensa (parte izquierda de la figura 4.3-9), pero esto no sucede así.

En lo que concierne a los factores que influyen en la activación del crecimiento, se debe indagar en la porción de metal activo. El espesor  $\Delta g'$  de catalizador depositado en el interior de un agujero litografiado siempre será menor que el depositado en un área sin litografiar  $\Delta g$ . Como se ilustra en la figura 4.3-10, la masa de Ni que se depositaría en un área de diámetro  $D$ , es igual al que se depositará en el interior del agujero litografiado con el mismo diámetro nominal. Por lo tanto, la misma masa de Ni se ha de repartir en una superficie superior. Como se vio en el apartado § 4.2.1, existe un espesor mínimo por encima del cual se obtienen CNTs, mientras que por debajo de este valor, todo el material catalizador queda contaminado por su interacción con el sustrato. Esto explica porqué es necesario depositar una capa de 20 nm para obtener CNTs en la muestra de la figura 4.3-7.c., mientras que en un área sin litografiar se obtienen CNTs a partir de capas de espesor inicial  $d_i \sim 4$  nm.

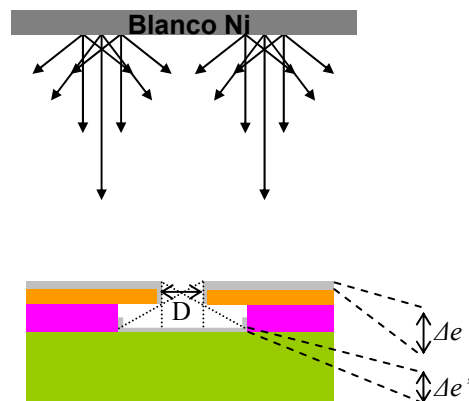


Figura 4.3-10. El espesor que se depositaría en un área de diámetro  $D$  se reparte en un área mayor debido al motivo litografiado, por lo que el espesor disponible para la formación de una nanoisla en el interior del agujero es menor.

En resumen, las diferencias observadas entre los VACNTs crecidos en puntos litografiados y los crecidos en capas continuas se basan, por un lado, en que hay un espesor de catalizador activo menor en los primeros; y por otro lado, en que su

aislamiento hace que estén sometidos a un bombardeo iónico más intenso, lo cual provoca un progresivo ataque de la partícula catalizadora de la punta, y en consecuencia un adelgazamiento del VACNT hacia este extremo, hasta el punto de acabar con todo el catalizador y parar el crecimiento. Este tipo de nanoestructuras “afiladas” puede resultar especialmente interesante de cara a dispositivos de emisión de campo, o como extensiones para puntas de AFM. Finalmente, en cuanto al crecimiento de CNTs individuales, es necesario establecer un compromiso entre el diámetro real del agujero litografiado y el espesor nominal de catalizador depositado, tal como se muestra en el esquema de la figura 4.3-11.

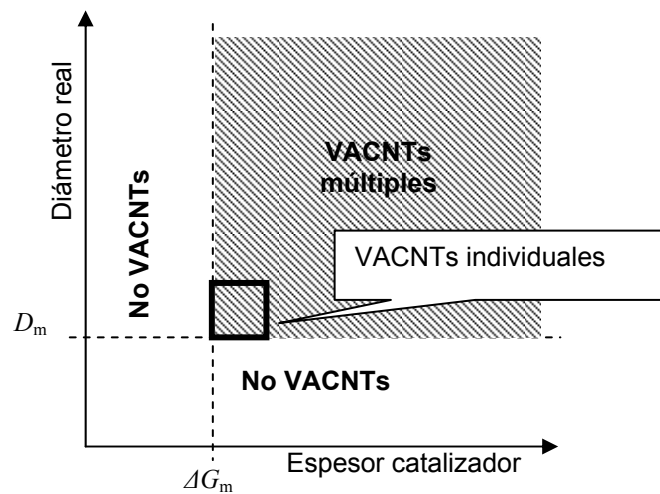


Figura 4.3-11. Diagrama donde se representa de manera cualitativa el compromiso entre el espesor nominal de capa de catalizador depositada ( $\Delta g$ ) y el diámetro nominal ( $D$ ) del motivo litografiado. A partir de un espesor de catalizador mínimo  $\Delta g_m$  y de un diámetro nominal mínimo  $D_m$  se obtienen CNTs, pero sólo en un determinado rango se obtienen CNTs individuales.

#### 4.4 Influencia del tipo de fuente de potencia: RF vs. DC–pulsada

Entre los diferentes tipos de fuentes de potencia empleadas para el crecimiento de CNTs, el plasma generado mediante fuente de corriente continua (DC) es la solución más sencilla y con menor coste económico para la producción de VACNTs sobre grandes áreas ( $> 10 \text{ cm}^2$ ) [Chhowalla M. et al., 2001]. Sin embargo, este tipo de plasma no posee control sobre la formación de arcos durante la descarga, lo cual representa una importante desventaja para la fabricación de dispositivos micro y nanoelectrónicos. Por contra, las fuentes de radiofrecuencia (RF) raramente presentan este problema. Además, los plasmas RF son más estables que los DC, lo cual resulta interesante de cara al depósito de VACNTs mediante PECVD. Las fuentes RF se utilizan usualmente para el depósito de materiales aislantes mediante pulverización catódica, y también para depósitos metálicos cuando la velocidad de depósito no es crítica. En nuestro caso, en que hemos combinado depósitos de unos pocos nm a partir de blancos metálicos o aislantes y procesos de PECVD, el uso de fuentes RF ha permitido simplificar la tecnología. De manera alternativa, el plasma generado con una fuente de DC–pulsada se presenta como una técnica desarrollada en los años 80 y 90 que, al igual que una fuente de RF, puede ser utilizada para la pulverización catódica de materiales conductores o aislantes. La fuente de DC–pulsada presenta un elevado control sobre la creación de arcos, y además permite conseguir ritmos de depósito más elevados y resultados más ventajosos (depósitos más compactos, mayor economía en los gases utilizados y, en general, mejora de sus propiedades). Esto se debe a que en un plasma de DC–pulsada se generan mayores densidades de potencia y la temperatura electrónica aumenta, lo que induce una mayor densidad iónica y, en consecuencia, un bombardeo superior sobre la superficie del blanco [Andújar J. L. et al., 2003; Corbella C. et al., 2005]. Por otra parte, a pesar de que con las fuentes pulsadas no se puede utilizar un adaptador de impedancias para reducir la potencia reflejada, como en el caso de las fuentes de RF, su implementación en sistemas industriales es más simple y ventajosa. Con el objetivo de evaluar el uso de una fuente de DC–pulsada para la síntesis de CNTs, con vistas a un posible proceso de escalado industrial, se ha realizado un estudio comparativo

preliminar entre el uso de una fuente RF y una fuente DC-pulsada asimétrica bipolar. Los resultados aquí presentados fueron publicados en [García-Céspedes J. et al., 2007].

#### **4.4.1 Identificación de especies precursoras en plasmas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>: comparativa entre fuentes de RF y DC-pulsada**

La figura 4.4-1 muestra un espectro de emisión (OES) de un plasma de acetileno y amoníaco durante el crecimiento de CNTs en descargas de DC-pulsada y RF, de 50 y 100 W. Los espectros se obtuvieron como el promedio de 30 adquisiciones, con un tiempo de integración de 500 ms cada una, con el objetivo de maximizar la razón entre señal y ruido. A continuación, fueron normalizados respecto al pico correspondiente a la especie NH, centrado en 336 nm, para comparar de manera fácil la relación entre las diferentes especies químicas presentes en el plasma durante cada proceso de depósito. En la parte izquierda de cada espectro se muestra el factor aplicado. Los principales elementos identificados son los picos de NH en 336 nm, N<sub>2</sub><sup>+</sup> en 358 nm, CN en 387 nm y 415 nm, CH en 431 nm, las bandas de Swan C<sub>2</sub> con sus picos más prominentes en 469 nm y 516 nm, y las líneas de emisión asociadas al hidrógeno monoatómico, es decir, las series de Balmer H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>. Estos resultados concuerdan con otros experimentos [Lee T. Y. et al., 2003; Hofmann S. et al., 2004; Lim S. H. et al., 2006], donde un plasma de NH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dio lugar al mismo grupo de picos y bandas. En el presente trabajo no se observaron bandas correspondientes al hidrógeno molecular H<sub>2</sub>, contrariamente a como sucede en el trabajo de Lee y colaboradores [Lee T. Y. et al., 2003]. Este hecho indica que los átomos de hidrógeno disociados de las moléculas iniciales, NH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, se disocian uno a uno y no se agrupan para formar moléculas biatómicas, bajo las condiciones de estudio de nuestro sistema. Si se comparan las intensidades relativas de los picos de cada espectro, es notable el incremento de la emisión correspondiente a los radicales de H en los plasmas de DC-pulsada. Paralelamente, se aprecia de manera clara un incremento de los picos de H, CN y N<sub>2</sub><sup>+</sup> en función de la potencia, tanto para los plasmas de DC-pulsada como para los de RF. Esto sugiere: 1) Un aumento de la disociación de NH<sub>3</sub> a medida que la potencia aumenta, dado que el NH<sub>3</sub> es el principal suministrador de átomos de H al plasma [Lim

S. H. et al., 2006]; 2) Una mayor potencia favorece la formación tanto de radicales CN como de moléculas de  $N_2$ .

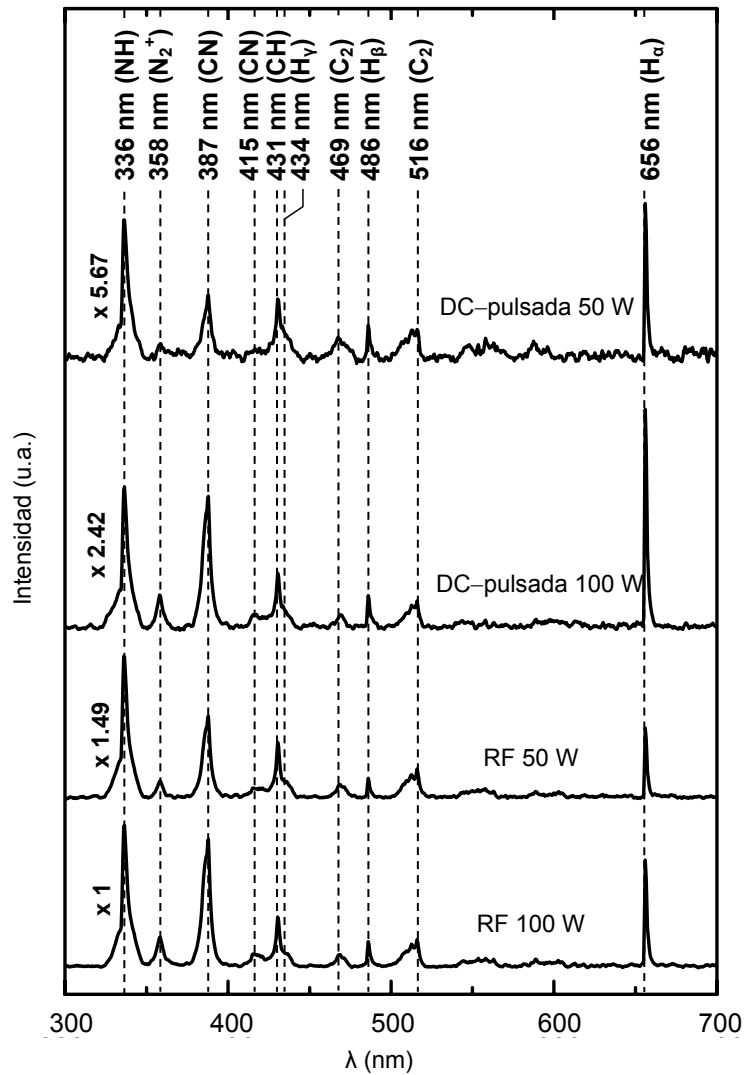


Figura 4.4-1. Espectros de emisión óptica adquiridos durante el depósito de CNTs, bajo diferentes condiciones: 50 W – DC–pulsada (a); 100 W – DC–Pulsada (b); 50 W – RF (c); 100 W – RF (d). La señal más alta se obtuvo en los plasma de RF.

La presencia de radicales CN y H se asocia al proceso de erosión iónica mediante el cual se retira el carbono amorfo de los CNTs en crecimiento. La principal función del H, en su estado monoatómico, es la de romper los enlaces débiles de carbono, impidiendo que la partícula catalizadora se recubra de carbono amorfo. La formación de radicales CN se considera un proceso superficial, mediante el cual los átomos de C retirados por el H se unen a átomos de N [Lim S. H. et al., 2006].



La emisión desde plasmas de RF es más intensa que la de plasmas de DC–pulsada, bajo las mismas condiciones de mezcla de gases, potencia y presión. Esto encuentra su explicación en la densidad electrónica instantánea dentro de un ciclo de la descarga de DC–pulsada [Corbella C. et al., 2005]. Los electrones se distribuyen en dos poblaciones durante el pulso negativo: una población de electrones “calientes” y otra de electrones “fríos”. Los electrones “calientes” dan lugar a una mayor ionización de las especies en el plasma que la descarga RF, pero durante el pulso positivo, los electrones ya no están confinados dentro del plasma y se difunden hacia las paredes del reactor mucho antes de que se recombinen con especies ionizadas. Como consecuencia, la cantidad de tiempo en la que es posible la emisión óptica queda reducida en la descarga de DC–pulsada. La mayor intensidad relativa de los picos de H en las descargas de DC–pulsada se asocia con una energía y densidad electrónica superiores, lo cual produce una mayor disociación en el gas.

#### **4.4.2 Crecimiento de CNTs mediante RF–PECVD y DC–pulsada–PECVD**

Para este estudio se utilizó un conjunto de cuatro muestras: 27F06, 17G06a, 17G06b y 23E06 (ver § 7.4). Dos de ellas fueron preparadas utilizando una fuente de DC–pulsada, y las otras dos con una fuente de RF. En cada caso se realizó un depósito a 50 W y otro a 100 W. Los CNTs obtenidos en las muestras 27F06, 17G06b y 23E06 (figura 4.4-2.a., figura 4.4-2.c., y figura 4.4-2.d., respectivamente) presentan una morfología correspondiente con el modelo de crecimiento “III.4” descrito en § 4.3.1., es decir, un crecimiento simultáneo desde la punta y la base que da lugar a CNTs de elevada longitud ( $> 5 \mu\text{m}$ ). En la muestra 17G06a (figura 4.4-2.), en cambio, se observan sólo unos pocos CNTs cortos y gruesos en posiciones aleatorias. La morfología de estas estructuras es más cercana a la, correspondiente al modelo de crecimiento III.2/3 de los VACNTs descrito en § 4.3.1. La razón para un resultado tan diferente al resto de muestras debe estar relacionada con una erosión iónica demasiado intensa en el periodo previo a la introducción de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Si bien se pudo comprobar que la erosión iónica con 50 W de potencia RF no contribuye a una reducción en el diámetro medio de las nanoislas de Fe después de 3 minutos (véase § 4.1.1), podría ser que a valores más altos

de potencia (en este caso 100 W) la erosión iónica sí deba ser tomada en cuenta. Nótese que por otra parte, la elevada potencia de plasma también contribuye a una temperatura más alta del sustrato, con lo que también se acentúa la difusión del material catalizador hacia el interior del mismo. Las imágenes de SEM corroboran esta hipótesis. Los VACNTs observados presentan un diámetro elevado ( $\sim 140$  nm). Si se tiene en cuenta que el diámetro de los VACNTs está correlacionado con el diámetro de la nanoisla precursora, esto implica que los VACNTs de la muestra 17G06a sólo pudieron crecer a partir de nanoislas suficientemente grandes como para “sobrevivir” al intenso bombardeo iónico. Además, la morfología de los VACNTs se corresponde con un crecimiento exclusivamente desde la punta, así que si existe algún fragmento de catalizador en la base de estas nanoestructuras, debería estar inactivado debido a la difusión hacia el sustrato. En las imágenes obtenidas mediante TEM (figura 4.4-3) se observa que los CNTs producidos mediante DC–pulsada–PECVD muestran tubos más estrechos ( $\sim 20 - 30$  nm) que los obtenidos mediante RF–PECVD ( $\sim 50$  nm).

Muestra	Fuente plasma	Potencia (W)	$V_{BIAS}$ (V)	Ritmo de crecimiento promedio ( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ )
27F06	RF	50	- 325	$\sim 0.9$
17G06a	RF	100	- 530	-
17G06b	DC–Pulsada	50	- 600 (pico)	$\sim 0.4$
23E06	DC–Pulsada	100	- 850 (pico)	$\sim 1.3$

Tabla 4.4-1. Ritmos de crecimiento y tensión continua medida en el cátodo (sustrato), para las diferentes muestras sintetizadas.

El mayor ritmo de depósito de CNTs se consiguió para la muestra 23E06 (tabla 4.4-1). Sin embargo, los CNTs crecidos mediante RF muestran un mayor alineamiento. En la muestra de DC–pulsada, se observa que una potencia superior da lugar a un ritmo de depósito más elevado. Conforme aumenta la potencia del plasma, aumenta tanto la densidad de radicales precursores del crecimiento ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ) como los radicales responsables de la erosión iónica ( $\text{H}$ ,  $\text{CN}$ ). Sin embargo, tal como se indicaba en el apartado § 4.3.1, el bombardeo iónico afecta casi exclusivamente a las puntas de los CNTs, así que el crecimiento desde la base será más pronunciado cuanto más elevado sea el aporte de átomos de C en este punto, y es el segmento que crece desde la base el que representa casi la totalidad del CNT. Por este mismo motivo se explica que el

plasma de RF produjo CNTs más largos que el de DC-pulsada bajo las mismas condiciones de potencia.

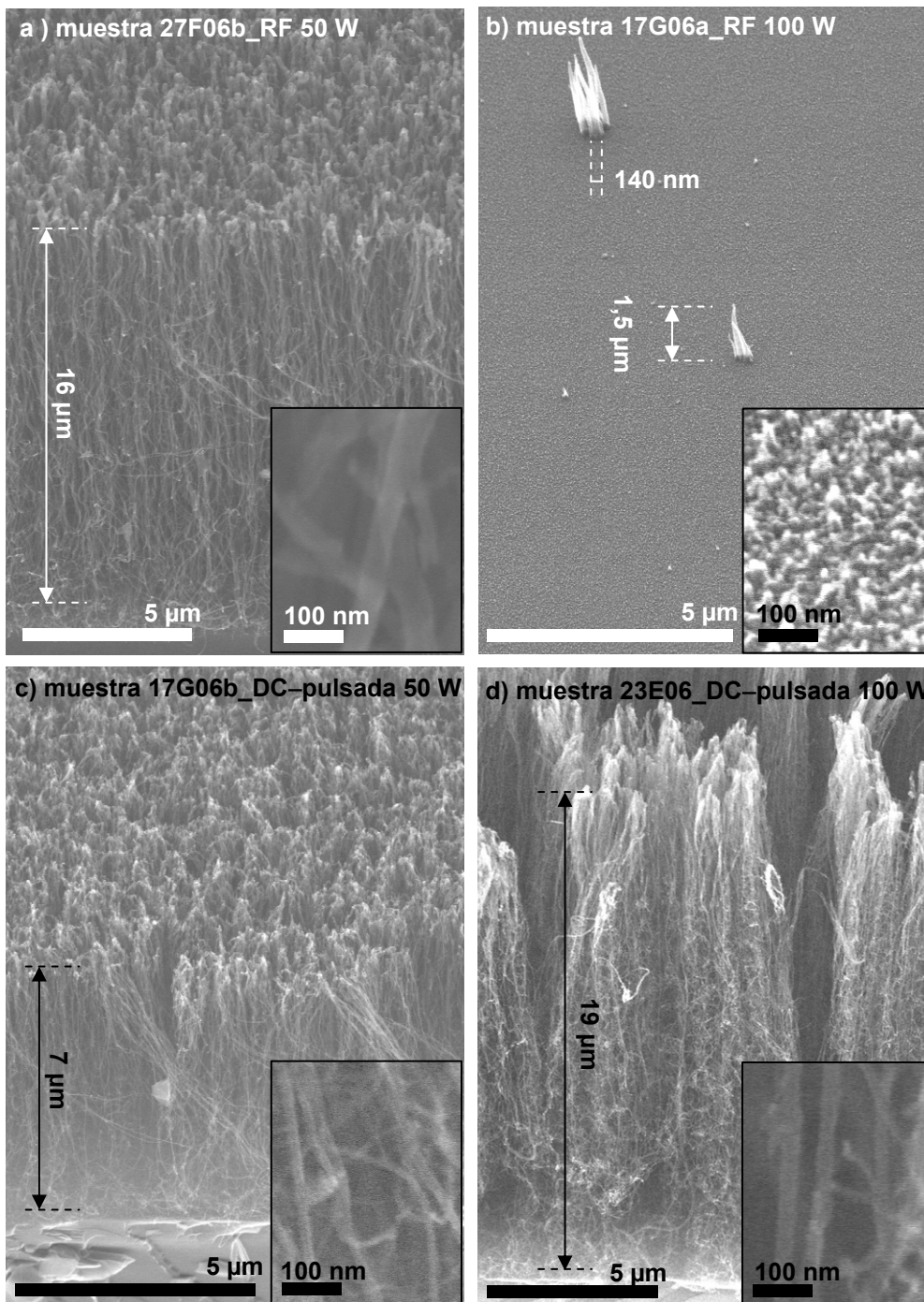


Figura 4.4-2. Micrografías obtenidas mediante SEM de CNTs producidos bajo diferentes condiciones de plasma: 50W – RF (a); 100 W – RF (b); 50 W – DC-pulsada (c); 100 W – DC-pulsada (d). La longitud de los CNTs fue estimada tomando en cuenta el ángulo de inclinación de las muestras (45°) cuando fueron tomadas las imágenes.

En conclusión, se ha comprobado que bajo las mismas condiciones de potencia disipada en el plasma, la fuente de RF da lugar a CNTs de mayor longitud que la fuente de DC-pulsada. Las diferencias radican en la razón entre especies precursoras del crecimiento y especies responsables de la erosión iónica, mayor para los plasmas de RF. Sin embargo, la fuente de DC-pulsada ofrece diversas ventajas sobre la fuente de RF, tales como una mayor versatilidad en el control de sus parámetros (control independiente del voltaje y la potencia, frecuencia de pulso y ciclo útil) o la ausencia de un circuito de adaptación de impedancias. Esto hace que sean necesarias más pruebas de cara a explotar todas las posibilidades de esta fuente que, por su diseño, posee cualidades más aptas que las fuentes RF para su implementación en sistemas de depósito en áreas grandes.

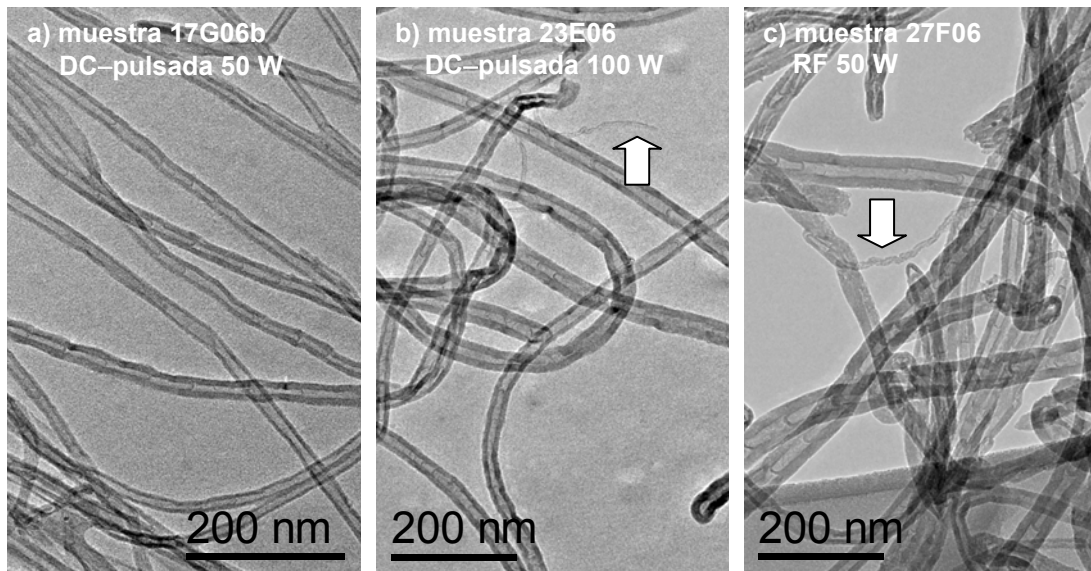


Figura 4.4-3. Imágenes obtenidas mediante TEM de las muestras 17G06b (a), 23E06 (b) y 27F06 (c). No se pudieron obtener imágenes de la muestra 17G06a debido a la poca cantidad de CNTs depositados sobre el sustrato. Las flechas muestran CNTs de reducido diámetro ( $\sim 10$  nm).

## 4.5 Influencia de la temperatura

La temperatura de trabajo para el depósito de CNTs no es un parámetro que se pueda variar de manera independiente, sino que viene condicionada por factores tales como el tipo de sustrato, la mezcla de gases o el metal catalizador. En nuestro caso, se ha utilizado  $C_2H_2$  como la fuente de átomos de C, que es el gas más utilizado para la síntesis de MWCNTs a baja temperatura ( $< 700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Esto está relacionado con una alta probabilidad de adsorción sobre la partícula catalizadora [Medlin J. W. et al., 2003], lo que conlleva a un mayor ritmo de disociación catalítica con respecto a otros gases precursores, como por ejemplo el  $CH_4$ .

En un proceso de depósito de VACNTs mediante PECVD, la mezcla idónea entre el gas precursor ( $C_2H_2$ ) y el gas grabador iónico ( $NH_3$ ) varía en función de la temperatura. A temperaturas bajas ( $< 500\text{ }^\circ\text{C}$ ), la formación de estructuras con un bajo grado de grafitización o con una fracción amorfa elevada es energéticamente más favorable, por lo que es necesario aumentar la proporción  $NH_3:C_2H_2$  respecto a temperaturas de trabajo más altas. Por ejemplo, en la síntesis de VACNTs reportada en [Hofmann S. et al., 2003], se utiliza una proporción de  $\Phi_{NH_3}:\Phi_{C_2H_2} = 200:50$  (en sccm), en un rango de temperaturas de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que para el crecimiento de VACNTs a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  se utiliza una proporción óptima de  $\Phi_{NH_3}:\Phi_{C_2H_2} = 200:100$  (en sccm) [Chhowalla M. et al., 2001].

La utilización de un catalizador u otro también puede dar lugar a CNTs con morfologías distintas para una misma temperatura de trabajo. En el caso de la utilización de Fe y Ni sobre el mismo tipo de sustrato, bajo las mismas condiciones de depósito, dio lugar a dos estructuras diferentes (véase figura 4.1-3 en § 4.1.2). Las morfologías corresponden a los mecanismos de crecimiento del tipo III.2/3 y III.4 detallados en § 4.3.1, para Ni y Fe, respectivamente. Sin embargo, si la temperatura de depósito hubiese sido menor, el mecanismo de crecimiento hubiera sido el mismo (tipo III.2/3) para ambos catalizadores. De aquí se deduce que cada sistema experimental tiene sus propias particularidades, por lo que cualquier extrapolación de resultados no puede ser realizada de forma directa cuando cambiamos de sustrato, catalizador o mezcla de gases. En nuestro caso estudiamos la dependencia con la temperatura de depósito de CNTs, utilizando Fe como catalizador (espesor inicial de 5 nm), y c-Si (100) como sustrato,

con una capa de óxido nativo. En la figura 4.5-1 se exponen las diferentes muestras sintetizadas en el rango de temperaturas de 600 °C a 750 °C.

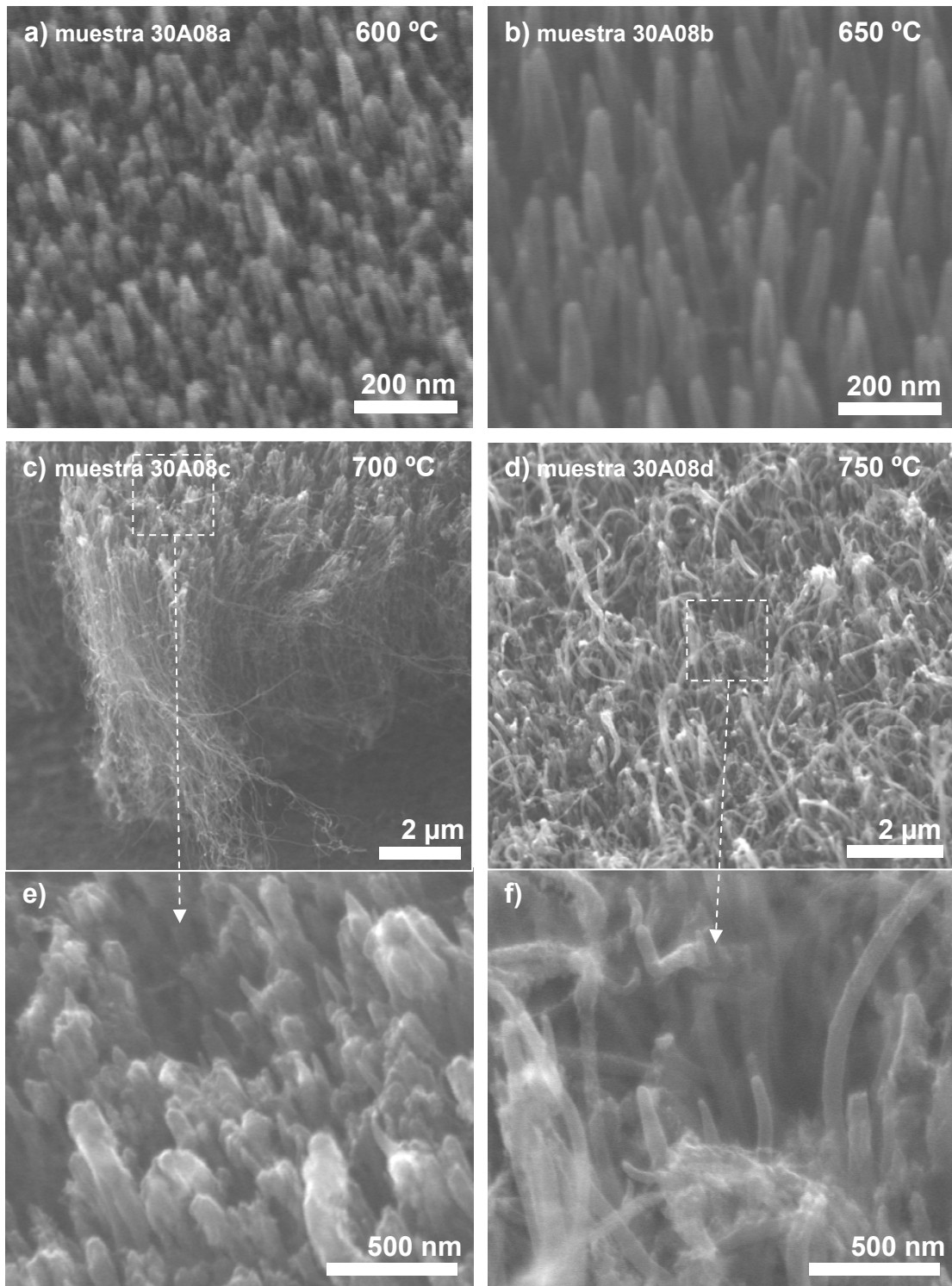


Figura 4.5-1. Micrografías obtenidas mediante SEM de CNTs crecidos a 600 °C (a), 650 °C (b), 700 °C (c y e) y 750 °C (d y f).

Las muestras crecidas a 600 °C y 650 °C (figuras 4.5-1.a y 4.5-1.b, respectivamente), exhiben VACNTs, con una mayor longitud para la muestra sintetizada a mayor temperatura. Para  $T = 600$  °C el diámetro de los VACNTs oscila entre 15 y 20 nm, y su altura entre 100 y 150 nm. A  $T = 650$  °C, el diámetro se encuentra un rango de 25 – 30 nm y la altura oscila entre 350 y 400 nm.

Hasta aquí, el efecto de incrementar la temperatura se traduce en un ritmo de depósito mayor, que conduce a VACNTs más gruesos y largos. En ambos casos el tipo de crecimiento es desde la punta (tipo III.2/3 detallado en § 4.3.1). A 700 °C (figura 4.5-1.c), se produce una transición. Tal como se explica en § 4.3.1, un aumento en la temperatura provoca un cambio en el mecanismo de crecimiento, del tipo III.2/3 al tipo III.4, consistente en un crecimiento simultáneo desde la base y desde la punta, ya que la partícula catalizadora inicial se fragmenta dejando una porción activa en cada extremo del tubo. Este fenómeno da lugar a un CNT largo y ondulado ( $\sim 5$   $\mu\text{m}$ ) crecido desde la base con un VACNT corto ( $< 500$  nm) crecido desde la punta y localizado en la parte superior del primero (figura 4.5-1.e). Con  $T = 750$  °C (figura 4.5-1.d), se observa una morfología parecida al caso de  $T = 700$  °C, que es fruto del mismo tipo de crecimiento pero más desordenada. El alineamiento parcial observado en la parte crecida desde la base se pierde considerablemente, dejando paso a una maraña de CNTs rizados, en los que sigue apareciendo un VACNT en los extremos superiores (figura 4.5-1.f). Esta pérdida de alineamiento se asocia con una reducción en la densidad de núcleos catalíticamente activos. Es razonable asumir que a una temperatura más alta, habrá más nanoislas desactivadas por un efecto de interdifusión con el sustrato, por lo que la distancia entre CNTs aumentará. Ya que el alineamiento parcial de los CNTs crecidos mediante CVD térmico se debe a un efecto de cercanía entre las fibras (fuerzas de Van der Waals, ver § 2.3.3.6), si aumenta la distancia entre estas, se eliminarán las fuerzas que inducen su crecimiento verticalmente alineado.

Bajo condiciones diferentes, también se estudió la influencia de la temperatura en el crecimiento de CNTs mediante CVD térmico utilizando Co como catalizador. En la figura 4.5-2 se exponen las imágenes de SEM de dos muestras crecidas a 650 °C y a 800 °C (figuras 4.5-2.a y 4.5-2.b, respectivamente). Se observa que la muestra crecida a menor temperatura consiste en CNTs rizados (ver imagen TEM en el recuadro), mientras que para una temperatura más elevada se obtiene una distribución de

partículas. Las imágenes obtenidas mediante TEM (figura 4.5-3) revelaron que las partículas consisten en un núcleo de  $\text{Co}_2\text{Si}$  (ver patrón SAED en el recuadro de la figura 4.5-3.a) recubierto de carbono grafitico (el interespaciado del material que envuelve la partícula es de 0,34 nm). Esto indica que a 800 °C, la difusión del Si en el Co es suficientemente elevada como para que todo el material catalizador pase de su estado metálico puro a formar parte de un siliciuro.

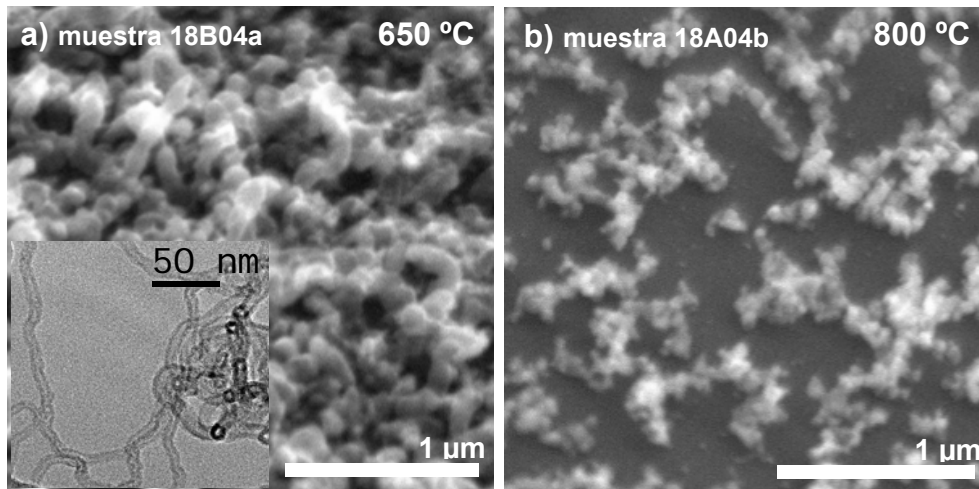


Figura 4.5-2. Micrografías SEM de CNTs crecidos a 650 °C (a) y nanopartículas encapsuladas en carbono grafitico sintetizadas a 800 °C (b). En ambas muestras se depositó previamente una lámina delgada de Co (4 nm) como material catalizador.

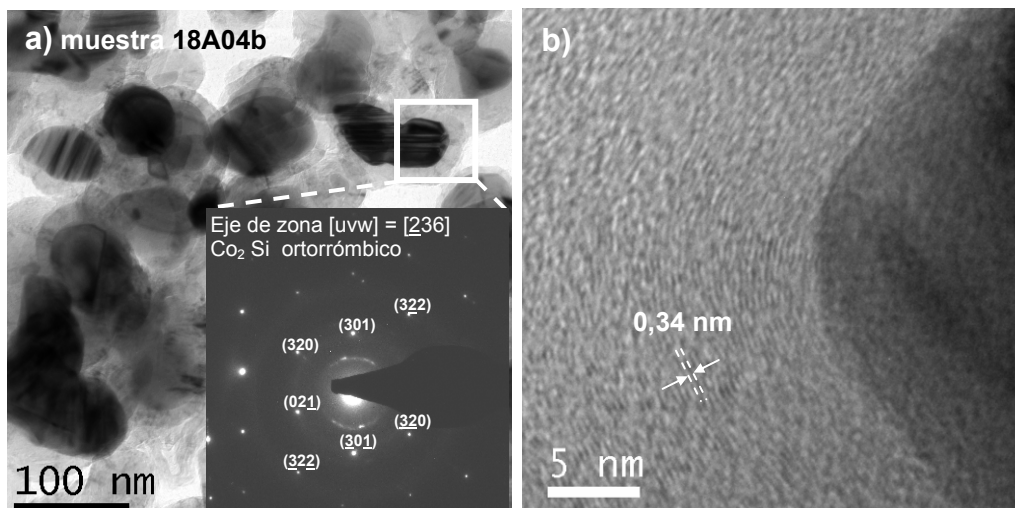


Figura 4.5-3. Imagen TEM en campo claro de las nanopartículas obtenidas a 800 °C. La SAED realizada sobre una de ellas coincide con la estructura cristalina del  $\text{Co}_2\text{Si}$  ortorrómbico (a). En la imagen de HRTEM se aprecian las sucesivas capas de carbono que cubren una nanopartícula de  $\text{Co}_2\text{Si}$ . La distancia interplanar es de 0,34 nm, que coincide con la del grafito (b).



Por su similitud con las condiciones de depósito empleadas, se escogió el trabajo presentado por Hofmann y colaboradores [Hofmann S. et al., 2003] para comparar los resultados obtenidos en nuestro sistema experimental. No obstante, de las muestras utilizadas en este trabajo para estudiar la influencia de la temperatura, solamente son válidas para su comparación la 30A08a y la 30A08b ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente). Como se comentó anteriormente, estas dos muestras presentan un mecanismo de crecimiento desde la punta, al igual que aquellas obtenidas por Ducati y Hofmann [Ducati C. et al., 2002; Hofmann S. et al., 2003]. Por lo tanto, las muestras 30A08c y 30A08d no pueden ser consideradas para su comparación. En la figura 4.5-4 se expone el gráfico ya expuesto en § 2.3.3.6, en el que se han incluido los puntos correspondientes a las muestras 30A08a y 30A08b. A pesar de tratarse solamente de dos puntos, se ha estimado la energía de activación para el crecimiento de CNTs en nuestro sistema experimental mediante PECVD. Para ello, se ha considerado, al igual que en los trabajos referenciados, un ajuste de Arrhenius para el ritmo de depósito en función de la temperatura,  $R(T)$ :

$$R(T) = R_0 \exp(-E_A/k_B T) \quad (4.5.a)$$

Donde  $E_A$  es la energía de activación,  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $R_0$  es el factor preexponencial correspondiente a  $R(T \rightarrow \infty)$ . El ritmo de depósito de cada muestra se extrajo a partir de dividir la longitud media de los CNTs entre el tiempo de depósito. El valor obtenido de  $E_A$  fue de  $\sim 1,25$  eV, que es significativamente similar al encontrado para las muestras obtenidas por Ducati mediante CVD térmico. La diferencia entre el ritmo de depósito se asocia principalmente a la utilización de una presión menor en nuestro caso (100 Pa frente a 532 Pa).

Cabe destacar que el catalizador utilizado por Ducati y Hofmann es Ni, mientras que en nuestro caso se utilizó Fe. Sin embargo, en un trabajo más reciente de Hofmann [Hofmann S. et al., 2005b] se presentan los valores de  $E_A$  hallados para el crecimiento de CNTs mediante PECVD, utilizando Fe, Ni y Co como catalizadores. En los tres casos, el valor de  $E_A$  rondaba los 0,3 eV, lo cual queda lejos del valor obtenido en este trabajo. Por otro lado, Pal y colaboradores obtuvieron un valor de  $E_A = 1,41$  eV para el crecimiento de MWCNTs mediante CVD por inyección de ferroceno, utilizando xileno como material precursor [Pal S. K. et al., 2008].

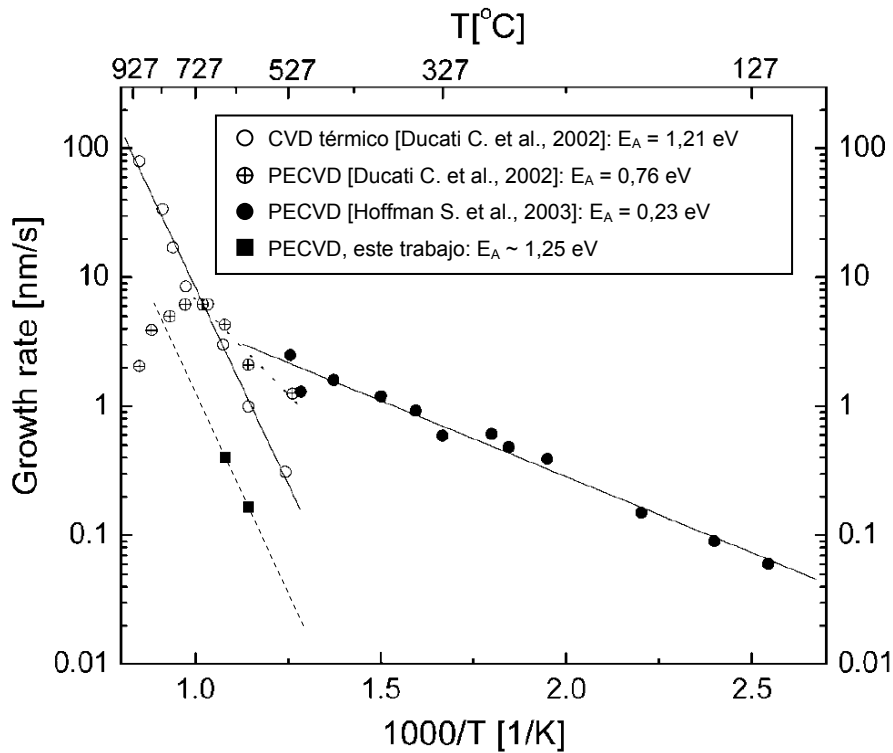


Figura 4.5-4. Ritmos de depósito en función de la temperatura, extraído de [Hofmann S. et al., 2003]. Por comparación, se han incluido los puntos correspondientes a las muestras 30A08a y 30A08b, obtenidas mediante PECVD en este trabajo.

Si bien el plasma utilizado en nuestro sistema experimental produce CNTs con un grado satisfactorio de alineamiento vertical, no se puede decir que contribuya a una reducción significativa en la energía de activación para el crecimiento de CNTs, en relación al CVD térmico, y en comparación con otros trabajos.

## 4.6 Termoestabilidad de los CNTs

La elevada corriente que es capaz de pasar a través de un CNT es una de las propiedades que han despertado más interés en el ámbito de las aplicaciones de alta potencia, tal como se destacó en § 2.2.1. No obstante, las condiciones en las que se desarrollan dichas aplicaciones comprenden atmósferas inertes o de alto vacío. En la práctica, el calentamiento de los CNTs causado por efecto Joule en presencia de oxígeno debe ser tenido en cuenta en dispositivos no concebidos para ser encapsulados en atmósferas controladas.

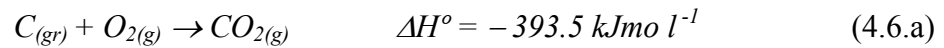
En este trabajo, se ha empleado la técnica DSC (§ 3.2.7) para observar la termoestabilidad, en atmósfera de oxígeno, de los CNTs producidos en este trabajo. En particular, se ha realizado un estudio comparativo de DSC de dos muestras producidas por PECVD y CVD.

### 4.6.1 Estudio de los procesos de oxidación de CNTs mediante DSC

Las muestras 05B04 y 18B05 (figuras 4.6-1.a y 4.6-1.b, respectivamente) fueron calentadas a un ritmo de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en una atmósfera de oxígeno puro, fluyendo a  $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Por encima de los  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observan los principales procesos en ambos tipos de muestras, que corresponden principalmente a la oxidación de CNTs.

En el caso de los CNTs producidos por CVD, se pueden distinguir dos procesos principales parcialmente superpuestos, uno comenzando a  $\sim 390\text{ }^{\circ}\text{C}$  y otro a  $\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Además, se distinguen dos picos anteriores con inicio alrededor de  $\sim 310\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figura 4.6-1.c). El segundo pico estaría en concordancia con la temperatura de oxidación observada para el carbono amorfo ( $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en muestras de SWCNTs sintetizados mediante descarga en arco [Gajewski S. et al., 2003]. En la muestra obtenida mediante PECVD (figura 4.6-1.d), sólo se identifica claramente el proceso empezando a  $\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y de manera muy tenue un proceso menor empezado a  $\sim 310\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En la figura 4.6-2 se puede apreciar el área seleccionada para calcular la entalpía de los procesos de oxidación llevados a cabo en cada muestra. El fondo viene determinado por el programa de tratamiento de datos del equipo de caracterización. Asumiendo que la

mayoría del material oxidado es carbono, y que el producto final es dióxido de carbono, podemos establecer una comparación entre la entalpía molar del dióxido de carbono obtenido a partir de la oxidación del grafito según la reacción:



y la obtenida según la reacción análoga:



Para ello, es necesario pesar la muestra antes y después del experimento con una microbalanza, para hallar la masa de CNTs que reaccionan. De este modo podemos calcular la masa de  $CO_2$  producida, asumiendo la expresión (4.6.b) como válida.

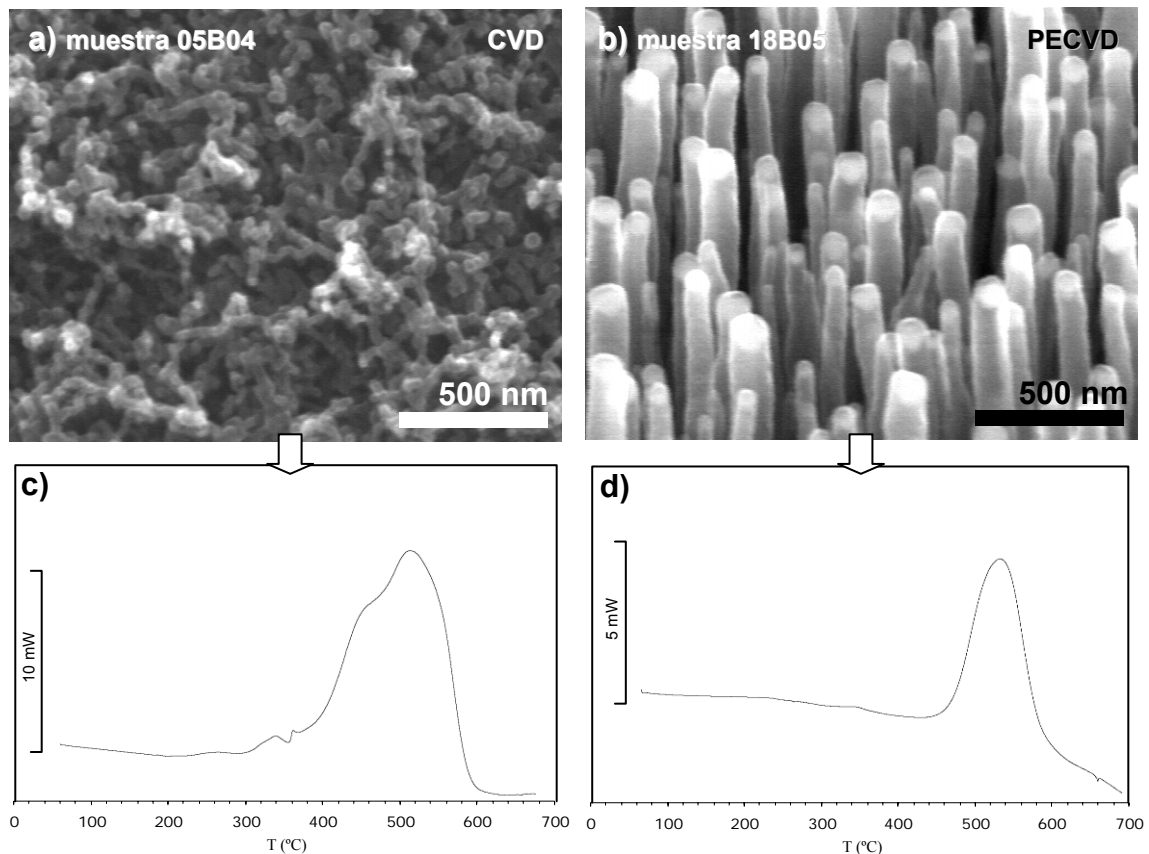


Figura 4.6-1. Micrografías SEM de dos muestras de CNTs, producidas por PECVD (a) y CVD (b), y los respectivos gráficos de procesos de DSC llevados a cabo (c) y (d). En el eje de ordenadas se muestra la escala en unidades de flujo de calor intercambiado con la muestra de referencia, con un origen no definido debido al error instrumental.

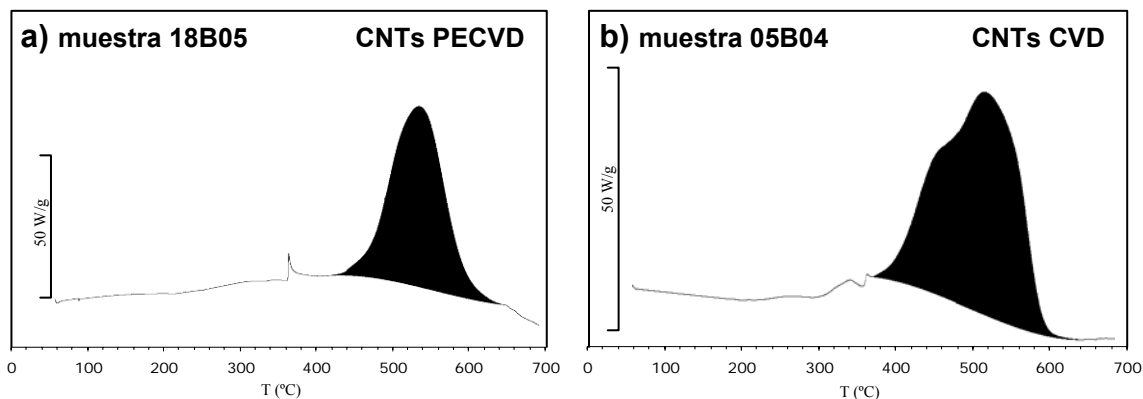


Figura 4.6-2. El área integrada se corresponde con la entalpía del proceso. En el caso de los CNTs sintetizados por PECVD (izquierda), el pequeño pico alrededor de los 360 °C es un artefacto debido probablemente a un movimiento de la muestra durante el experimento.

En la tabla 4.6-1 se hallan relacionados los valores de la entalpía de la reacción obtenidos para cada muestra. Si bien se trata de un valor medio, es razonable deducir que el material oxidado en ambos casos es el mismo, debido a la similitud entre los valores encontrados para la entalpía molar. No obstante, estos valores difieren en gran medida de la entalpía de formación de CO<sub>2</sub> a partir de la oxidación de grafito según la reacción (4.6.a).

Muestra	Entalpía (mJ)	Masa CNTs oxidados (mg)	Masa O <sub>2</sub> que reacciona (mg) C+O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>	Masa CO <sub>2</sub> (mg)	Entalpía normalizada (kJ/g <sub>CO2</sub> )	Entalpía normalizada (kJ/mol <sub>CO2</sub> )
CNTs CVD	- 4460,54	0,284	0,649	0,933	- 4,78	- 219,22
CNTs PECVD	- 1603,84	0,101	0,231	0,332	- 4,83	- 222,22

Tabla 4.6-1. Valores medios de entalpía para las muestras de CNTs oxidados.

La diferencia entre los valores de entalpía de formación de CO<sub>2</sub> se asocia con la alta reactividad que presentan los átomos de carbono en los CNTs en relación al grafito. Como se comentó en § 2.3.3.1, la ordenación de los átomos de carbono dentro de nanoestructuras como fullerenos y CNTs introduce un exceso de energía por átomo de carbono con respecto al grafito. Por lo tanto, la oxidación en un CNT se produce de forma preferencial en aquellos átomos de carbono donde el exceso de energía es mayor. Las primeras evidencias de esta oxidación preferencial fueron publicadas por Tsang y co-autores [Tsang S. C. et al., 1993]. En este trabajo se observó una oxidación preferencial en los extremos de los CNTs formados por capuchones fullerénicos. Este

hecho resulta lógico, puesto que precisamente en los extremos es dónde se halla un número de pentágonos más elevado. Posteriormente, Yao y co-autores hicieron extensivo este argumento a todos los enlaces de carbono donde existe una tensión extra dentro de un CNT. Así pues, la reactividad de los átomos de carbono es mayor cuando forman parte de un defecto (pentágono o heptágono), cuando el diámetro del CNT es reducido (efecto de curvatura) o si existe algún enlace libre (*dangling bond*). Precisamente, dada la estructura tipo bambú de los CNTs estudiados, es probable que el principal foco de oxidación sean los enlaces libres presentes en los extremos de los planos grafiticos expuestos al O<sub>2</sub>.

#### 4.6.2 Caracterización del material oxidado mediante TEM

Para observar el efecto causado por la oxidación en la estructura en función de la temperatura, se realizaron observaciones mediante TEM en diferentes puntos de los correspondientes gráficos DSC. Para ello, se prepararon varias secciones de la misma muestra de CNTs y se sometieron a diferentes procesos de oxidación, cada uno con una temperatura final igual a la deseada para su observación. En el caso de los CNTs obtenidos por PECVD (figura 4.6-3.a), no se observan cambios visibles mediante TEM en la muestra calentada hasta 350 °C (figura 4.6-3.b). Esto implica que la capa de carbono que envuelve la partícula catalizadora todavía no ha sido oxidada y retirada, y en consecuencia el Ni permanece protegido a esta temperatura. En cambio, cuando se prolonga el calentamiento hasta los 450 °C (el principal proceso de oxidación ya ha comenzado, según el gráfico DSC), la capa protectora de carbono desaparece. La oxidación de la partícula de Ni provoca entonces un aumento de su volumen debido a la incorporación de átomos de oxígeno [Lim H. et al., 2002], tal como se observa en la figura 4.6-3.c. Por lo tanto, se puede descartar la oxidación de la partícula catalizadora como la responsable del proceso observado a ~ 310 °C. Paralelamente, según [Yao N. et al., 1998], todo parece indicar que la oxidación de los VACNTs produce un adelgazamiento progresivo de sus capas de carbono, tal como se aprecia en la micrografía TEM de la figura 4.6-3.c. Después de calentar a 620 °C, no se observa ya ningún VACNT, sólo los restos de las partículas catalizadoras, presumiblemente oxidadas en su totalidad (figura 4.6-3.d). En el caso de los CNTs obtenidos por CVD

(figura 4.6-4), se llevaron a cabo procesos de oxidación hasta temperaturas de 355 °C, 370 °C, 480 °C y 620 °C. No obstante, esta vez las imágenes obtenidas mediante TEM no aportaron una información relevante en comparación con los VACNTs sintetizados por PECVD. Esto se debió a la morfología de las muestras, en que el desorden y la aglomeración del material observado impidieron una distinción clara entre los diferentes procesos de oxidación. Solamente en la muestra calentada hasta 620 °C (figura 4.6-4.b) se observaron cambios bien diferenciados aunque todo el material carbonáceo estaba ya oxidado, análogamente al caso de los VACNTs obtenidos mediante PECVD.

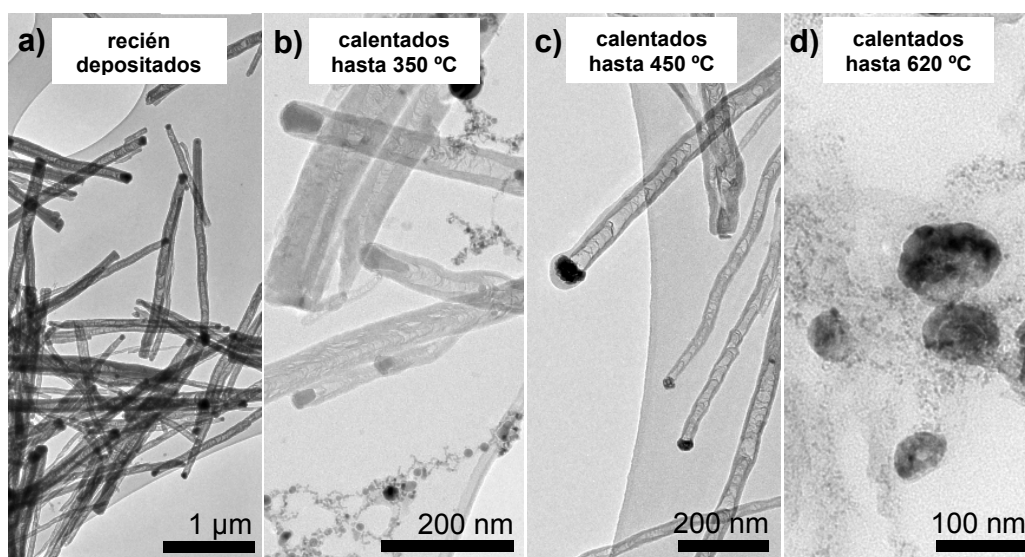


Figura 4.6-3. VACNTs obtenidos mediante PECVD (muestra 18B05) observados por TEM: recién depositados (a); calentados hasta 350 °C (b); calentados hasta 450 °C (c); y CNTs calentados hasta 620 °C (d).

En conclusión, los procesos de oxidación iniciados a  $\sim 420$  °C corresponden a los CNTs. Por comparación, los resultados de análisis por termogravimetría (TGA<sup>51</sup>) obtenidos por Bom y co-autores mostraron una temperatura de entre 450 °C y 500 °C para el inicio de la oxidación de sus MWCNTs [Bom D. et al., 2002]. Asimismo, mostraron que los MWCNTs –sintetizados mediante CVD de inyección de ferroceno– se oxidaban a una temperatura más elevada tras un tratamiento de tratamiento térmico en vacío a alta temperatura (1600 – 800 °C). El tratamiento térmico parece pues inducir la “reparación” de defectos en la estructura de los MWCNTs, al proporcionar un grado

<sup>51</sup> Del inglés: *Thermogravimetric Analysis*.

más elevado de grafitización de los tubos y, en consecuencia, una resistencia mayor a la oxidación. De aquí que los CNTs utilizados para nuestro estudio deben poseer un nivel de grafitización similar entre ellas, e inferior al de los CNTs referidos en [Bom D. et al., 2002].

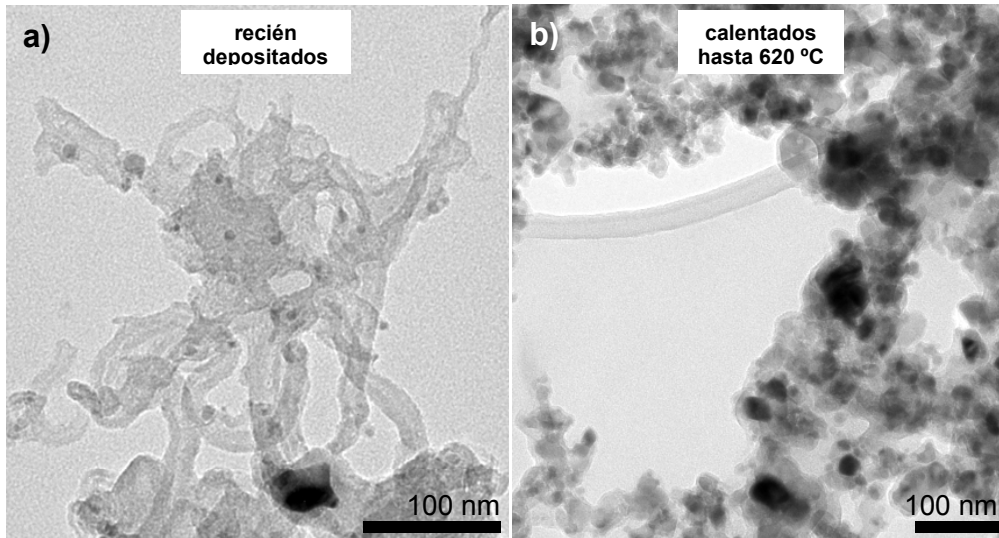


Figura 4.6-4. Imágenes obtenidas por TEM de CNTs sintetizados mediante CVD térmico (muestra 05B04): recién depositados (a) y calentados hasta 620 °C (b).

En cuanto a las muestras obtenidas mediante CVD, sólo se puede especular en lo que concierne al proceso principal de oxidación acontecido a  $\sim 390$  °C, que no tiene lugar en los VACNTs obtenidos mediante PECVD. Por una parte, el proceso acontecido a más alta temperatura ( $\sim 420$  °C) se asocia a la oxidación progresiva de las paredes de los CNTs de ambas muestras, mientras que el proceso menor observado en la muestra obtenida por CVD se asocia a la oxidación de carbono amorfo. Entonces, el proceso de oxidación intermedio en cuestión debe estar asociado con estructuras donde los átomos de carbono presentan una reactividad menor que en el carbono amorfo, y mayor que en el caso de los CNTs. Por un lado, podría tratarse de “nanocápsulas” de carbono grafitico conteniendo material catalizador (“onion-like” carbon), ya que en la imagen obtenida mediante TEM se intuye la existencia de dichas estructuras (figura 4.6-4.b). Alternativamente, dado que los CNTs rizados contienen un número elevado de pentágonos y heptágonos en su estructura tubular, podría ocurrir que en primer lugar se produjera una oxidación diferenciada de estos defectos y que, a una temperatura más alta, le siguiera la oxidación del resto del CNT. No obstante, es necesario realizar más



pruebas para clarificar este punto. Por ejemplo, un ritmo de calentamiento de las muestras más lento podría ayudar a separar completamente los diferentes procesos. A su vez, una mayor cantidad de muestra proporcionaría una medida precisa de las entalpías de cada uno de los procesos en cuestión por separado.

## 4.7 Crecimiento de CNTs mediante CVD de inyección de ferroceno

En este apartado se estudia en detalle la estructura de los CNTs crecidos sobre el sustrato de TiN/Cu mediante CVD de inyección de ferroceno. (muestra 05H05TiN, 4.1.3). Los resultados se han comparado con los CNTs obtenidos sobre sustratos de cuarzo –que normalmente se utiliza como sustrato de control– bajo las mismas condiciones de depósito. El cuarzo es el material del tubo del horno donde se lleva a cabo el depósito, así que, como es de esperar, todo el interior queda recubierto de CNTs después de cada proceso. A pesar del inconveniente que esto supone en cuanto a la limpieza y/o seguridad del operador (debido a la posible inhalación de polvo nanométrico), es interesante observar la extensión y distribución del depósito de CNTs en las paredes del tubo, ya que esto da una idea de la homogeneidad de la temperatura en el sistema durante el proceso. Los CNTs obtenidos sobre TiN/Cu presentan un alineamiento parcial perpendicular al sustrato, debido a efectos de proximidad y densificación. La longitud estimada es de entre 20 y 30  $\mu\text{m}$  (figura 4.7-1.a). En contraste, la longitud de los CNTs sintetizados sobre cuarzo es de aproximadamente unos 200  $\mu\text{m}$  (figura 4.7-1.b). A grandes aumentos, se puede apreciar una elevada dispersión en el diámetro, aparte de un aspecto desordenado tanto más pronunciado en los CNTs crecidos sobre Cu. En cuanto al alineamiento de estas nanoestructuras, se observa que éste es mayor para los CNTs de mayor diámetro ( $> 100 \text{ nm}$ ) en ambas muestras, ya que los delgados ( $< 50 \text{ nm}$ ) parecen crecer con un alineamiento guiado por los más gruesos.

Las observaciones realizadas mediante TEM permitieron apreciar las estructuras sintetizadas en detalle. En las figuras 4.7-2 y 4.7-3 se exponen imágenes de CNTs crecidos sobre cuarzo y Cu + TiN, respectivamente. Ambas muestras presentan una estructura de tipo “bambú”. En el caso de los CNTs/cuarzo, se observa una gran cantidad de material catalizador en el interior de los tubos, en forma de partículas alargadas (figura 4.7-2.a). En la imagen de alta resolución (figura 4.7-2.b) se observan los planos gráficos que forman el tubo. También se aprecian dobleces importantes asociadas a defectos estructurales de los planos cristalinos que distorsionan la forma tubular.

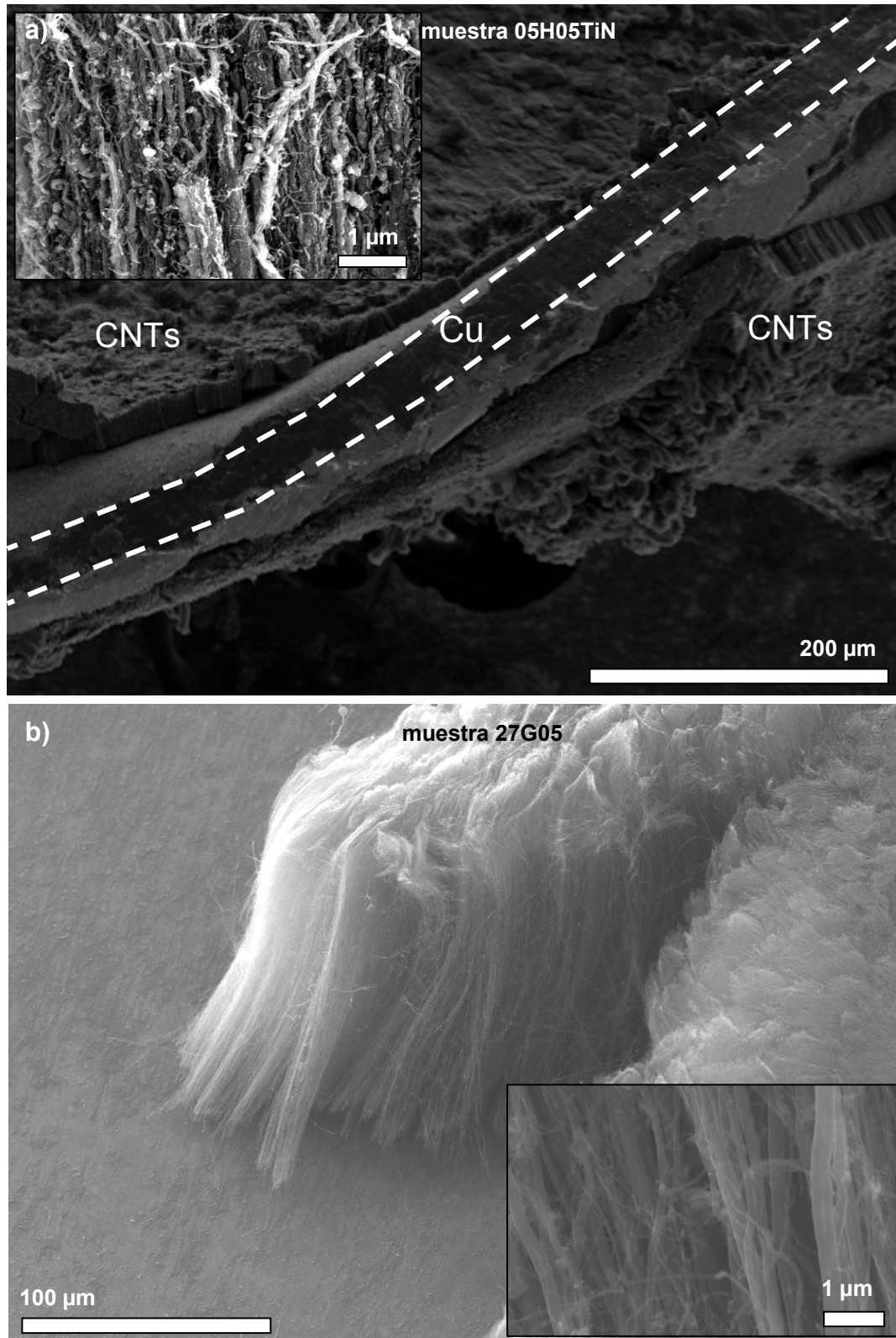


Figura 4.7-1. Fotos de SEM de CNTs crecidos sobre TiN/Cu (a) y sobre cuarzo (b) (muestras 05H05TiN y 27G05, respectivamente). Los recuadros en cada imagen muestran la morfología de los CNTs en detalle.

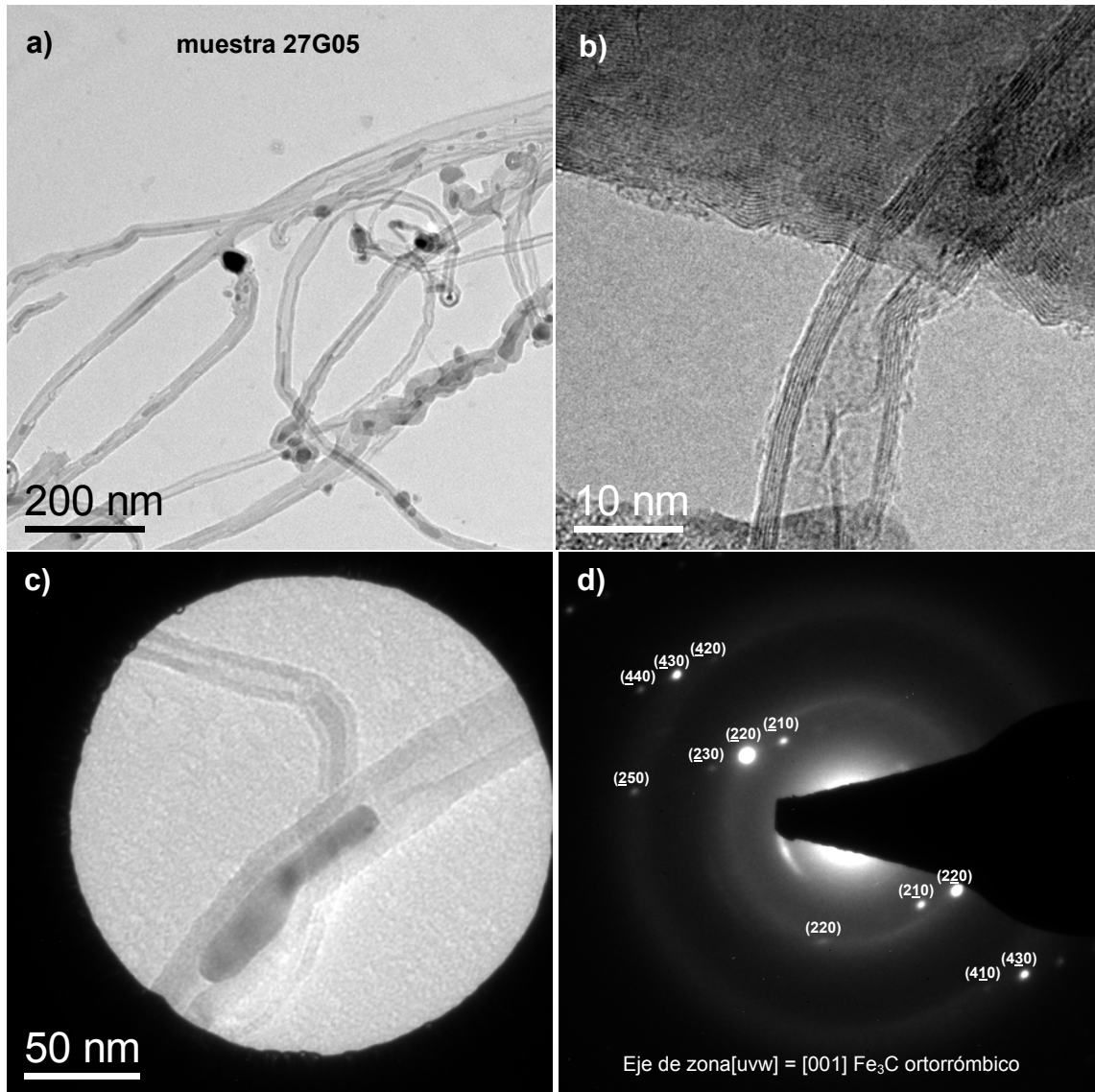


Figura 4.7-2. Imágenes obtenidas mediante TEM de los CNTs sintetizados sobre cuarzo: imagen en campo claro de los CNTs (a), HRTEM de un CNT de pocas paredes (b), campo claro en área seleccionada de una partícula de material catalizador encapsulada en el cuerpo de un CNT (c) y su correspondiente patrón SAED (d), el cual coincide con el patrón de difracción de una partícula de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , con eje de zona  $[uvw] = [001]$ .

Se observa también una pequeña porción de partículas envueltas en una “cáscara” de carbono, pero su estudio no se ha considerado en este trabajo. En el caso de los CNTs/TiN/Cu (figura 4.7-3.a), se aprecia una clara diferencia en cuanto a la perfección estructural, siendo menor que para el caso de CNTs/cuarzo. El cuerpo de los CNTs crecidos sobre Cu+TiN presenta, al igual que en el caso de los CNTs/cuarzo, una gran

cantidad de material catalizador en su interior y en los extremos, aunque en una forma más próxima a partículas esféricas.

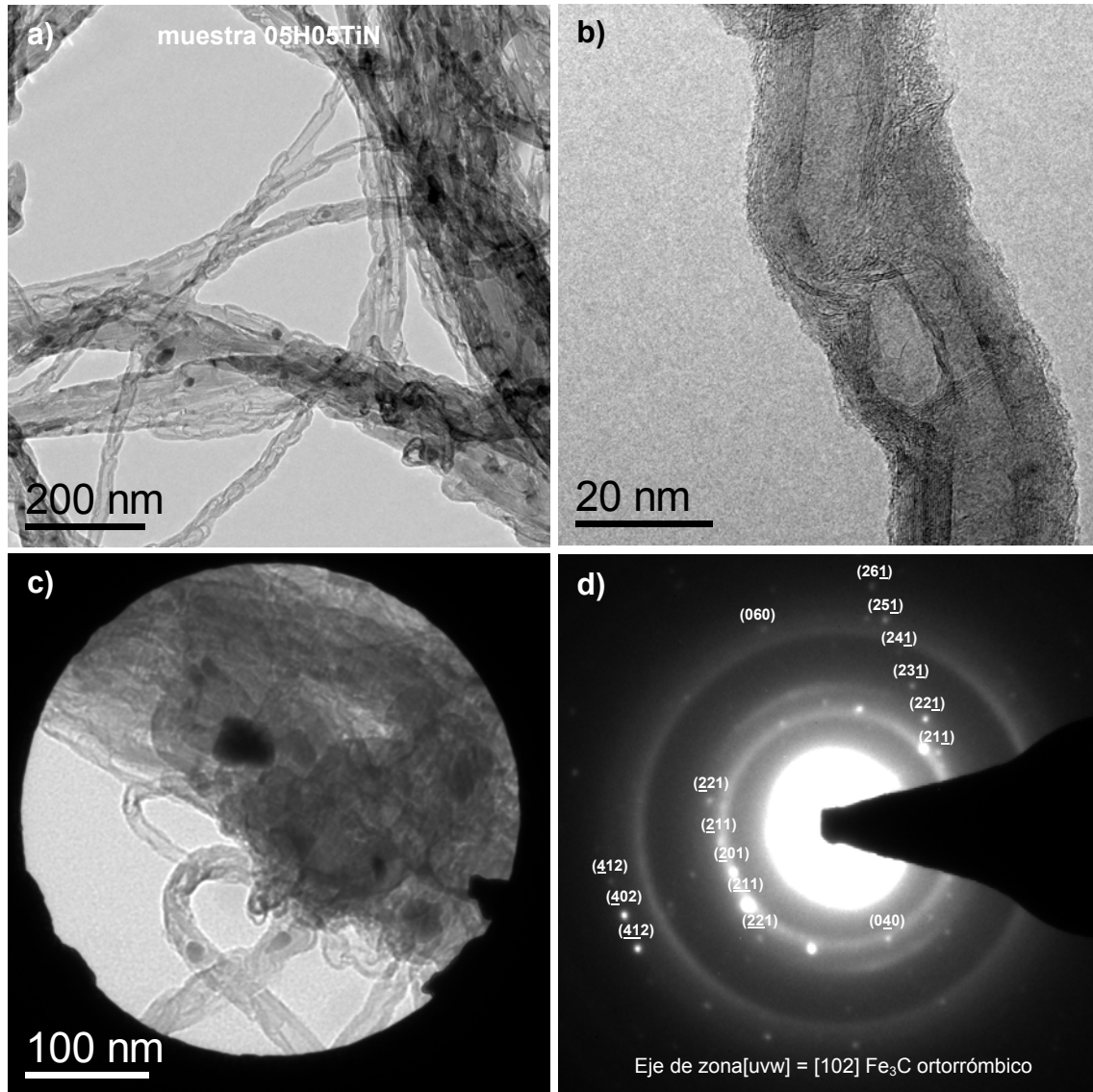


Figura 4.7-3. CNTs/TiN/Cu: imagen en campo claro (TEM) de los CNTs (a); HRTEM de un CNT en la que se muestra en detalle la estructura tipo “bambú” (b); campo claro en área seleccionada de varias partículas de material catalizador encapsuladas en CNTs (c); SAED correspondiente, en el que se distingue el patrón de difracción de una partícula de Fe<sub>3</sub>C, con eje de zona [uvw] = [102].

El análisis realizado mediante espectroscopia Raman corroboró las diferencias observadas en cuanto al grado de perfección de los CNTs. Mientras que la relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de los CNTs/cuarzo adquirió un valor cercano a 0,4, los CNTs/TiN/Cu mostraron una I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> superior a 0,8 (figura 4.7-4). En estas muestras no se llegó a resolver pico alguno a

baja frecuencia ( $< 300 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a los RBMs característicos en SWCNTs (véase § 3.2.3.2), por lo que se puede concluir que hay una cantidad nula o casi nula de SWCNTs en nuestras muestras.

La difracción de electrones efectuada sobre partículas encapsuladas en CNTs de ambas muestras (figuras 4.7-2.d y 4.7-3.d), reveló en los dos casos una estructura cristalina correspondiente al  $\text{Fe}_3\text{C}$ , el cual es un material comúnmente hallado en CNTs crecidos mediante CVD, y que se asocia a la desactivación de la actividad catalizadora del Fe [Hernadi K. et al, 1996, Herreyre S. et al., 1997]. Sin embargo, el  $\text{Fe}_3\text{C}$  no es el único material encapsulado en el cuerpo de los CNTs, como se pudo comprobar en el análisis mediante rayos X efectuados en ambas muestras.

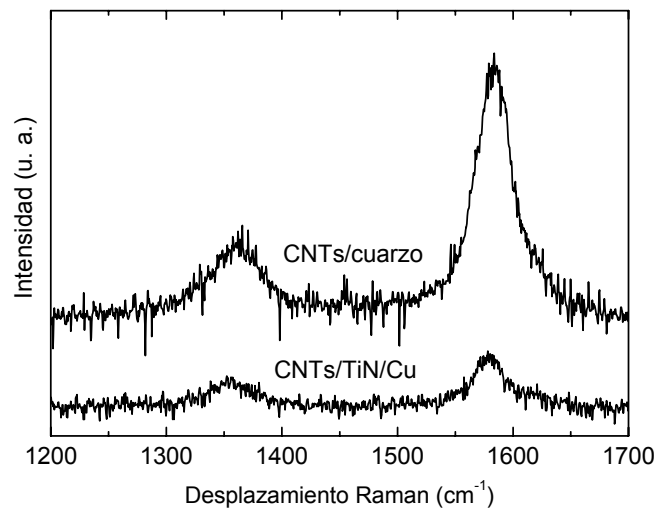


Figura 4.7-4. Espectro Raman de los CNTs crecidos sobre cuarzo y TiN/Cu. Ambos muestran claramente los picos correspondientes a las bandas D y G del carbono grafitico, situados en  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En el caso de los CNTs crecidos sobre cuarzo, se intuye también la banda D' ( $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ). Para el cálculo de su intensidad, se ajustaron los picos a funciones de Lorentz.

En la figura 4.7-5 se observan dos barridos en función del ángulo  $2\theta$  de la muestra obtenida sobre cuarzo (abajo) y sobre cobre (arriba). Dado que la cantidad de catalizador presente es abundante, los difractogramas muestran picos prominentes asociados al catalizador, además de los picos del carbono de los CNTs. Nótese que se ha omitido la región de bajos ángulos (sin relevancia en relación al material catalizador). La fase más claramente identificada es la de  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita). No obstante, es posible identificar otros picos correspondientes al hierro en sus fases  $\alpha\text{-Fe}$  y  $\gamma\text{-Fe}$ , en

concordancia con las observaciones de [Kim H. et al., 2003]. Es especialmente interesante que la fase  $\gamma$ -Fe aparece en la muestra crecida sobre cuarzo pero no en la obtenida sobre cobre. Por otra parte, el patrón de difracción coincidente correspondería a una austenita con un pequeño porcentaje de carbono (< 5 %), al cual se atribuiría la estabilidad de esta fase a temperatura ambiente.

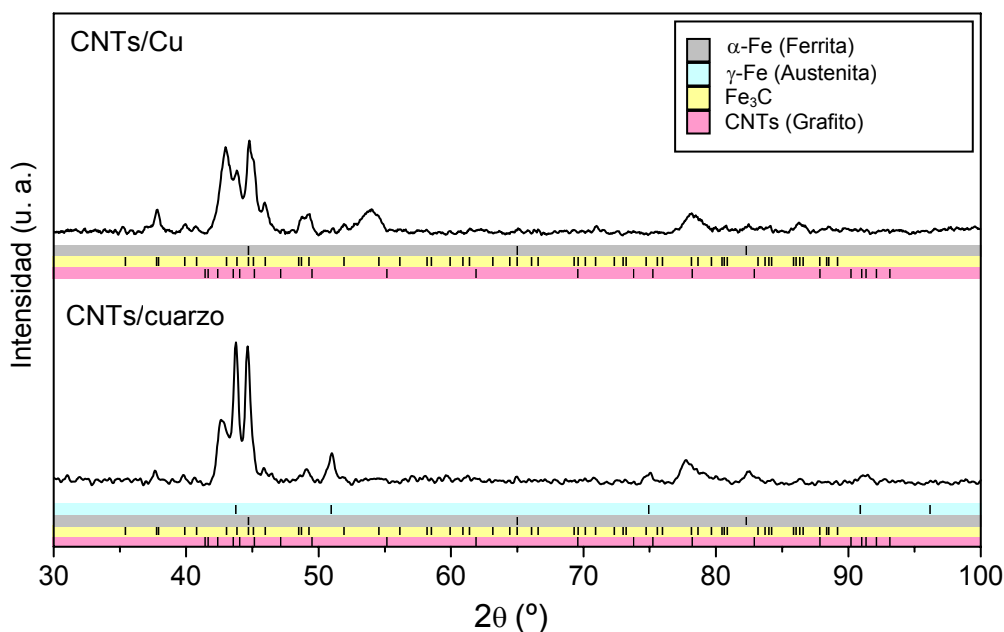


Figura 4.7-5. Difractogramas de rayos X de los CNTs crecidos sobre TiN/Cu (arriba), y de los CNTs crecidos sobre cuarzo (abajo). En el caso de los CNTs/TiN/Cu, el material estudiado fue separado del sustrato de TiN/Cu para evitar las reflexiones del Cu (mucho más intensas). Ambas muestras presentan fases correspondientes a  $Fe_3C$ ,  $\alpha$ -Fe y carbono (grafito). En el caso de los CNTs/cuarzo, además, se halló una fase estable de  $\gamma$ -Fe.

La gran cantidad de material catalizador encapsulado podría ser tomada como una evidencia de un proceso de crecimiento mediante el cual nuevos agregados de hierro van nucleando sobre los CNTs mientras estos crecen, lo que a su vez daría lugar a nuevos CNTs. Por esto resulta tentador pensar en que se trata de un crecimiento a ritmo constante en promedio, sólo limitado por el aporte de catalizador y gas precursor. Sin embargo, es probable que se trate simplemente de un proceso residual, si se tienen en cuenta los trabajos anteriores realizados en el mismo dispositivo experimental, en los que se obtuvieron variasevidencias de un crecimiento producido principalmente desde la base [Singh C. et al., 2002]. El mecanismo más plausible debe coincidir entonces con el caso 4 descrito en § 4.3.1., con la diferencia de que en este proceso existe un aporte

continuado de átomos de Fe a la base del CNT. De esta manera, a medida que la partícula catalizadora anclada en la base se fragmenta (quedando una parte en el interior del CNT en forma de nanohilo o nanopartícula), nuevos átomos de Fe son añadidos, manteniendo un tamaño suficiente para el crecimiento del CNT en todo momento. Así pues, es razonable atribuir las diferencias estructurales observadas entre los CNTs crecidos sobre TiN/Cu y sobre cuarzo al diferente tipo de sustrato. De hecho, ésta es la principal razón por la que se observaron diferencias en los sustratos de Cu con diferentes barreras de difusión. De todas maneras, serán necesarios más estudios para confirmarlo, ya que no queda claro en qué manera el depósito de TiN podría influir sobre la partícula catalizadora para generar una estructura tan marcadamente distinta de la obtenida sobre cuarzo.





---

## 5 APLICACIONES

---

### 5.1 CNTs en láseres de diodo de alta potencia (LDAPs)

En el transcurso de esta tesis, se ha trabajado paralelamente en la aplicación de los VACNTs en láseres de diodo de alta potencia (LDAPs). Esta aplicación se ha desarrollado en el marco de proyectos universidad-empresa, y su objetivo ha sido la mejora de las prestaciones de estos dispositivos.

#### 5.1.1 Características y problemática de los láseres montados en MONOCROM S.L.

Los LDAPs consisten en un conjunto de barras de diodos láser de AlGaAs o InGaAs pinzadas entre dos electrodos de cobre entre los cuales se establece la corriente que produce el efecto láser en las barras (figura 5.1-1). La potencia consumida por un conjunto de 49 barras dispuestas en paralelo ronda los 100 W. La eficiencia de conversión es cercana al 50 %, por lo que la potencia lumínica máxima de salida de un dispositivo láser como éste en modo continuo está alrededor de los 50 W. El resto de energía no convertida se disipa en forma de calor a través del área correspondiente al conjunto de barras láser, que es de unos  $5 \text{ mm}^2$ , lo cual se traduce en una densidad de flujo de calor de hasta  $1000 \text{ Wcm}^{-2}$ . Esto requiere un buen sistema de refrigeración, además de un buen contacto térmico y eléctrico distribuido homogéneamente entre los electrodos y las barras para mantener las prestaciones del láser.

Con respecto al contacto entre las barras de diodo y los electrodos, mientras que el resto de fabricantes mundiales de LDAPs utilizan la soldadura para optimizar la transmisión de corriente y la evacuación de calor con los diodos, MONOCROM S.L. utiliza un sistema innovador, en el que se sustituye la soldadura por el pinzamiento mecánico del sistema cátodo-barras-ánodo con uno o varios tornillos, como se muestra en la figura 5.1-2. Además, para asegurar un mejor contacto eléctrico y térmico, se mecaniza la superficie del cobre con una fresa de diamante (lapeado con diamante) con la que se

obtienen superficies especulares (rugosidad por debajo de 50 nm) con un alto grado de planitud (irregularidades superficiales inferiores a 1  $\mu\text{m}$ ). Las principales ventajas de este método frente a la soldadura son la mayor vida útil del láser y la calidad de su haz, puesto que la soldadura comporta una serie de problemas y limitaciones que son intrínsecos a este método. Concretamente, la soldadura de dos materiales con diferentes coeficientes de dilatación térmica induce tensiones dentro del *chip* láser, lo cual reduce las prestaciones mencionadas.

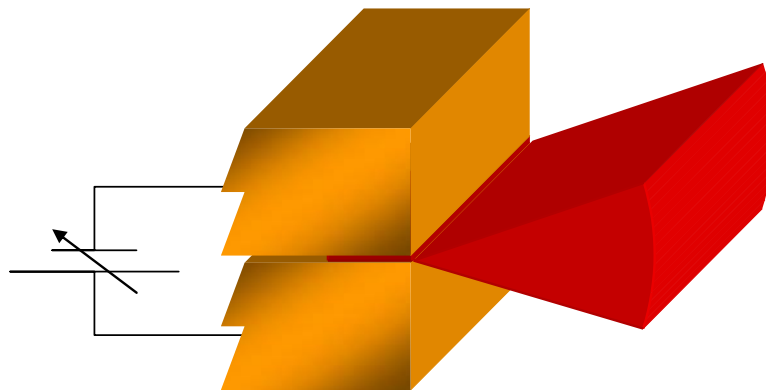


Figura 5.1-1. La corriente que pasa a través de los cristales semiconductores de AlGaAs o InGaAs induce el efecto láser en los mismos.

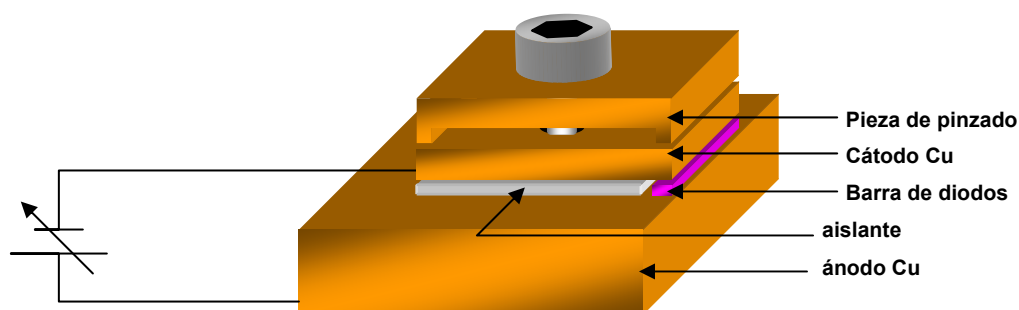


Figura 5.1-2. Esquema de un módulo láser de diodos fabricado en MONOCROM S.L.

A pesar de la mejora introducida por el sistema de pinzamiento con respecto a la soldadura, se propuso optimizar el diseño de este láser de cara a obtener una potencia de salida superior en modo continuo. Con este propósito, las tareas encomendadas al grupo FEMAN dentro del proyecto estuvieron destinadas a estudiar, por una parte, las causas que, con el actual diseño, dificultaban un salto cualitativo importante en el contacto térmico y eléctrico entre los electrodos y las barras láser; y de otra, los posibles

recubrimientos o tratamientos superficiales del área de contacto de los electrodos de cara a solucionar las limitaciones actuales.

### 5.1.2 Soluciones propuestas para la mejora de los LDAPs. Objetivos del proyecto

La causa a la que se atribuye las limitaciones en potencia y disipación de calor de los láseres es que el contacto entre cobre y las barras no es suficientemente homogéneo como para proporcionar el intercambio eléctrico y térmico deseado y, en consecuencia, un aumento de la potencia de salida. A pesar de la disponibilidad de unas superficies planas con una tolerancia por debajo de  $1\mu\text{m}$ , cualquier imperfección en la interficie entre el cobre y la barra puede reducir notablemente el área total de contacto, como se ilustra en la figura 5.1-3. La solución idónea sería disponer de unas superficies en contacto perfectamente planas, lo cual resulta técnicamente imposible. Por esto, se pensó en la posibilidad de realizar algún tipo de tratamiento superficial o recubrimiento sobre cobre que hiciese aumentar el área de contacto efectiva entre los electrodos y las barras láser.

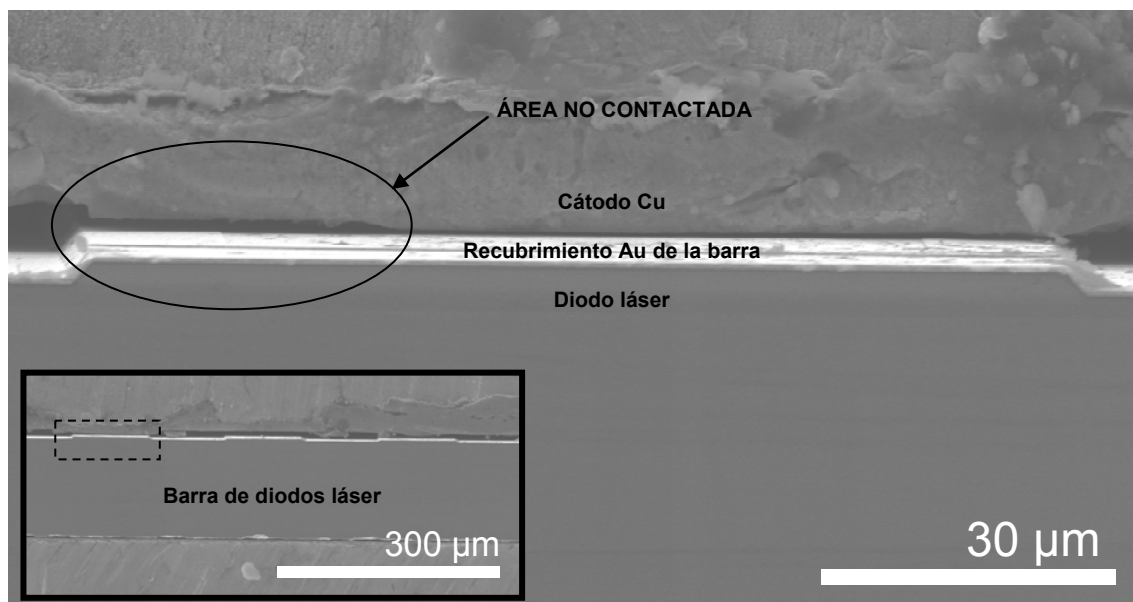
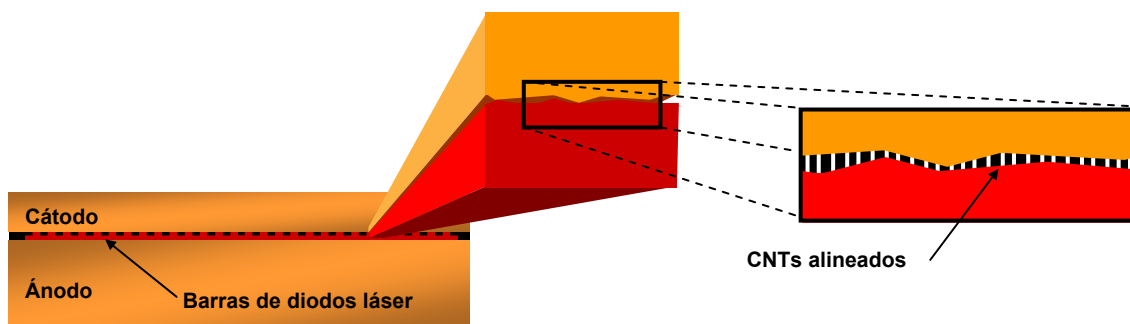


Figura 5.1-3. Micrografía SEM mostrando el contacto físico entre el electrodo (arriba) y un diodo de la barra (abajo). Se puede apreciar cómo el contacto no es total debido a las irregularidades del electrodo.

La solución propuesta consistió en recubrir de VACNTs el área de contacto entre los electrodos y las barras, basándonos en las excepcionales propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas que posee este material (véase § 2.2). Los VACNTs, dispuestos como un manto de millones de nanocables, conectarían eléctricamente y térmicamente el cobre con el material de los diodos, compensando localmente las irregularidades de las superficies en contacto (figura 5.1-4).

La tarea del grupo FEMAN dentro de este proyecto consistió, en la inclusión de VACNTs en la interficie existente entre los electrodos de cobre y las barras de diodo.



*Figura 5.1-4. Las irregularidades de las superficies en contacto podrían ser compensadas mediante una interficie de VACNTs alineados perpendicularmente a estas superficies.*

### 5.1.3 Control de los componentes y caracterización del haz láser

Los LDAPs desarrollados en MONOCROM S.L. requieren de un preciso y estricto control tanto en el proceso de fabricación de sus componentes, como en la caracterización del haz láser resultante, de cara a una alta repetitividad en la producción de estos dispositivos. Para ello, se establecieron una serie de medidas y comprobaciones en los siguientes puntos clave, a saber, el fresado y dorado de los electrodos, el montaje de las barras láser y la caracterización del dispositivo.

#### 5.1.3.1 Fresado y dorado de los electrodos

Durante el fresado de los electrodos, existen diversos factores que pueden afectar su acabado final, como son la compresión y dilatación inducidas sobre las piezas durante su fijación en la plataforma de fresado, la cantidad de lubricante empleado o las

revoluciones de la fresa. Para medir la planitud de los electrodos de cobre, una vez fresados, se utiliza un interferómetro de Fizeau. Este tipo de instrumentos recrean el relieve topográfico de la superficie estudiada, análogamente a los microscopios de fuerzas atómicas (AFM), pero con prestaciones diferentes. Mientras que la resolución lateral en un interferómetro de Fizeau (décimas de micra) es mucho menor que en un AFM (unos pocos nm), el área de barrido para un interferómetro puede ser de varios  $\text{cm}^2$ , que es mucho mayor que en el caso del AFM. Esta característica es muy interesante en el caso de realizar medidas de planitud en piezas de las dimensiones de los electrodos que aquí se mencionan, u otras superficies centimétricas como espejos de precisión y obleas de materiales semiconductores. En cambio, la resolución en altura es parecida en ambos instrumentos (décimas de nm). En la figura 5.1-5 se muestra el interferómetro utilizado y un mapa topográfico realizado sobre un ánodo. Se puede observar cómo la diferencia de altura en toda la superficie no supera la micra. Si el electrodo fresado no cumpliera este requisito, se puede repetir el fresado hasta obtener la planitud deseada. Por otra parte, también es necesario un control exhaustivo de los bordes de las piezas mediante un microscopio óptico de grandes aumentos (objetivo de 100 x). En este caso, la eliminación de rebabas o impurezas se realiza mediante papeles de lija de grano ultrafino.

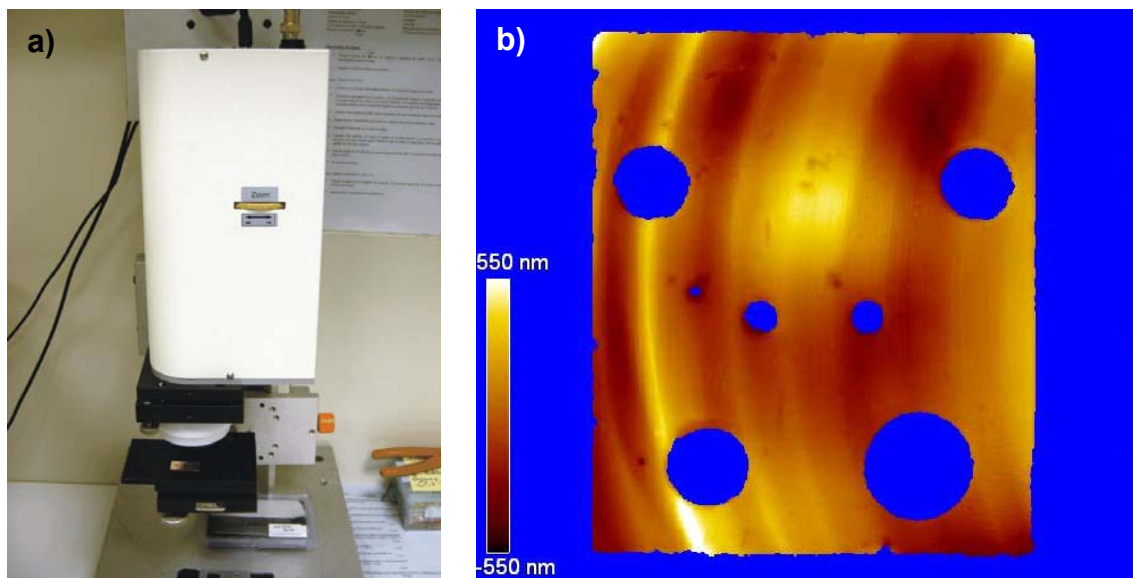


Figura 5.1-5. Interferómetro de Fizeau utilizado para las medidas de planitud de los electrodos de Cu (a) y mapa topográfico realizado sobre un ánodo de Cu (b).

Una vez acabado la fabricación de los electrodos, se procede a su limpieza mediante disolventes y se doran químicamente, con una capa de oro de  $\sim 200$  nm. Esto es necesario debido a que el cobre se oxida fácilmente, lo cual afectaría negativamente al contacto eléctrico y térmico entre barras y electrodos. En caso de recubrir con VACNTs el área de contacto de los electrodos, no es necesario el dorado químico.

### 5.1.3.2 Montaje

El montaje de los láseres se realiza en una sala blanca (clase 100) para mantener las superficies de los componentes limpias de impurezas. Este proceso tiene varios pasos. En primer lugar, se unen ánodo y cátodo, enfrentados, con el tornillo que después se utilizará para pinzar todo el sistema, colocando una lámina blanda y aislante eléctrica (silicona) entremedio. A continuación, se coloca la barra láser entre cátodo y ánodo (figura 5.1-6).

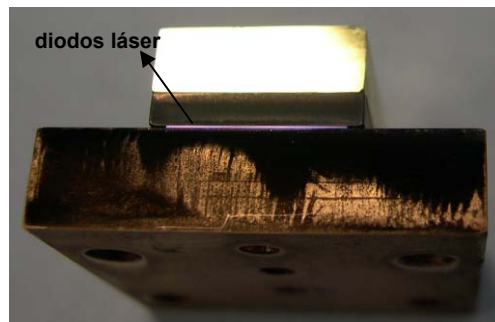


Figura 5.1-6. Módulo láser montado. Anodo y cátodo han sido recubiertos de CNTs en las áreas de contacto con la barra de diodos.

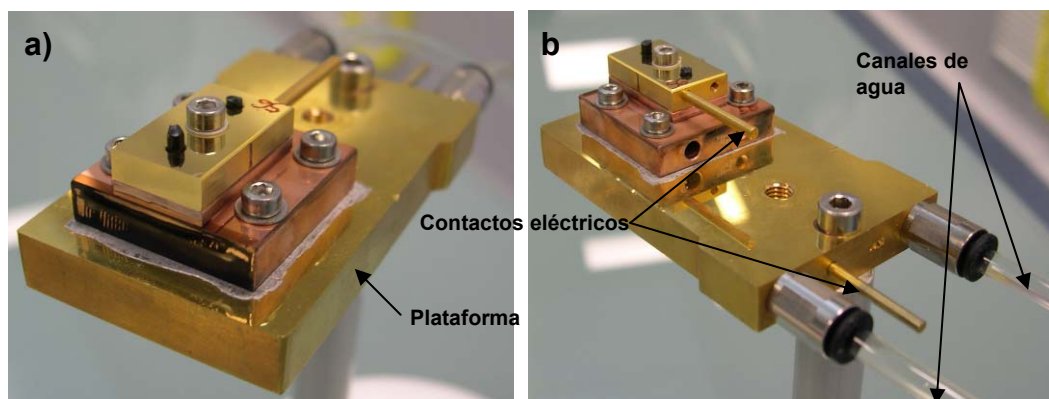


Figura 5.1-7. Módulo láser montado sobre plataforma refrigeradora, listo para la caracterización del haz láser. Vistas delantera (a) y trasera (b).

Este es el paso más delicado del proceso de montaje, puesto que es una pieza muy frágil, y es necesario asegurar un óptimo alineamiento, así como un contacto íntimo y homogéneo entre las barras y los electrodos. Para ello, una vez posicionada la barra, se comprueba su correcta colocación a través del microscopio óptico de gran aumento. En este punto, se comprueba también que la superficie emisora esté limpia. Por último, se monta el módulo sobre una plataforma refrigerada por agua (figura 5.1-7).

### 5.1.3.3 Caracterización del haz láser

Los parámetros que se miden en este proceso son:

- **Corriente eléctrica umbral.** Es la corriente mínima aplicada al dispositivo láser que se necesita para que se observe el efecto láser en los diodos, independientemente de la homogeneidad en el encendido de éstos.
- **Pinzamiento umbral.** Siempre es necesario aplicar una fuerza de pinzado al conjunto para que todos los diodos se enciendan a la vez, lo más homogéneamente posible. En este punto, se considera que se está aplicando el pinzamiento umbral. Puede ocurrir, sin embargo, que no se produzca el encendido homogéneo de los emisores, a pesar de una fuerza de pinzado considerable. En este caso se desearía el dispositivo, puesto que una fuerza de pinzado mayor llevaría a una deformación permanente del sistema, sin garantizar el encendido homogéneo. La fuerza de pinzado se mide mediante fracciones de vuelta del tornillo utilizado para el pinzamiento.
- **Corriente eléctrica.** Es la corriente que consume el sistema. Una parte es utilizada para producir el efecto láser, y la otra parte se disipa en forma de calor.
- **Eficiencia de conversión a máxima potencia en modo continuo.** Se mide la potencia de luz emitida con un medidor de potencia láser y se divide por la potencia eléctrica consumida (producto  $I \cdot V$ ), expresando este valor en %.
- **Desplazamiento y ensanchamiento del pico de emisión.** Estos dos efectos están producidos por el mismo fenómeno. Cuando aumenta la temperatura del sistema, la posición del pico se desplaza hacia el rojo. Si unos diodos disipan más potencia que otros, se calentarán más y desplazarán el pico de emisión de



manera desigual a los que disipan menor potencia, provocando un ensanchamiento global del pico o incluso el desdoblamiento si hay dos o más grupos diferenciados de diodos. Si se llega a observar un desdoblamiento, el sistema no es apto (figura 5.1-8).

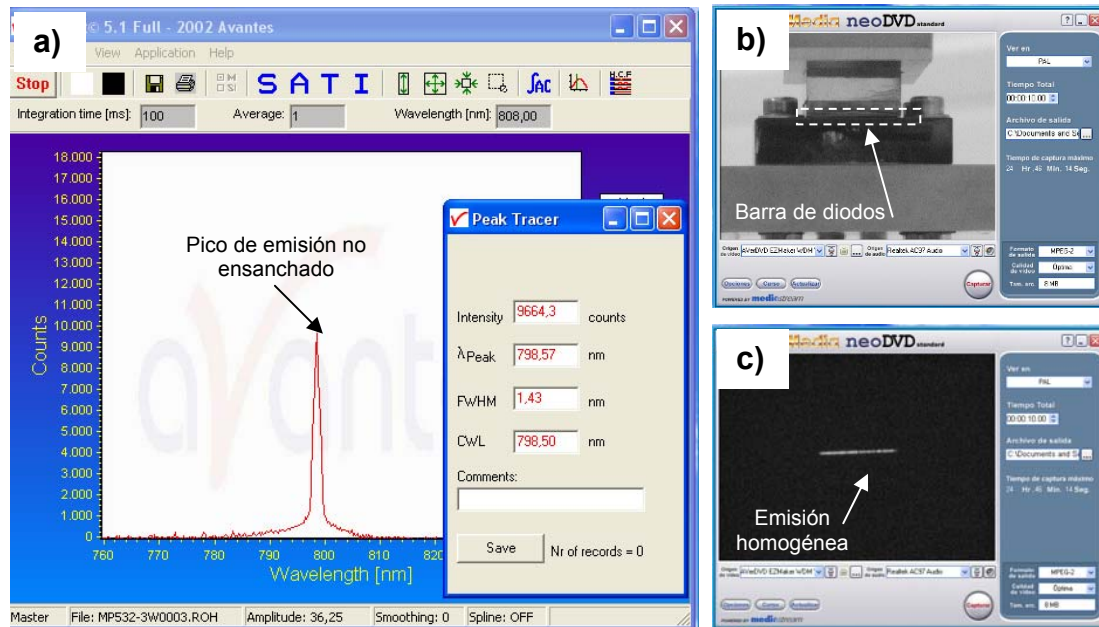


Figura 5.1-8. Ventanas correspondientes a los softwares controladores del espectrofotómetro (a) y la cámara CCD, mostrando el módulo apagado (b) y en modo de emisión pulsada (c).

En el ANEXO III se puede observar un diagrama con el procedimiento que se sigue para verificar la aptitud de los montajes realizados. Se comienza aplicando una corriente al sistema en modo pulsado (pulso de 200  $\mu$ s y 50 Hz) hasta observar la emisión de los diodos con una fuerza de pinzado mínima. Con una cámara CCD conectada al ordenador, se comprueba que se encienden todos los diodos por igual. Si esto no se produce, se aprieta el tornillo ligeramente. Si los diodos siguen sin encenderse de manera homogénea, entonces el láser se rechaza, puesto que uno o más diodos defectuosos o mal contactados hacen que el resto deba disipar un exceso de energía, reduciendo su vida útil significativamente. En caso de un encendido homogéneo, se aumenta la intensidad hasta 70 A progresivamente para comprobar su correcto funcionamiento a alta potencia. Mediante un espectrofotómetro se mide el desplazamiento del pico de emisión, así como su ensanchamiento. Como se ha comentado más arriba, un ensanchamiento puede llegar a convertirse en un

desdoblamiento del pico, lo cual también es una evidencia de mal funcionamiento. Una vez realizada la primera verificación en modo pulsado, se reduce la corriente hasta 0 A, y se desaprieta el tornillo para comprobar que el pinzamiento es reversible. Seguidamente se vuelve a aplicar una intensidad al conjunto cátodo-barras-ánodo, esta vez en modo continuo, hasta una intensidad de 60 A, y efectuando la misma fuerza de pinzado que antes.

#### 5.1.4 Resultados de los montajes con CNTs y comparación con sistemas normales

Se montaron varios láseres con VACNTs en la interficie entre electrodo y barras láser. Los resultados de la caracterización se muestran en la tabla 5.1-1. Los valores de eficiencia de conversión y desplazamiento/ensanchamiento de  $\lambda$  obtenidos hasta el momento mediante la incorporación de VACNTs son similares a los que se observan en un dispositivo estándar, y en algunos casos, ligeramente mejores (mayor eficiencia y menor desplazamiento/ensanchamiento).

Muestra	Pinzamiento	$I_{th}$ (A)	Homogeneidad en el umbral	P (W) @60A	$\lambda_{hot} - \lambda_{cold}$ (nm)	FWHM (nm)
Dispositivo estándar	Fuerte	10	Buena	50 - 52	12,3 - 13,4	3,5 - 4
22D04 (VACNTs RF-PECVD)	Fuerte	10	Buena	53,8	13,3	3,3
05G04 (CNTs CVD)	Fuerte	10	Buena	49,6	16,6	3,4
13G04 (VACNTs RF-PECVD)	Fuerte	10	Buena	53,7	13,5	3,3
21F06b y 21F06c (*) (VACNTs RF-PECVD)	Fuerte	12	Buena	42,7	12,0	2,8
23F06b y 23F06c (VACNTs DC-pulsada PECVD)	Flojo	14	Buena	51,3	11,7	2,7

Tabla 5.1-1. Resultados obtenidos con varios dispositivos láser con CNTs incorporados. (\*) Los valores de la muestra 21F06b y 21F06c son los tomados a 50 A, puesto que a 60 A se observa degradación del dispositivo.

El resultado más destacable se produjo con las muestra 23F06b y 23F06c, en la que se utilizó una fuente de corriente DC-pulsada para la síntesis de los VACNTs. En otros experimentos, donde el sustrato utilizado fue silicio, este método dio lugar a los CNTs más largos producidos en nuestro reactor (muestra 23E06). Precisamente la longitud es

un factor clave en el buen resultado del experimento, según nuestra hipótesis previa, en la que atribuimos las limitaciones de los dispositivos actuales a la falta de un contacto homogéneo entre electrodos y diodos.

En la figura 5.1-9 se aprecia cómo en la zona donde ha habido contacto los VACNTs están tumbados en una dirección definida, debido probablemente al pequeño desplazamiento lateral que se produce en el montaje del módulo y el posterior pinzamiento con el tornillo.

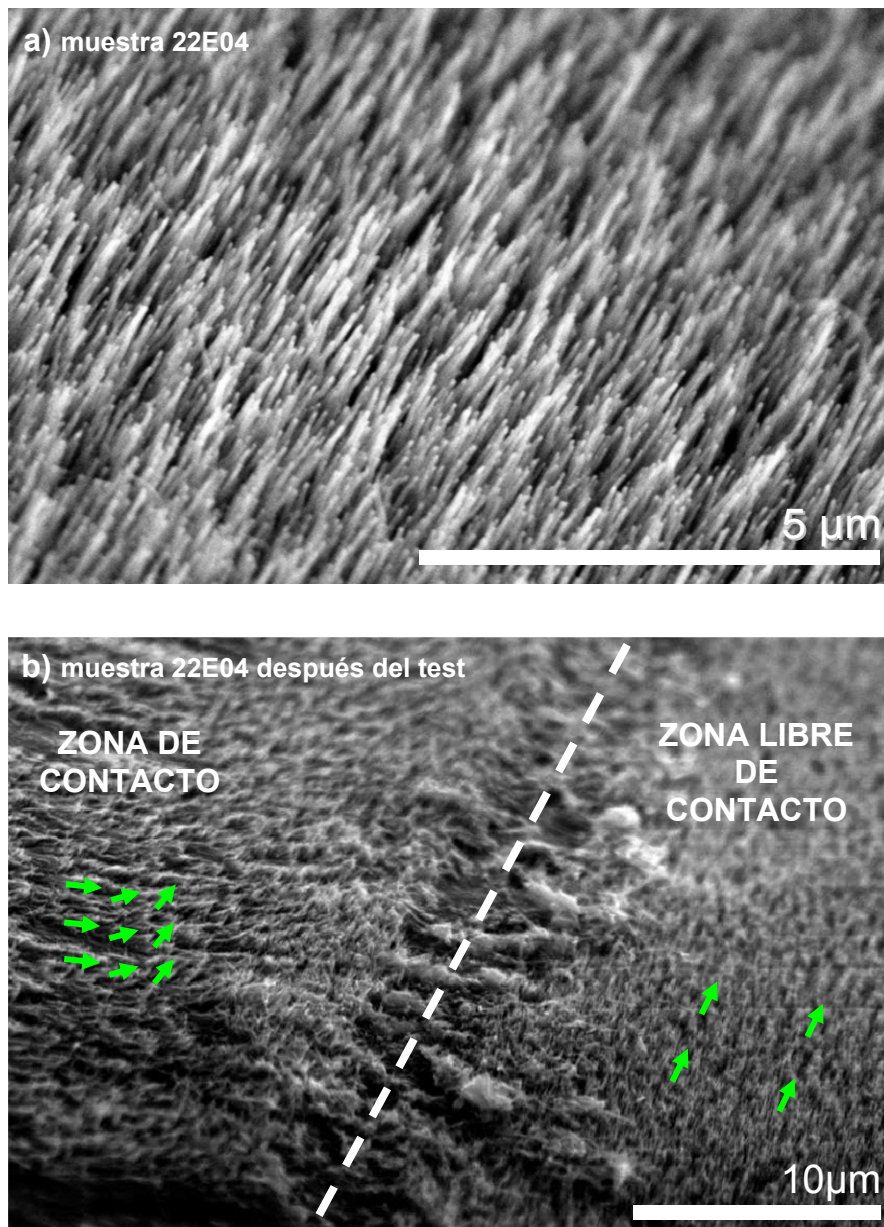


Figura 5.1-9. Micrografías realizadas mediante SEM de: CNTs crecidos sobre el cátodo de un LDAP (a); CNTs después de haber montado el cátodo en el módulo LDAP y hacer el test de validación del láser (b)

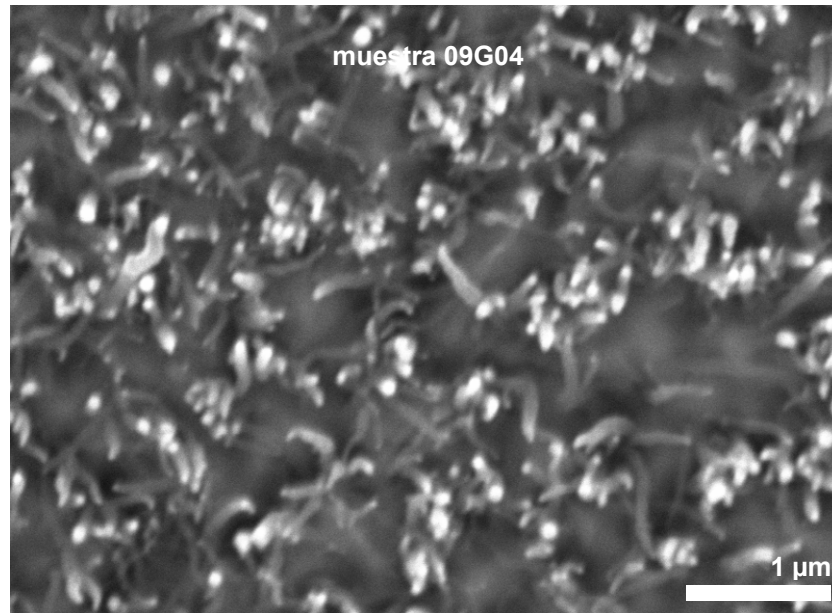


Figura 5.1-10. Vista superior de los VACNTs crecidos sobre un cátodo de Cu de MONOCROM S. L.. El conteo de VACNTs permitió estimar el área de contacto total entre éstos y la barra láser.

Por último, cabe destacar que la realización de estos experimentos nos ha permitido estimar la densidad de corriente promedio que circula por los VACNTs de las muestras observadas. Para este cálculo se utilizó la muestra 09G04, cuyas condiciones de depósito coinciden con las de la muestra 05G04, evaluada en MONOCROM S. L.. En la figura 5.1-10 se observa una vista superior del depósito de VACNTs crecidos sobre Cu. La densidad de VACNTs fue estimada en  $1,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . El diámetro medio de los CNTs está alrededor de 70 nm, por lo que se consideró un área de contacto por VACNT de  $(70/2)^2 \pi \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Así pues, si el área total del conjunto de barras láser es de  $\sim 0,05 \text{ cm}^2$ , y si contamos que la intensidad máxima que circula es de 60 A, esto nos da una intensidad de corriente por VACNT de aproximadamente  $3 \cdot 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ . Este valor está 3 órdenes de magnitud por debajo del valor reportado en [Frank S. et al., 1998; Wei B. Q. et al., 2001] para MWCNTs individuales. No obstante, hay varios factores a tener en cuenta a la hora de comparar. Primero, la perfección estructural de los CNTs del estudio presente es menor que la de los CNTs reportados por Frank y colaboradores, por lo que las propiedades eléctricas pueden diferir notablemente; y segundo, en nuestro cálculo se asume el contacto eléctrico de todos y cada uno de los VACNTs, aunque es posible que haya una porción considerable de VACNTs sin contactar.

En conclusión, mediante este estudio preliminar se ha demostrado que algunas de las muestras presentan características ligeramente superiores (mayor potencia de salida y menor desplazamiento de  $\lambda$ ). Sin embargo, todavía no se puede concluir que los tratamientos realizados produzcan una mejora significativa de estos dispositivos, pues la inclusión de VACNTs/CNTs en la interficie definida por los electrodos de Cu y las barras de AlGaAs/InGaAs no modifica significativamente el comportamiento de los LDAPs fabricados en MONOCROM S.L.

Estos resultados son alentadores y deben ser considerados como un punto de partida para una investigación más extensa y precisa. Existen varios puntos en los que se augura una mejora notable de las características de los LDAPs modificados:

- Un aumento en la densidad y la longitud de los VACNTs es primordial para asegurar un área de contacto entre el depósito de VACNTs y las barras de diodos. Posiblemente, sería preferible realizar un depósito de MWCNTs parcialmente alineados como los obtenidos en las muestras 27F06b o 17G06b.
- La utilización de una barrera de difusión de baja resistividad entre el cobre del electrodo y los VACNTs reduciría la resistencia de contacto y permitiría un mayor control sobre la densidad de los VACNTs.
- La realización de todos los procesos en sala blanca aseguraría la ausencia de partículas micrométricas en la interficie entre los electrodos y las barras de diodos. Esto incluye desde la mecanización de los electrodos de cobre, hasta el montaje de un LDAP, pasando por el recubrimiento de CNTs. Este punto, en cambio, presenta claras dificultades dada la necesidad de trasladar el reactor de PECVD al interior de una sala blanca.

## 5.2 Microelectrodos basados en VACNTs para análisis electroquímico

En el transcurso de este trabajo se llevó a cabo una colaboración con el Centro Nacional de Microelectrónica (CNM) de Barcelona que consistió en optimizar las prestaciones de diversos dispositivos de matrices de microelectrodos. En estos dispositivos se probaron diversos metales, a saber, Pt, Au e Ir como material activos de los electrodos, y se realizaron depósitos de VACNTs sobre el área correspondiente a los microelectrodos. Se escogió Fe como material catalizador y SiO<sub>x</sub> como material de barrera de difusión, al igual que en experimentos anteriores, donde el sustrato era un metal. Las condiciones de depósito se especifican en la tabla del anexo IV (ver § 7.4, muestras 18B05, 03J06, 31E07 y 10J07). Los resultados expuestos en este apartado fueron publicados en *Electrochemistry Communications* [Javier del Campo F. et al., 2008].

### 5.2.1 El uso de los microelectrodos en el análisis electroquímico

El análisis electroquímico mediante el uso de microelectrodos tiene su origen en las células electrolíticas, consistentes en dos electrodos planoparalelos inmersos en un electrolito y entre los que se aplica una diferencia de potencial. Un ejemplo clásico de aplicación es la electrólisis del agua. El principal interés de esta técnica es transformar el máximo material en el mínimo tiempo posible, para lo cual son necesarias unas placas planoparalelas relativamente grandes (de varios cm<sup>2</sup> o dm<sup>2</sup>). Sin embargo, existen numerosas ventajas en la miniaturización de dicho sistema, pues abre la posibilidad para nuevas aplicaciones. Por ejemplo, la capacidad de realizar análisis electroquímico a escala reducida permite estudiar volúmenes de electrolito del tamaño de una gota o menor ( $\sim \mu\text{l}$ ), de manera que se pueden hacer experimentos en muestras biológicas *in-vivo*, sin llegar a tener carácter destructivo, dadas las bajas corrientes implicadas ( $\sim \mu\text{A}$ ).

Además, otras ventajas de tipo instrumental aparecen en los microelectrodos en comparación con los macroelectrodos. Cuando se establece un potencial en el electrodo activo, las moléculas reactivas se empiezan a acumular en la interficie electrodo-

electrolito, y llega un momento en el que la corriente de Faraday generada queda limitada por la difusión de nuevas moléculas a través del volumen inmediatamente cercano al electrodo. Esta zona donde el electrolito queda perturbado por el proceso de electrólisis se denomina “zona de difusión”. El transporte a través de la zona de difusión puede ser modelizado mediante la ley de Fick (§ 7.1), donde la difusión es proporcional al gradiente de la concentración, dada una geometría determinada. En el presente trabajo, la geometría escogida es la circular plana (un microdisco). En un microelectrodo los ritmos de transporte de radicales hacia los electrodos pueden aumentar significativamente con respecto a los macroelectrodos, con lo que es posible llegar a condiciones de medida estacionarias en periodos más cortos. Los dos casos extremos se representan en la figura 5.2-1. En el macroelectrodo, la difusión es siempre “planar”, paralela a la superficie. En el caso de un microelectrodo, debido a sus reducidas dimensiones, se genera un perfil de difusión “hemisférico”. Esto se traduce en un gradiente de concentración más pronunciado, por lo que el ritmo de transporte de material electroactivo es mayor, y se llega a un régimen estacionario más rápidamente. Este comportamiento se puede visualizar para reacciones reversibles mediante voltametría cíclica, que consiste en aplicar una señal de voltaje triangular al electrodo activo (figura 5.2-2), y medir la corriente obtenida. En un macroelectrodo, se observará como al aumentar el voltaje (rampa ascendente o positiva) la intensidad comienza a aumentar a un ritmo creciente hasta un valor máximo. Para valores más elevados y crecientes de voltaje, la corriente decrece hasta estabilizarse en una corriente de saturación (figura 5.2-2.a). En el ciclo de voltaje descendente la corriente sigue un comportamiento simétrico, dibujando un ciclo de histéresis característico. Esto es debido a que el ritmo de reacción es más rápido que el aporte de nuevas moléculas electroactivas, y por lo tanto la corriente de saturación obtenida queda limitada por la capacidad de difusión de nuevas moléculas electroactivas hacia el macroelectrodo.

En el caso de un microelectrodo, la evacuación de los radicales electroactivos, una vez oxidados, es suficientemente rápida como para seguir la rampa de voltaje hasta que la corriente adquiere su valor de saturación. De esta manera no se observan picos de corriente ni en el periodo positivo ni en el negativo del ciclo (figura 5.2-2.b). Este ciclo se denomina “sigmoidal”.

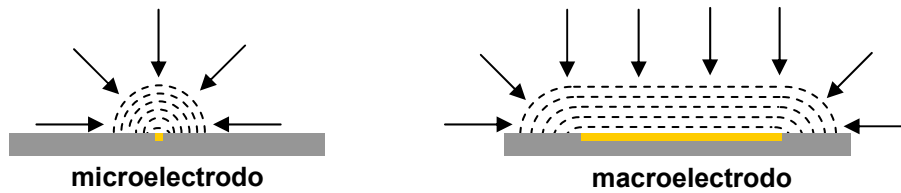


Figura 5.2-1. La población de las moléculas electroactivas afectadas por el microelectrodo supera la del macroelectrodo. La zona de difusión alrededor del microelectrodo es hemisférica, mientras que para el macroelectrodo es planar. La zona de difusión hemisférica necesita adentrarse menos en la solución para mantener el ritmo de reacción, y alcanza el régimen estacionario más rápidamente.

Desde un punto de vista eléctrico, cuando la dimensión de un microelectrodo,  $r_0$ , (que se toma como el radio de un microdisco) es mucho menor que la del electrodo de referencia, la caída óhmica  $iR$  que se produce en el electrolito se minimiza y se hace independiente de  $r_0$ . Por otra parte, la capacidad asociada a la interficie electrodo/electrolito (la “doble capa”) es proporcional a  $r_0$ , y en consecuencia, al reducir el tamaño del microdisco se reduce la constante de tiempo asociada  $RC$  [Rubinstein I. et al., 1995].

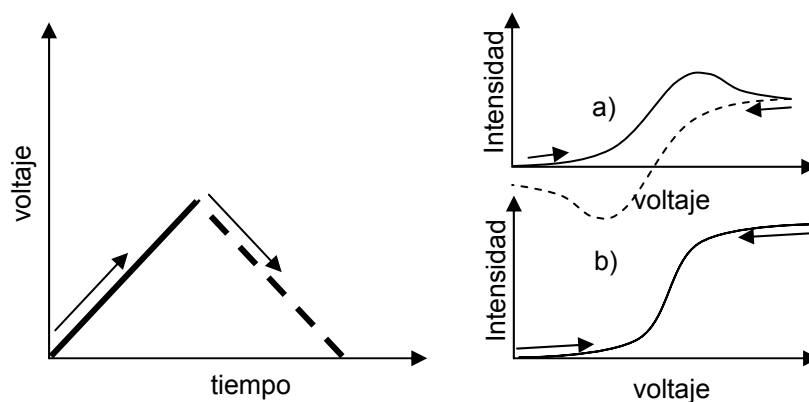


Figura 5.2-2. El incremento del ritmo de transporte de masa en un microelectrodo favorece la electroquímica en régimen estacionario. La respuesta en corriente de un macroelectrodo (a) contiene picos de corriente tanto en el periodo positivo como en el negativo, mientras que la correspondiente a un microelectrodo (b) observada durante una voltametría cíclica muestra un comportamiento sigmoidal.

Al minimizar el valor de  $iR$ , el voltaje aplicado al sistema y el verdadero ( $V - iR$ ) se hacen prácticamente coincidentes, mientras que una reducción en la constante de tiempo  $RC$  implica que el sistema pueda trabajar a frecuencias más altas, condición necesaria para la realización de voltametrías cíclicas.



### 5.2.2 Matrices de microelectrodos

Una matriz de microelectrodos consiste en la disposición ordenada (o no) de decenas o centenares de microelectrodos conectados en paralelo, y separados por un material eléctricamente aislante, con el objetivo de incrementar la relación señal/ruido, puesto que la corriente de Faraday total corresponde a la suma de las corrientes obtenidas en cada microelectrodo. No obstante, esto es sólo cierto si cada microelectrodo es independiente durante el análisis, es decir, que las zonas de difusión no llegan a solaparse. Por ello la separación entre microelectrodos,  $d$ , es un parámetro clave en el diseño de estas matrices. En la figura 5.2-3 se distingue entre cuatro posibles tipos de funcionamiento de una matriz de microelectrodos, en función de  $d$ . El caso más favorable para realizar voltametrías cíclicas correspondería al tipo 2, ya que las zonas de difusión son de tipo hemisférico y están suficientemente separadas como para no solaparse.

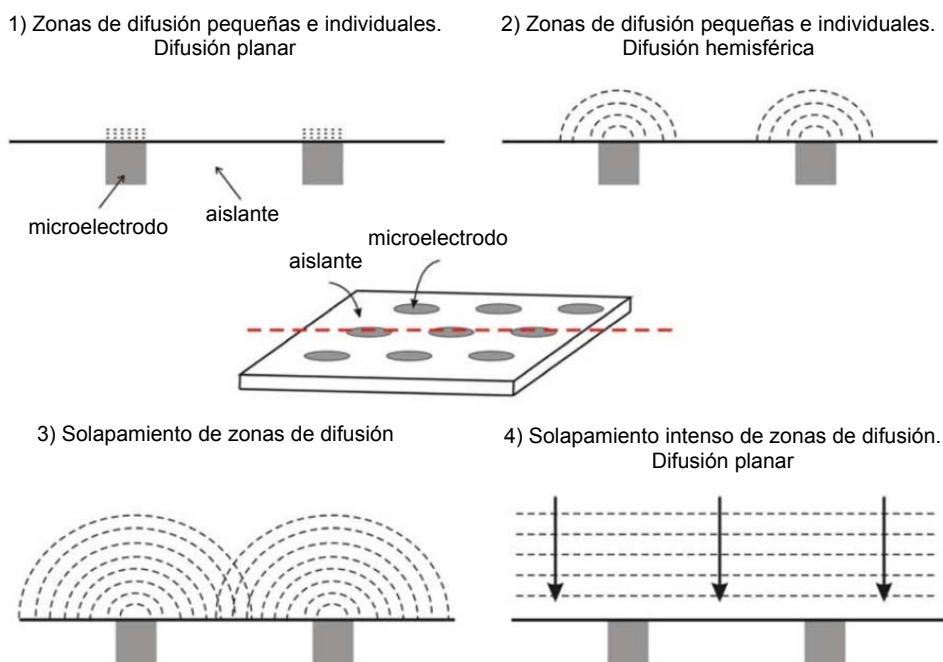


Figura 5.2-3. Esquema de los cuatro tipos posibles de zonas de difusión en una matriz de microelectrodos. [Davies T. J. et al., 2005b].

Por otra parte, independientemente de  $d$ , si se varía la frecuencia de rastreo,  $\nu$ , en una voltametría cíclica, pueden observarse respuestas correspondientes a diferentes tipos de zonas de difusión (figura 5.2-4), lo cual es útil para optimizar el diseño de las matrices

de microelectrodos, es decir, la relación  $d/r_0$ , con la intención de obtener un comportamiento tipo 2, con zonas de difusión pequeñas e independientes [Davies T. J. et al., 2005b; Lee H. J. et al., 2001].

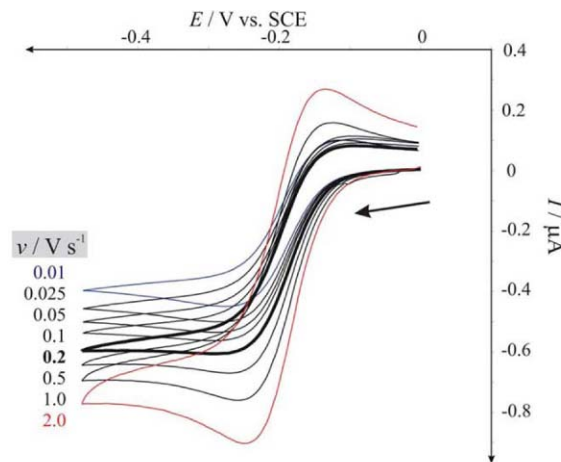


Figura 5.2-4. Voltametría cíclica experimental para una matriz de 210 microdiscos (15x14) con  $r_0 = 10 \mu\text{m}$  y  $d = 100 \mu\text{m}$ , variando los ritmos de rastreo de 0,01 a  $2,0 \text{ V s}^{-1}$ , en una solución  $1 \text{ mM Ru}(\text{NH}_3)_6^{+3} / 0,1 \text{ M KCl}$ . [Davies T. J. et al., 2005b].

### 5.2.3 Matrices de microelectrodos fabricados en el CNM

Las matrices de microelectrodos fabricados en el CNM consisten, generalmente, en un conjunto de discos metálicos (Pt, Au o Ir) conectados en paralelo y dispuestos en las posiciones correspondientes a los nodos de una malla cuadrada (figura 5.2-5). Estos microdiscos tienen un radio  $r_0$  que según el diseño puede ser de 5 ó 10  $\mu\text{m}$ . La separación entre centros es de  $d = 100 \mu\text{m}$  y el material aislante es un oxinitruro de Si. Para una descripción detallada de su fabricación se puede consultar [Davies T. J. et al., 2005b].

Las aplicaciones principales de estos dispositivos están orientadas hacia el campo de los biosensores. En particular, se han fabricado dispositivos de cara a un mejor control del contenido en sulfitos en bebidas [Ordeig O. et al., 2006], así como para la detección de agentes patógenos [Muñoz-Berbel X. et al., 2006] y la determinación del nivel de cloro en el agua corriente [Javier del Campo F. et al., 2005].

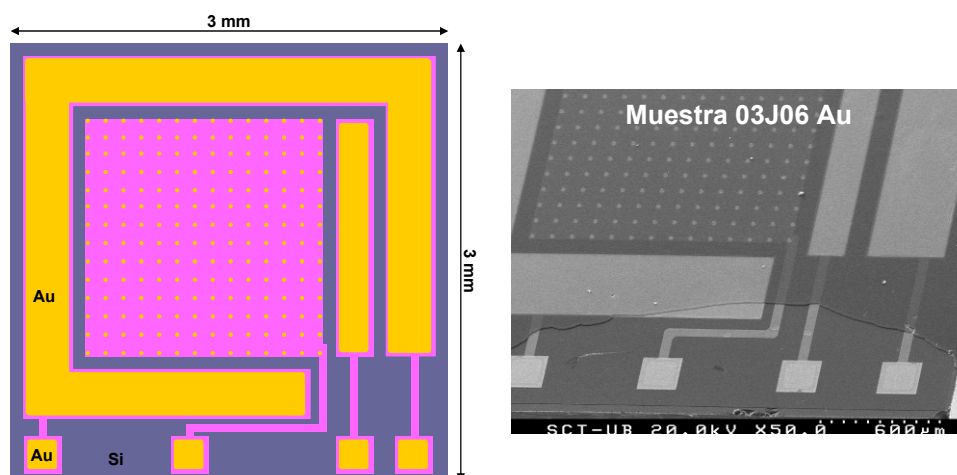


Figura 5.2-5. Esquema de una matriz de microelectrodos de Au. A la derecha se observa una micrografía SEM del dispositivo con un recubrimiento de CNTs.

#### 5.2.4 Optimización de matrices de microelectrodos mediante el uso de VACNTs

El uso de VACNTs ha atraído una considerable atención en el campo de la electroquímica en los últimos años [Gooding J. J., 2005]. Los procesos electroquímicos involucran reacciones de intercambio de electrones en interfaces, típicamente entre un electrodo sólido y las especies en solución. La cinética de tales reacciones depende fuertemente de las propiedades del material del electrodo. En particular, de su habilidad para reducir la energía de activación para la transferencia electrónica, de manera que los procesos ocurren cerca del potencial de equilibrio de Nerst del par redox disuelto. Un ejemplo clásico de las diferencias en las propiedades de los electrodos es el proceso de evolución del  $H_2$ , el cual tiene lugar en cátodos de Pt a potenciales *ca.* de 0 V *vs.* SCE<sup>52</sup> y en electrodos de Hg no ocurre hasta  $-2$  V [Bard A. J. et al., 2001]. Los electrodos de carbono de varios tipos han sido utilizados a lo largo de los años porque presentan ciertas ventajas sobre otros materiales. Por ejemplo, éstos extienden el rango de potencial de trabajo y permite la observación de procesos electroquímicos que son inaccesibles para electrodos de Au o Pt [Wantz F. et al., 2005a; Wantz F. et al., 2005b; Antiochia R. et al., 2004]. El carbono es también un material de electrodo atractivo en el

<sup>52</sup> En inglés: *Standard Calomel Electrode*.

campo de los biosensores porque permite generar fácilmente grupos carboxílicos en su superficie, tanto químicamente como aplicando potenciales positivos suficientemente elevados. Esto es de gran importancia para la incorporación de múltiples biomoléculas vía enlace covalente mediante sus terminaciones  $-NH$  y  $-NH_2$  [Hermanson G. T., 1996].

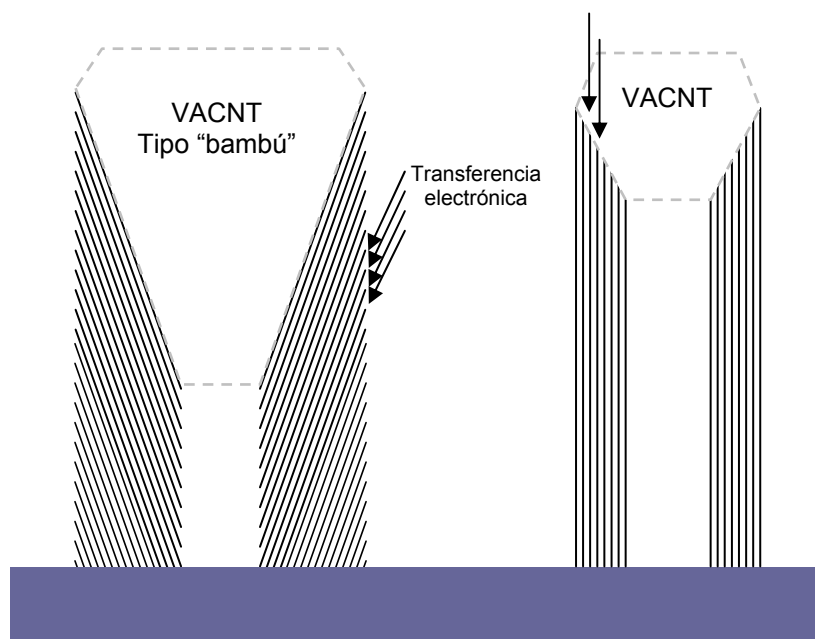


Figura 5.2-6. Esquema de la diferente disposición de planos grafiticos en los VACNTs. La inclinación de los planos grafiticos en las paredes proporciona un número más elevado de bordes expuestos a los complejos iónicos presentes en una solución. La línea de puntos representa el lugar ocupado por la partícula catalizadora. En el caso de los VACNTs con planos grafiticos alineados con el eje es imprescindible retirar esta partícula para poder acceder a sus bordes.

Las propiedades electrolíticas de los electrodos de carbono dependen de la estructura del material. Los electrodos de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG<sup>53</sup>), por ejemplo, pueden comportarse de manera diferente dependiendo de la orientación de los planos grafiticos [Wantz F. et al., 2005a]. Por otra parte, es conocido que la transferencia electrónica en MWCNTs tiene lugar en los extremos o a través de defectos en las paredes [Banks C. E. et al., 2006; Ji X. B. et al., 2006]. Por este motivo, los VACNTs con estructura tipo "bambú" –que presentan un mayor número de bordes de

<sup>53</sup> En inglés: *High Oriented Pyrolytic Graphite*.

planos gráficos– tienen unas cualidades morfológicas más ventajosas como electrodos (figura 5.2-6).

Hoy en día, la manera más común de utilizar CNTs en electroquímica consiste en el depósito sobre la superficie del electrodo, o bien a partir de una suspensión de CNTs en un disolvente orgánico adecuado [Li N. Q. et al., 2003], o bien a partir de pastas con un alto contenido en CNTs [Antiochia R. et al., 2004]. Esta metodología permite sacar provecho de algunas de las propiedades de los CNTs. Por ejemplo, posibilita cinéticas de reacción con transferencia electrónica rápida. Además, permite llevar a cabo reacciones energéticamente desfavorables en electrodos metálicos. Sin embargo, esta operación también introduce problemas intrínsecos de la técnica, tales como corrientes capacitivas excesivas, reproducibilidad limitada o una interpretación de los resultados complicada, lo cual es inherente a electrodos con heterogeneidad espacial [Davies, T. J. et al., 2005a]. En el presente trabajo, se presenta un electrodo basado en VACNTs con estructura tipo “bambú” que evita todas estas dificultades. Dado que el electrodo metálico original (sustrato) se halla pasivado por una lámina delgada de  $\text{SiO}_x$  y los VACNTs están densamente empaquetados, es razonable asumir que la respuesta electroquímica se debe en su totalidad a éstos. Además, la eliminación de la partícula catalizadora de las puntas refuerza esta hipótesis. Los VACNTs producidos pueden ser tratados, además, para producir terminaciones hidroxílicas y carboxílicas sobre la superficie, lo que resulta de interés en el campo de las aplicaciones de bioanalítica.

En la figura 5.2-7 se exponen los VACNTs crecidos sobre un chip con un electrodo activo de Ir. Una explicación detallada del proceso de fabricación de estos chips se halla en [Streeter I. et al., 2007]. El electrodo activo tiene un diámetro de 380  $\mu\text{m}$  y los VACNTs fueron depositados mediante RF-PECVD. Dada la naturaleza metálica de la superficie sobre la cual debían crecerse los VACNTs, fue necesario el depósito de una capa de 20 nm de  $\text{SiO}_x$ , análogamente a como se hizo en otros depósitos anteriores sobre metales (ver § 4.1.1). El material catalizador utilizado en este caso fue Fe.

En la figura 5.2-8 se muestra la respuesta en voltametría cíclica de este tipo de dispositivo tras cada paso en su preparación. La solución utilizada para la caracterización electroquímica consistió en 3,45 mM de Hexaaminorutenio (III)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}]$  disueltos en KCl 0,1 M. El electrodo de referencia utilizado fue un

electrodo de Ag/AgCl (solución interna de KCl 3 M). El electrodo auxiliar fue un anillo de Pt comercial, marca Metrohm<sup>®</sup>. Todas las medidas electroquímicas fueron realizadas dentro de una caja de Faraday, utilizando un  $\mu$ -Autolab III (Eco Chemie<sup>®</sup>, Holanda) controlado por el software GPES4 bajo entorno Windows XP de Microsoft<sup>®</sup>. Todas las soluciones fueron preparadas utilizando agua desionizada de resistividad superior a 18 M $\Omega$ cm. Por último, todos los reactivos fueron escogidos de la máxima pureza disponible en Aldrich<sup>®</sup> y fueron utilizados sin realizar purificación extra alguna.

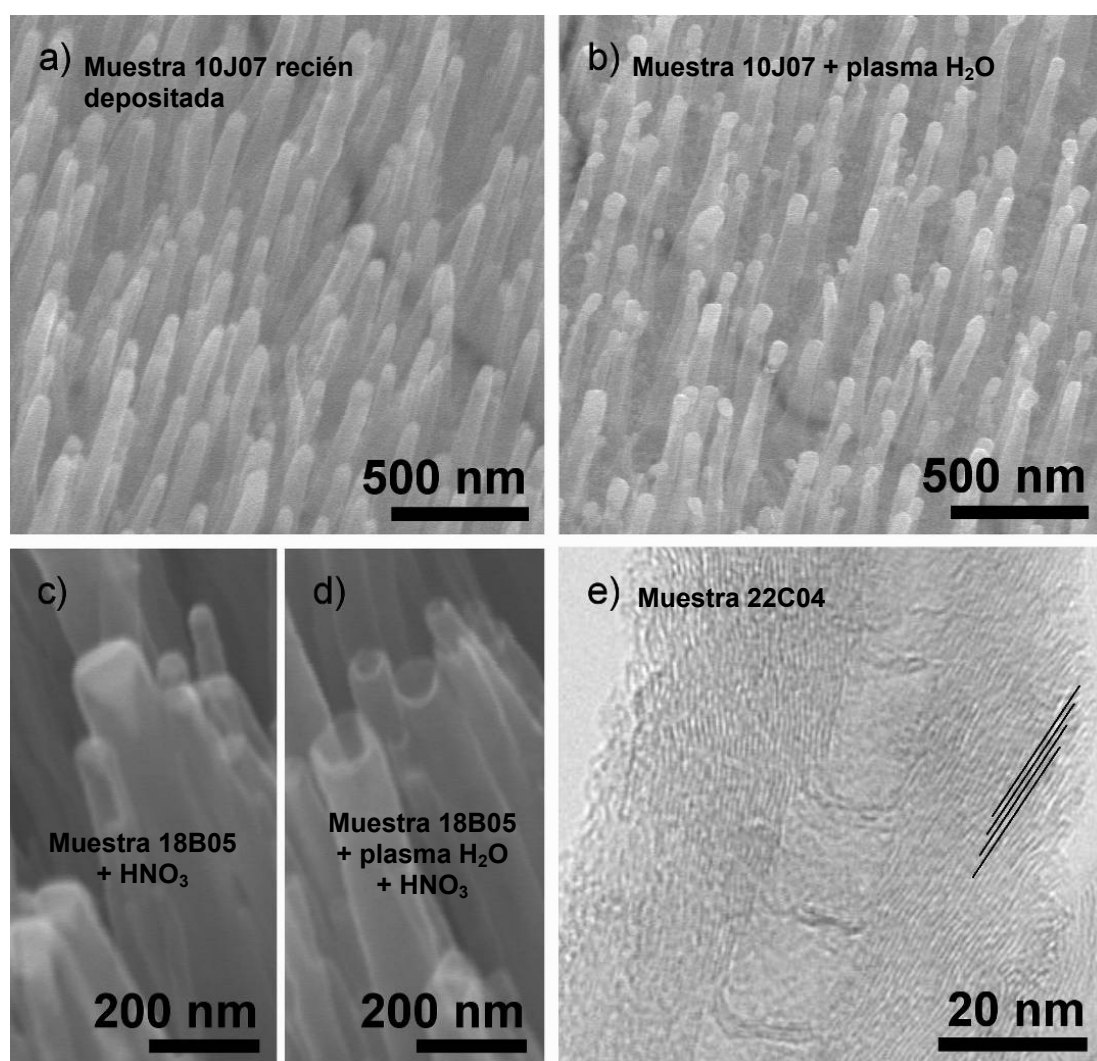


Figura 5.2-7. Micrografías SEM de VACNTs crecidos sobre un electrodo de Ir: recién depositados (a) y después de un tratamiento con plasma de H<sub>2</sub>O (b). Micrografías SEM de VACNTs sobre Si después de ser sumergidos en HNO<sub>3</sub> (6M) durante 10 min: sin tratamiento con plasma de H<sub>2</sub>O (c) y con tratamiento (d). Imagen HRTEM del cuerpo de un VACNT que muestra su estructura tipo “bambú”. Las líneas negras superpuestas resaltan los planos grafíticos, en cuyos extremos presumiblemente tiene lugar la transferencia electrónica.

En la figura 5.2-8.a se presenta la típica respuesta en voltametría cíclica de un electrodo de Ir sin modificar. El voltamograma es completamente reversible en el rango de ritmos de rastreo estudiados (desde  $25 \text{ mVs}^{-1}$  hasta  $2 \text{ Vs}^{-1}$ ). La separación media entre los picos de potencial de reducción y oxidación a lo largo del rango de ritmo de rastreo es de  $84 \pm 4 \text{ mV}$ . Esto es indicador de un electrodo con una cinética casi reversible, puesto que la separación pico a pico para un proceso electroquímico totalmente reversible es cercano a  $60 \text{ mV}$ .

El espesor de la barrera de difusión ( $20 \text{ nm}$ ) se muestra suficiente para pasivar el electrodo, tal como indican los voltamogramas de la figura 5.2-8.b. Nótese que hay un cambio en el orden de magnitud de las corrientes, desde un rango alrededor del  $\mu\text{A}$  hasta por debajo del  $\text{nA}$ . No obstante, en los voltamogramas todavía se intuye el rastro de un proceso de reducción coincidente con el potencial de reducción del complejo de Ru. Esto se asocia a la presencia de *pinholes* en la capa de  $\text{SiO}_x$ , lo cual permitió la difusión de cantidades pequeñas pero suficientes de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  hacia el electrodo de Ir localizado debajo, dónde fueron reducidos. La figura 5.2-8.c muestra la respuesta en voltametría de un electrodo tras el depósito de la capa de catalizador (Fe). La corriente gana ahora casi 2 órdenes de magnitud con respecto a la anterior configuración, y presenta una apariencia sigmoidal. Este comportamiento es típico de una matriz de microelectrodos, o más probable en este caso, una matriz de nanoporos. La mayor corriente apunta a que el catalizador, durante su depósito, se “coló” en los defectos de la capa de  $\text{SiO}_x$  y se crearon pistas de conducción hacia el electrodo activo. Otro efecto asociado con la capa de Fe es un incremento en la corriente capacitiva del voltamograma, el cual es proporcional al área de la interficie entre las partes activas del electrodo y la solución. La figura 5.2-7.a muestra la micrografía obtenida mediante SEM de los VACNTs recién depositados sobre un chip. En esta imagen se visualiza el alto grado de orientación vertical de las estructuras, así como la alta densidad de éstas. Los VACNTs presentan longitudes alrededor de  $750 \text{ nm}$  y diámetros de entre  $30$  y  $120 \text{ nm}$ . Su densidad fue estimada, mediante una vista superior, en  $\sim 2.7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . El control de la longitud y densidad de los VACNTs es crítico para el comportamiento del dispositivo final. En cuanto a la longitud, se obvió la posibilidad de confinar los VACNTs en el electrodo mediante el depósito de una fotorresina, dado que el electrodo ya se hallaba rodeado por una capa de oxinitruro de silicio de  $1 \mu\text{m}$ .

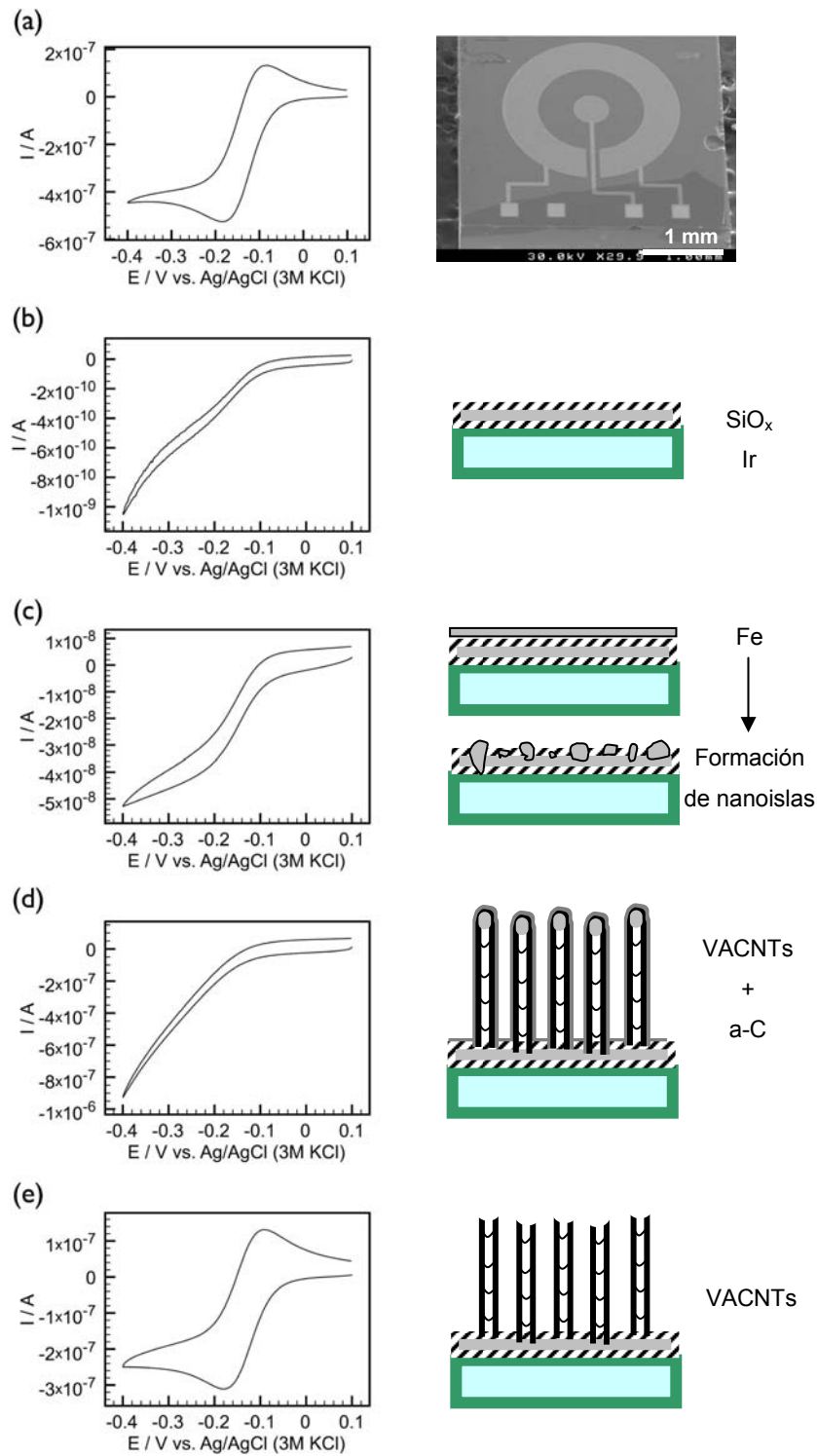


Figura 5.2-8. Desarrollo paso a paso de un electrodo de VACNTs (derecha) y su respuesta en voltametría cíclica con  $3,45 \text{ mM Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en  $0,1 \text{ M KCl}$  con un ritmo de rastreo de  $25 \text{ mVs}^{-1}$  (izquierda). Fotografía SEM del chip utilizado en este estudio antes del crecimiento de VACNTs (a). Tras depositar  $20 \text{ nm}$  de  $\text{SiO}_x$  (b). Tras depositar el catalizador (Fe) (c). Una vez depositados los VACNTs (d). Después de retirar tanto el carbono amorfo como la partícula catalizadora de la punta (e).



Puesto que el depósito de VACNTs se extiende a toda la superficie del chip, se limitó la longitud de las estructuras a menos de 1  $\mu\text{m}$  para evitar el contacto entre los VACNTs presentes en la frontera, dentro y fuera del electrodo activo. Previamente, se observó cómo el depósito de VACNTs de varios  $\mu\text{m}$  de longitud hacía que una matriz de microelectrodos presentara un comportamiento equivalente al de un macroelectrodo de área igual al área recubierta de VACNTs. Por tanto, una ventaja de utilizar VACNTs cortos es que se sortea un punto débil inherente de los electrodos fabricados mediante técnicas litográficas. No obstante, siempre se puede variar el proceso de fabricación litográfica de manera que se obtengan VACNTs solamente en el área correspondiente al microelectrodo.

En la figuras 5.2-7.a, 5.2-7.b y 5.2-7.c se observa la partícula catalizadora en el extremo superior de los VACNTs crecidos sobre un microelectrodo y sobre Si, respectivamente. La densidad de VACNTs queda determinada por la densidad de nanoislas formadas durante el tratamiento térmico de la capa de catalizador. Para un mayor control sobre la densidad, existen varias posibilidades. Por un lado, la variación en el espesor de la capa de Fe hace variar la densidad de nanoislas, tal como se observó en § 4.2.1. Otra posibilidad es variar el material catalizador, ya que la distribución de partículas también cambia según si se utiliza Fe, Co o Ni. Por último, siempre se puede recurrir a técnicas de litografía de haz de electrones (§ 4.3.2), aunque esto comprende un aumento considerable en el tiempo de fabricación del dispositivo. La densidad de VACNTs es un parámetro importante porque ésta afecta al comportamiento electroquímico del electrodo. Primero, un electrodo con una alta densidad de VACNTs facilita la interpretación de la cinética de transferencia electrónica, ya que es razonable asumir una homogeneidad espacial del material del electrodo. Por tanto, los ritmos de transferencia electrónica observados pueden ser atribuidos solamente a las propiedades morfológicas de los VACNTs y no a una combinación de éstos y el sustrato. Segundo, es factible el uso de modelos de transporte conocidos y bien definidos para la interpretación de las medidas, como los que contemplan la difusión plana y hemisférica, dependiendo de la geometría real del electrodo. Además, el control de la densidad de VACNTs es de gran interés en el área de biosensores, donde es necesaria la disponibilidad combinada de puntos de transferencia electrónica y de anclaje para biomoléculas.

En la figura 5.2-8.d, el voltamograma muestra la respuesta del electrodo de Ir justo después del depósito de VACNTs. La corriente se ha incrementado en un orden de magnitud con respecto al paso anterior, lo cual sugiere que ahora la totalidad del microdisco está en contacto con la solución, pero la transferencia electrónica ha empeorado significativamente. De hecho, no se observan picos de reducción ni la forma sigmoideal de los estadios anteriores. Esto se asocia a la presencia de una capa de a-C recubriendo los VACNTs y que se genera como producto secundario en el proceso PECVD. De cara a la eliminación de esta “piel” de carbono, se sometió el chip a un plasma de H<sub>2</sub>O en el mismo sistema de depósito, siguiendo los pasos del trabajo descrito en [Huang, S. M. et al., 2002]. Para ello, se escogió una potencia de plasma RF de 50 W (que generó un potencial de autopolarización de - 425 V), y una presión de 50 Pa. Aunque el mecanismo no se comprende completamente todavía, el plasma de H<sub>2</sub>O presumiblemente oxida el a-C, que es retirado en forma de CO<sub>2</sub>. La figura 5.2-7.b muestra una imagen de VACNTs después del tratamiento. Las estructuras aparecen ligeramente más delgadas, a la vez que se distingue de manera más clara las partículas metálicas de las puntas.

De cara a asegurar que la respuesta electroquímica es debida solamente a los VACNTs y no a los restos de material catalizador, también se retiraron las partículas de Fe presentes en sus extremos superiores. Para ello, se sumergieron los chips en una solución de HNO<sub>3</sub> 6 M durante 10 min, bajo agitación constante (*stirring*). No obstante, se comprobó que el HNO<sub>3</sub> por sí mismo no es suficiente para eliminar el material catalizador. Esto es debido a que la delgada capa de carbono amorfo que las recubre (ver § 4.2.2) protege al Fe de ser atacado por el ácido. Como prueba de ello, los VACNTs de la figura 5.2-7.c no fueron sometidos a un plasma de H<sub>2</sub>O, por lo que conservan la partícula de Ni en su extremo tras su inmersión en HNO<sub>3</sub>. En cambio, los VACNTs de la figura 5.2-7.d, que sí fueron sometidos a un plasma de H<sub>2</sub>O, carecen de partícula catalizadora en las puntas. La voltametría cíclica de los VACNTs “purificados” se expone en la figura 5.2-8.e. El voltamograma ha recobrado los picos de oxidación y reducción propios de un comportamiento reversible o casi reversible. De manera similar a los electrodos de HOPG, donde la transferencia electrónica ocurre preferencialmente en los defectos y entre los planos grafiticos, la transferencia electrónica debe ocurrir indistintamente en las puntas y en las paredes de estos

VACNTs [Banks C. E. et al., 2006]. La figura 5.2-7.e muestra en detalle la estructura de tipo bambú de las estructuras mediante HRTEM. En ella se aprecian los bordes de los planos gráficos donde el intercambio electrónico tiene lugar.

Aunque la magnitud de los picos en la figura 5.2-8.e es ligeramente menor que en el electrodo de Ir original, el carácter de electrodo plano del dispositivo es evidente por la presencia de picos en el voltamograma. Sin embargo, todavía no está claro porqué el dispositivo modificado presenta un pico de corriente menor respecto al microelectrodo original. Podría ser debido al efecto pasivador del  $\text{SiO}_x$  depositado sobre el electrodo de Ir, o a partículas de polvo que reducen la superficie efectiva de los electrodos. En cualquier caso, el electrodo resultante muestra propiedades electrocatalíticas excelentes. La separación pico a pico permanece alrededor de los 70 mV al menos hasta  $2 \text{ Vs}^{-1}$ . Además, sorprendentemente, la corriente capacitiva de estos electrodos modificados con VACNTs es comparable a la observada en el microelectrodo original, lo que representa una ventaja importante en este tipo de dispositivos.

En paralelo, se observó que el adelgazamiento de los VACNTs producido por el tratamiento en plasma de  $\text{H}_2\text{O}$  hace que éstos se vuelvan frágiles mecánicamente, como se comprobó con la muestra 18B05. Dicha muestra fue fragmentada en dos porciones, que fueron expuestas a un plasma de  $\text{H}_2\text{O}$ , una durante 80 s y la otra durante 300 s. Posteriormente, ambas porciones fueron sumergidas durante 10 min en una solución de  $\text{HNO}_3$  6 M (figura 5.2-9.a y figura 5.2-9.b). Durante su inmersión en la solución ácida, probablemente debido a efectos de capilaridad [Liu H. et al., 2004], los VACNTs se doblan hasta encontrarse con sus estructuras vecinas y formar haces. Este efecto es más pronunciado conforme aumenta el tiempo de exposición al plasma de  $\text{H}_2\text{O}$ , lo cual revela un desgaste de su estructura debido al bombardeo iónico. En el caso de los VACNTs crecidos sobre los microelectrodos, el tiempo de exposición al plasma es de 60 s, por lo que se espera que conserven su robustez original. Por otro lado, no se puede asegurar que el fenómeno de agrupamiento sea irreversible, puesto que las imágenes han sido tomadas “en seco”. Podría ocurrir que al sumergir de nuevo el dispositivo en una solución acuosa los VACNTs vuelvan a separarse.

Por último, debe haber un efecto adicional producido por el tratamiento en  $\text{HNO}_3$ . Aparte de disolver la partícula metálica de las puntas, es muy probable que la

exposición de los VACNTs a  $\text{HNO}_3$  provoque la aparición de grupos hidroxílicos y/o carboxílicos en los bordes de los planos gráfiticos en contacto con la solución. Esto se desprende de las distorsiones que aparecen en los voltamogramas cíclicos, después del pico de reducción correspondiente al complejo de Ru disuelto, registrado a ritmos de rastreo moderadamente altos. Tal como se muestra en la figura 5.2-10, los voltamogramas se ensanchan por encima de los  $200 \text{ mVs}^{-1}$ , quizás debido a la absorción débil del complejo de rutenio positivo sobre las terminaciones carboxílicas hidrolizadas presentes en los VACNTs. Es pausable que el ensanchamiento de los voltamogramas sea debido a la absorción ya que éste se hace más pronunciado a medida que se aumenta el ritmo de rastreo de los voltamogramas. De hecho, la contribución del material absorbido se hace más importante en comparación con la difusión para ritmos de rastreo crecientes [Wopschal Rh. et al., 1967]. El  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  debe estar siendo absorbido en el microelectrodo modificado debido a las interacciones electrostáticas entre el complejo y los grupos carboxílicos cargados negativamente anclados sobre la superficie de los VACNTs.

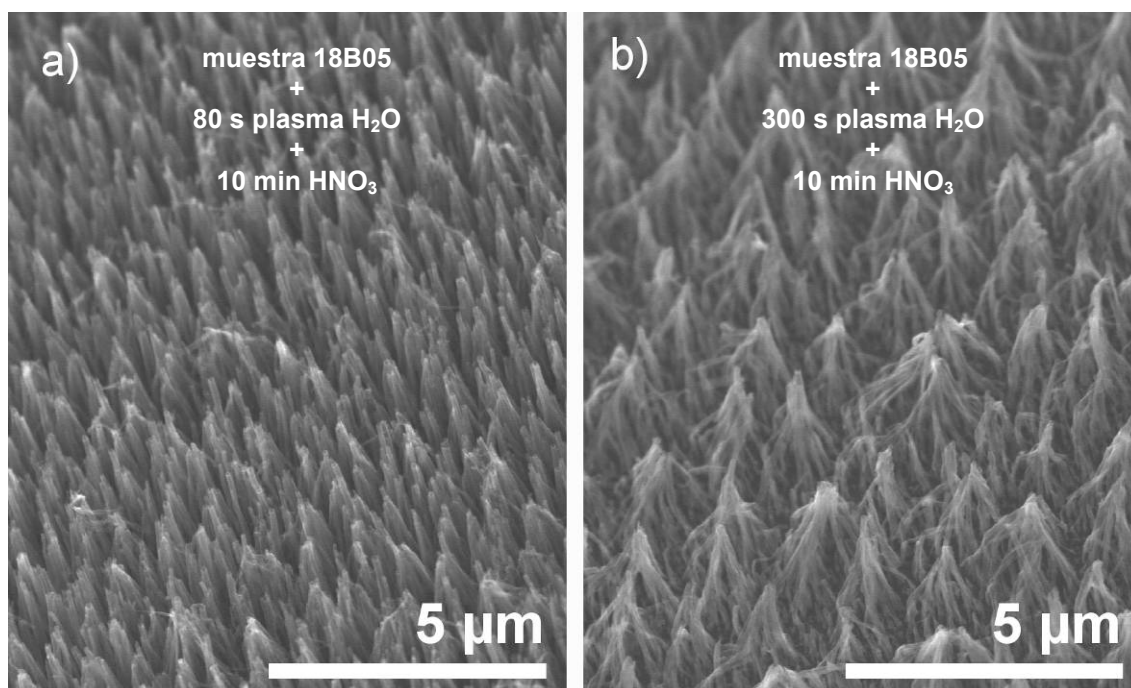


Figura 5.2-9. Micrografías SEM donde se ilustra el efecto de agrupamiento de los VACNTs después de ser sumergidos en  $\text{HNO}_3$ . Este fenómeno está correlacionado con su exposición previa a un plasma de  $\text{H}_2\text{O}$ : durante 80 s (a), y durante 300 s (b). Ambas fotos pertenecen a dos fragmentos de la misma muestra.

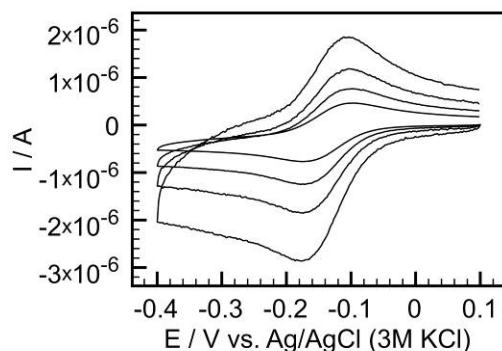


Figura 5.2-10. Voltametrías cíclicas de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en el electrodo de VACNTs con ritmos de rastreo de 200, 500, 1000, 2000  $\text{mVs}^{-1}$ . El ensanchamiento después del pico de reducción controlada por difusión se debe a la absorción del complejo de rutenio sobre los VACNTs.

En cualquier caso, la presencia de terminaciones  $-\text{OH}$  y  $-\text{COOH}$  puede resultar provechosa en ciertas aplicaciones donde se desee el anclaje de otros grupos funcionales o incluso biomoléculas [Yang W. R. et al., 2007; Pumera M. et al., 2007; Yin Y. J., 2005].

Otro aspecto remarcable de estos nuevos dispositivos es su robustez y estabilidad a largo plazo. Si bien el pulido mediante compuestos abrasivos (común en otros electrodos basados en capas delgadas) es inviable en nuestros electrodos modificados, los VACNTs no requieren activación electroquímica alguna para que sean operativos. Incluso después de semanas de almacenamiento, éstos presentan una disminución nula o casi nula en sus propiedades electroquímicas.

---

## 6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

Se ha diseñado y construido un prototipo de reactor experimental para el depósito de CNTs mediante PECVD. Las principales características de este sistema son su robustez y reproducibilidad.

Se ha definido un proceso secuencial *in-situ* para el depósito de CNTs. En este proceso se suceden diversas tecnologías:

- Pulverización catódica asistida con magnetrón para el depósito de las capas nanométricas catalizadoras.
- Tratamiento térmico a temperaturas entre 500 y 900 °C de las capas para la formación de partículas nanométricas catalizadoras.
- Depósito químico en fase vapor (CVD) a partir de gases precursores de carbono para el crecimiento de CNTs.
- Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) RF y DC–pulsada a partir de gases precursores de carbono para el crecimiento de CNTs alineados.

Se ha demostrado la eficiencia de la técnica de pulverización catódica asistida con magnetrón para esta aplicación, que permite un control preciso del espesor (unos pocos nanómetros) de las capas de metal catalizador y una excelente reproducibilidad, y la eficacia del tratamiento térmico posterior que da lugar a la formación de partículas nanométricas por granulación térmica.

Se ha observado que el diámetro medio de estas partículas aumenta con el espesor original de la capa metálica catalizadora. Por otro lado, la densidad de partículas aumenta con el espesor de la capa inicial, pero este aumento viene limitado por un mecanismo de coalescencia entre nanoislas vecinas.

Las técnicas de microanálisis (EDX, EELS) y difracción de electrones (SAED) aportaron información sobre la estructura y composición de las partículas catalizadoras halladas en el interior de los CNTs sintetizados mediante PECVD en el sistema experimental aquí presentado. En todos los casos estudiados en los que la partícula

---

catalizadora resultó activa para el crecimiento de CNTs, se encontraron las fases cristalinas correspondientes al metal puro y no se detectaron fases de óxidos ni de carburos.

Se ha demostrado experimentalmente la posibilidad de uso de barreras de difusión para el crecimiento de CNTs sobre Cu en vistas a las aplicaciones en electrodos de potencia y en microelectrodos en procesos electroquímicos.

Se han probado diversos materiales cerámicos como barrera de difusión: SiO<sub>x</sub>, TiN, ITO, SiN<sub>x</sub>. De entre estos, aunque las tres primeras se han mostrado eficaces, los mejores resultados han sido obtenidos con SiO<sub>x</sub> y TiN.

En el caso del TiN depositado mediante el sistema CFUBMSIP en Teer Coatings Ltd. (UK), se ha demostrado que su comportamiento como barrera de difusión es óptimo cuando se deposita bajo condiciones de  $V_{BIAS} = -50$  V, lo cual está ligado a una presencia mínima de vacantes de N y Ti. Para este recubrimiento, se encontró que  $D_0 = (3,0 \pm 1,3) \cdot 10^3 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $E_D = 1,00 \pm 0,04 \text{ eV}$ .

En los CNTs obtenidos por CVD mediante inyección de ferroceno, se ha evidenciado una clara influencia de la interacción sustrato-catalizador en la morfología de las estructuras sintetizadas. Los CNTs/cuarzo presentaron mayor perfección estructural, tal como se pudo comprobar mediante espectroscopia Raman y TEM. El material catalizador encapsulado que se encontró en el interior de las nanoestructuras sintetizadas consistió en una mezcla de  $\alpha$ -Fe y Fe<sub>3</sub>C. En los CNTs crecidos sobre cuarzo, además, se identificó una fase estable de  $\gamma$ -Fe.

Mediante la medición de la concentración de Fe en profundidad en la capa de SiN<sub>x</sub>, se ha deducido el coeficiente de difusión del Fe en este material (a 750 °C) con un valor de  $D = 0,003 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor se halla un orden de magnitud por debajo del valor hallado para la difusión de Fe en las capas de TiN depositadas mediante el sistema CFUBMSIP, aunque existen importantes diferencias en el método para calcular este valor, más fiables para el último caso.

Se han depositado VACNTs aislados sobre sustratos de silicio litografiados mediante EBL utilizando Ni como catalizador. La morfología de las estructuras sintetizadas ha

contribuido a comprender los mecanismos de crecimiento y alineamiento de los VACNTs.

Se ha demostrado que la utilización de una fuente de DC-pulsada para la síntesis de CNTs mediante PECVD produce estructuras más cortas que las obtenidas con una fuente RF, bajo las mismas condiciones de potencia. Estas diferencias se han asociado a la relación entre especies precursoras del crecimiento y especies responsables de la erosión iónica, mayor para los plasmas de RF.

Se ha evidenciado que en el crecimiento de CNTs mediante PECVD, sobre c-Si con una capa nativa de óxido, el aumento de la temperatura produce VACNTs más largos, pero que a partir de un cierto valor ( $> 700$  °C), la partícula catalizadora puede fragmentarse en varias partes activas, dando lugar a estructuras ostensiblemente más largas, fruto de un crecimiento simultáneo desde la base y la punta. Este tipo de crecimiento es considerado como una evidencia del mecanismo de alineamiento propuesto por Merkulov y colaboradores

Una temperatura excesivamente elevada puede llevar a la desactivación del catalizador, bien debido a su total difusión en el sustrato o a la formación de un nuevo compuesto (siliciuros). Mediante EDX, se ha acotado el grado de contaminación (Si) máximo permitido en Ni para mantener su actividad catalítica. Este porcentaje se halla entre un 10 y un 30 %.

Se ha verificado que los CNTs producidos en este trabajo se empiezan a oxidar alrededor de los 420 °C. Concretamente, en los VACNTs obtenidos mediante PECVD se observa claramente como el proceso de oxidación empieza preferentemente en los extremos del tubo, y continúa en las paredes.

El comportamiento de los dispositivos LDAP tratados con CNTs presenta unas características similares a los LDAP sin modificar y el estudio realizado no es concluyente. Es necesario un estudio más amplio para poder evaluar correctamente el efecto de la introducción de VACNTs en la interficie electrodo-barra láser.

Este estudio ha permitido evaluar la densidad de corriente media admitida por los CNTs depositados, con un valor alrededor de  $3 \cdot 10^4$  Acm<sup>-2</sup>.



---

Se ha desarrollado microelectrodos para aplicaciones electroanalíticas, donde el material activo son VACNTs. Los electrodos obtenidos de esta manera presentan varias ventajas sobre otros electrodos basados en CNTs, de las cuales se destacan como las más relevantes:

- Su baja corriente capacitiva, la cual es comparable a las encontradas en electrodos metálicos.
- Su rápida cinética de transferencia electrónica
- La posibilidad de confinar los VACNTs utilizando técnicas de fotolitografía estándares.

El estudio de la interacción catalizador-sustrato en relación al crecimiento de CNTs se muestra como un campo todavía poco explorado. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo se pueden establecer nuevos focos de investigación. Si bien un elevado coeficiente de difusión del catalizador en el sustrato representa un problema para ciertas aplicaciones, el control sobre su estructura superficial puede ofrecer interesantes ventajas, tales como la posibilidad de modular la densidad de CNTs sin necesidad de emplear técnicas litográficas.

Existen varios aspectos de gran relevancia en los que se debería profundizar en un futuro próximo. Por ejemplo, el contacto eléctrico entre CNT y sustrato o bien el efecto del plasma sobre el crecimiento. En este último caso, sería de gran interés el estudio del plasma mediante técnicas intrusivas como la sonda de Langmuir, de cara a obtener medidas de parámetros fundamentales como son la temperatura y densidad electrónicas del plasma.

Los CNTs sintetizados en nuestro reactor son un material idóneo para aplicaciones en las que se desea una gran superficie específica unida a una buena conductividad eléctrica. Además, su estructura tipo bambú garantiza una elevada área efectiva de intercambio de cargas, en contraposición a MWCNTs con paredes paralelas a su eje natural. Por lo tanto, es de gran interés continuar con las aplicaciones que se han desarrollado en este trabajo, a la vez que apostar por futuras aplicaciones relacionadas con el uso de estas nanoestructuras como material de electrodo en supercondensadores, pilas de combustible o células solares.

---

## 7 ANEXOS

---

### 7.1 ANEXO I. Difusión en sólidos

La difusión entre dos materiales, puros y químicamente homogéneos conectados por una superficie plana se puede modelizar mediante la ley de Fick [Ohring M., 1992]:

$$J = -D \frac{dC(x)}{dx} \quad (7.1.a)$$

En la que se establece una relación de proporción entre el flujo de átomos que se difunden a través de la interficie que separa a los dos materiales  $J$  con el gradiente de concentración instantáneo  $C(x)$  (átomos·m<sup>-3</sup>). El signo negativo indica que el flujo de átomos se considera en el mismo sentido en el que disminuye la concentración. El coeficiente de difusión  $D$  es característico del material difundido y el material donde se difunde y está expresado en unidades de m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Esta cantidad depende de la temperatura, generalmente, según la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-E_D / k_B T) \quad (7.1.b)$$

En la que  $D_0$  es una constante asociada, nuevamente, al material difundido y al material en el que éste se difunde, y se puede entender como la difusividad máxima de un material en otro cuando la temperatura tiende a infinito.  $E_D$  es la energía de activación del proceso de difusión, expresado en unidades de energía/átomo, y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

Matriz: Cu	$D_0$ (10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$E_D$ (eV/átomo)	Rango T (°C)
Fe	1,4	2,25	719 – 1083
Ni	2,7	2,45	743 – 1076
Co	1,93	2,35	702 – 1088
Al	0,08	1,88	700 – 1075
Si	0,07	1,78	700 – 1050
S	23	2,14	800 – 1000

Tabla 7.1-1. Valores correspondientes a la difusividad de varios elementos en una matriz de Cu.

Esta es una ley general que se aplica también al caso de sólidos y, concretamente, al caso de la difusión de átomos desde una capa delgada depositada sobre un sustrato sólido. La tabla 7.1-1 muestra diversos valores de  $D_0$  y  $E_D$  de diversos elementos cuando se difunden en una matriz de Cu, para un rango de temperaturas determinado.

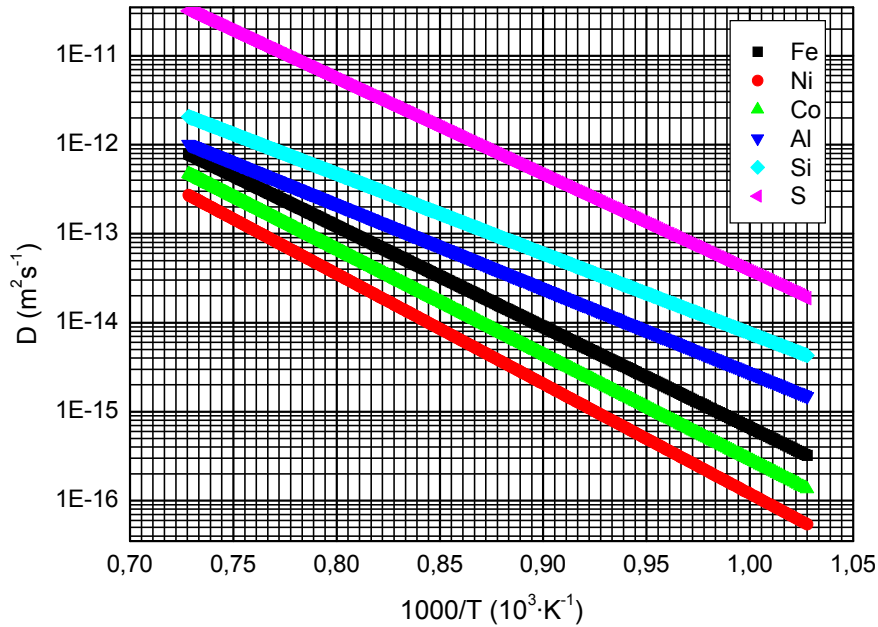


Figura 7.1-1. Dependencia con la temperatura de los coeficientes de difusión de varios elementos en una matriz de Cu.

Si se introduce una dependencia temporal en la concentración, se deduce la siguiente ecuación diferencial, denominada segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (7.1.c)$$

Si asumimos un coeficiente de difusión  $D$  independiente de  $C$  y de  $x$ , la ecuación se simplifica de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (7.1.d)$$

Para una solución a esta ecuación, imaginamos la situación ideal en la que tenemos un material de espesor semi-infinito (a efectos prácticos) en el que se difunde una capa ultradelgada de otro material (o el mismo), ambos sólidos monoatómicos y unidos por

una superficie plana. Se pueden considerar entonces las siguientes condiciones de contorno para  $C(x,t)$ :

$$\begin{aligned} - C(x,0) &= 0 && \text{para } 0 < x < \infty \\ - C(\infty,t) &= 0 && \text{para } t > 0 \\ - \int_0^{\infty} C(x,t) dx &= S_0 \end{aligned}$$

Donde  $S_0$  se considera como una fuente instantánea de átomos por unidad de superficie. La función  $C(x,t)$  que satisface la ecuación (7.1.d) en las condiciones de contorno especificadas resulta:

$$C(x,t) = \frac{S_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.1.e)$$

En la figura 7.1-2 se puede apreciar cómo varía el perfil de la concentración  $C(x,t)$  en función de la profundidad, para diferentes valores de  $t$ , en el caso de una lámina delgada de Fe sobre Cu a 700 °C (datos de  $D_0$  y  $E_D$  para Fe difundido en Cu obtenidos de [Mackliet C. A., 1958]. Tomando  $\sqrt{4Dt}$  como un valor indicativo de la penetración del material difundido en función del tiempo, podemos extraer que la capa de Fe penetra en el Cu, a 700 °C, hasta una profundidad de  $\sim 30$  nm en menos de 1 segundo, de acuerdo con el modelo utilizado. Si en lugar de considerar una lámina ultradelgada consideramos una lámina gruesa, entonces debemos cambiar una de las condiciones de contorno:

$$C(0,t) = C_0$$

Esta condición corresponde a una concentración constante en la interficie que separa los dos materiales, es decir, que a lo largo del tiempo el número de átomos que atraviesan la interficie se considera constante, al menos hasta que se consume la capa. Así pues, la solución que se obtiene para la ecuación (7.1.d) es:

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) = C_c \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} e^{-z^2} dz\right) \quad (7.1.f)$$

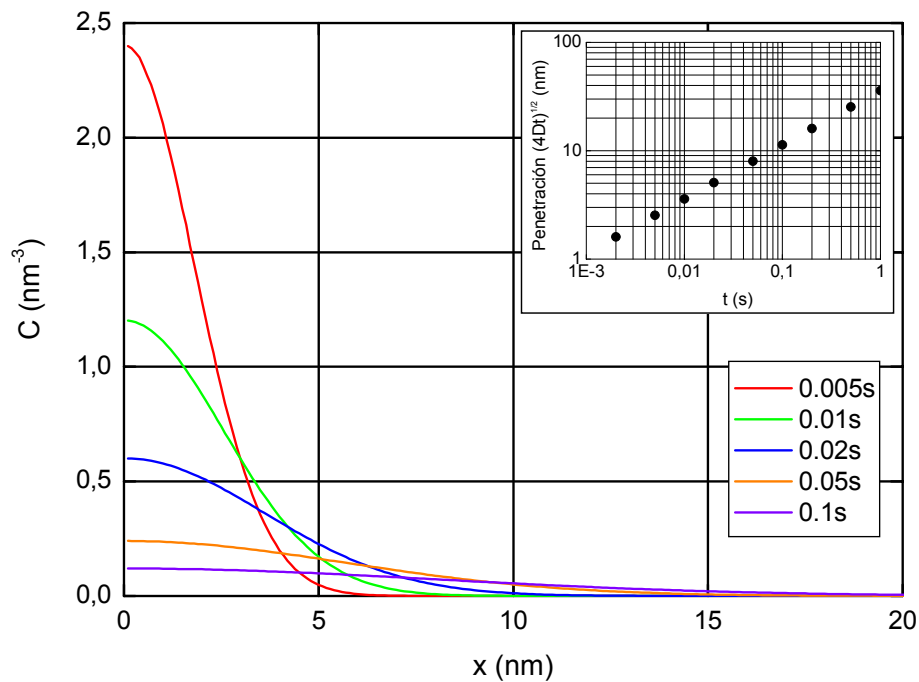


Figura 7.1-2 Evolución de la concentración en función de la profundidad  $x$ , en diferentes instantes, para una lámina ultradelgada de Fe (BCC) que se difunde en una matriz de Cu a 700 °C. En escala logarítmica, se representa la penetración del material en función del tiempo.

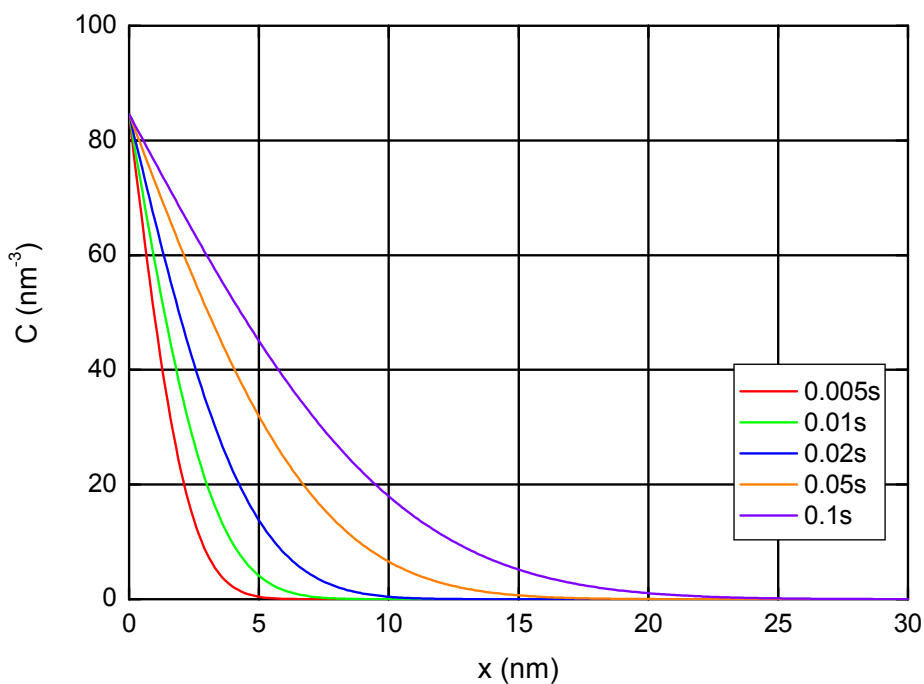
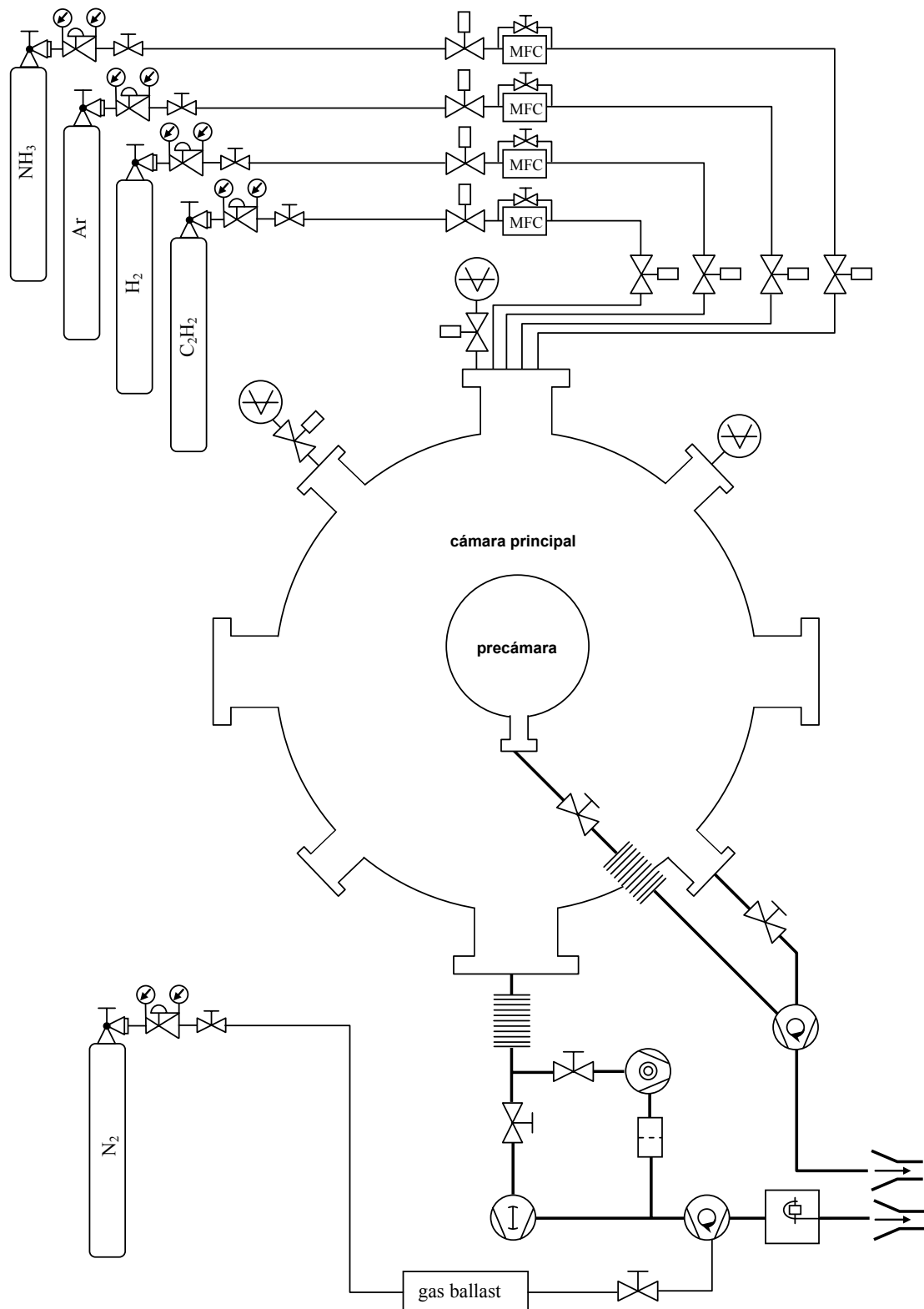









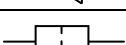





Figura 7.1-3. Evolución de la concentración en función de la profundidad  $x$ , en diferentes instantes, para una capa gruesa de Fe (bcc) que se difunde en una matriz de Cu a 700 °C. En este caso, se considera una concentración constante en la interficie a lo largo del tiempo. La longitud de penetración es  $(4Dt)^{1/2}$  también.

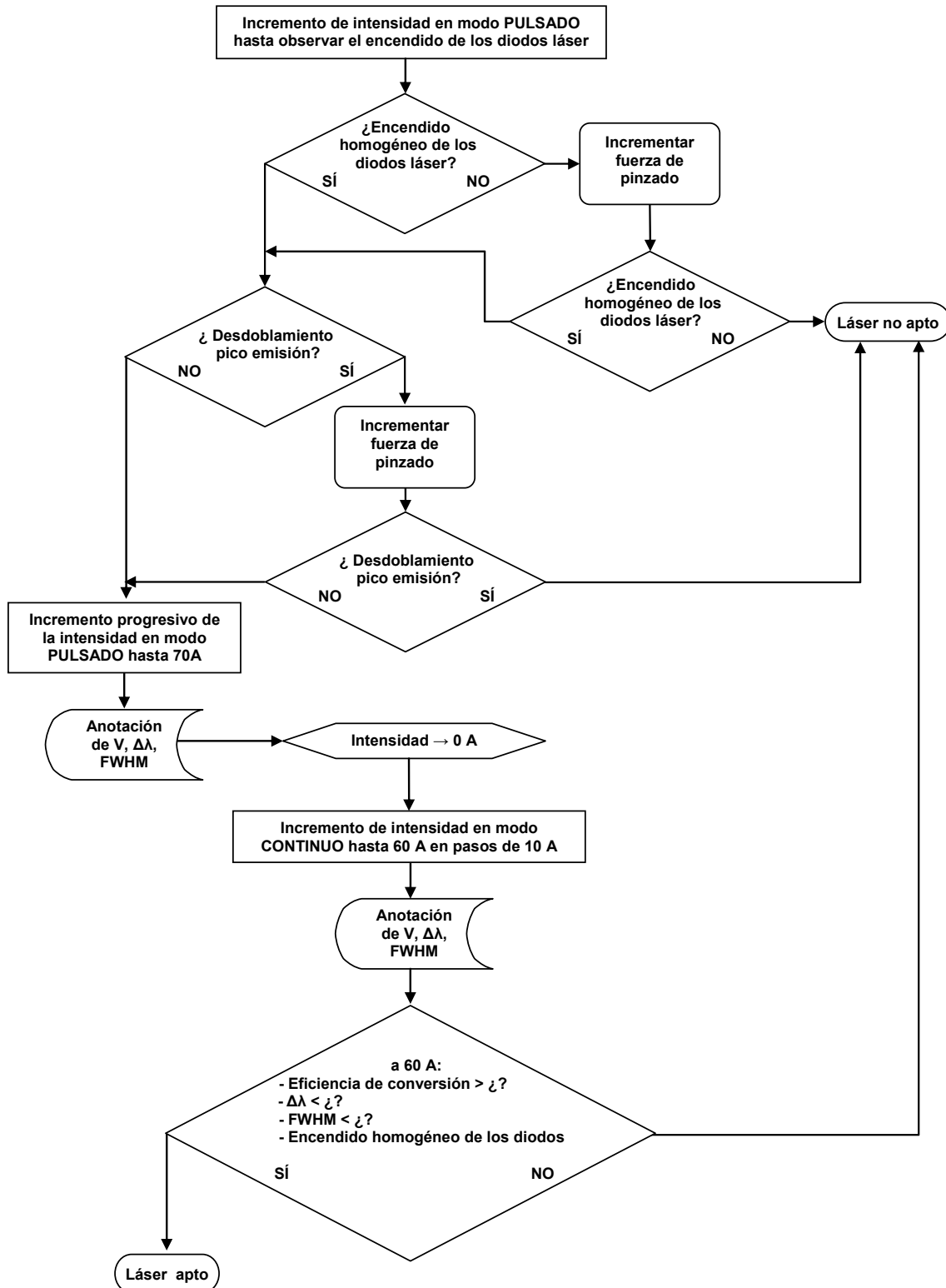
## 7.2 ANEXO II. Sistema de vacío y gestión de gases (esquema)



Relación de símbolos y significación:

Símbolos de vacío	
	Conexión flexible
	Controlador de flujo másico
	Bomba rotatoria
	Bomba turbomolecular
	Bomba "roots"
	Válvula manual
	Válvula de botella y válvula principal
	Válvula neumática
	Regulador de presión con indicadores de alta y baja presión
	Filtro de gas (alúmina)
	Medidor de presión
	Salida de gas
	Trampa de aceite

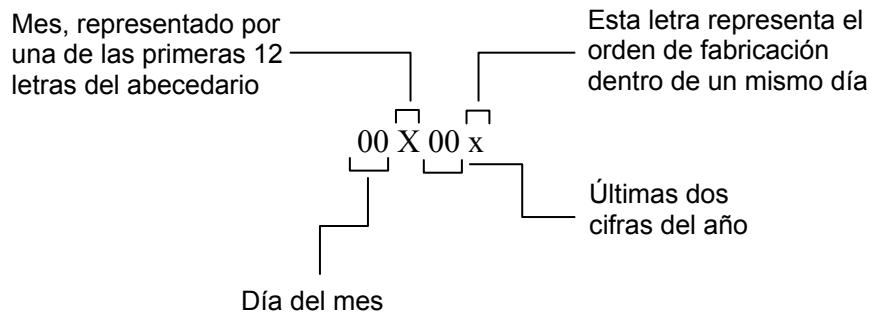
### 7.3 ANEXO III. Proceso de validación de un LDAP





## 7.4 ANEXO IV. Listado de muestras y condiciones de depósito

En este apartado se expone un listado con las muestras escogidas para los estudios presentados en el presente trabajo, acompañadas de las respectivas condiciones de depósito. Dado que no todas las muestras se han sintetizado bajo las mismas condiciones de depósito, ni en los mismos sistemas experimentales, podrá observarse como en algunos casos las columnas y las filas de la tabla varían en tamaño y distribución. La nomenclatura de las muestras corresponde simplemente a la fecha de depósito de los CNTs, según el patrón siguiente:



Muestra	CATALIZADOR						DEPÓSITO DE CNTs							
	Sustrato(s)	Barrera de difusión	Grosor (nm)	Material catalizador	Grosor (nm)	Comentarios Adicionales	Tipo de Proceso	$\Phi_{C_2H_2}:\Phi_{NH_3}$ (sccm)	T (°C)	P <sub>plasma</sub> (W)	V <sub>BIAS</sub> (V)	P (Pa)	t (min)	Comentarios adicionales
18A04a	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Co	4	sistema calefactor antiguo	thermal-CVD	75:75	650	-	-	100	15	
18A04b	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Co	4	sistema calefactor antiguo	thermal-CVD	75:75	800	-	-	100	15	
22C04	Cu	-	-	Co	4	sistema calefactor antiguo	rf-PECVD	37:75	650	79	-430	65	9	
22E04	Cu	-	-	Co	6		rf-PECVD	50:50	650	89	-400	70	15	probado en MONOCROM S.L.
05G04	Cu	-	-	Co	6		thermal-CVD	100:50	650	-	-	110	10	probado en MONOCROM S.L.
13G04	Cu	-	-	Co	6		rf-PECVD	50:50	650	92,5	-400	65	15	probado en MONOCROM S.L.
18B05	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Ni	6		rf-PECVD	25:50	700	34	-420	68	13	probado en MONOCROM S.L.
18B05b	Cu	-	-	Ni	7		rf-PECVD	25:50	700	34	-420	68	10	probado en MONOCROM S.L.
25B05	Cu								700					
	Si	SiO <sub>2</sub>	500	Ni	6		rf-PECVD	50:50		30	-425	64	12	
02C05	Cu	-	-	Fe	4		rf-PECVD	25:50	650	34	-	65	15	
19D05	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Ni	4	EBL. Motivo: D <sub>N</sub> = 100 nm <sup>54</sup>	rf-PECVD	25:50	700	45	-420	90	13	
28D05	Cu	-	-	Co	8									
	Cu	Ti+SiO <sub>x</sub>	20+10	Fe	4		rf-PECVD	25:50	700	43	-425	100	10	
					10									
02E05	Cu	SiO <sub>x</sub>	30	Ni	5		rf-PECVD	25:50	700	18	-400	100	10	medida V <sub>BIAS</sub> no fiable

<sup>54</sup> DN equivale a “Diametro nominal del motivo litografiado mediante EBL”

Muestra	CATALIZADOR						DEPÓSITO DE CNTs								
	Sustrato(s)	Barrera de difusión	Grosor (nm)	Material catalizador	Grosor (nm)	Comentarios Adicionales	Tipo de Proceso	$\Phi_{C_2H_2}:\Phi_{NH_3}$ (sccm)	T (°C)	P <sub>plasma</sub> (W)	V <sub>BIAS</sub> (V)	P (Pa)	t (min)	Comentarios adicionales	
27G05	Cu	ITO	80	Ferroceno (8,76 % en masa, disuelto en tolueno)	-	ITO depositado en EE Dept. <sup>55</sup>	thermal-CVD inyección ferroceno	Ar: 2,4 l·min <sup>-1</sup> ; H <sub>2</sub> : 0,25 l·min <sup>-1</sup>	750	-	-	Atmosf.	120	Realizado en MS&M Dept. <sup>56</sup>	
	Cu	-	-												
	SiO <sub>2</sub>	-	-												
05H05ITO	Cu	ITO	8	Ferroceno (8,76 % en masa, disuelto en tolueno)	-	ITO depositado en EE Dept.	thermal-CVD inyección ferroceno	Ar: 2,4 l·min <sup>-1</sup> ; H <sub>2</sub> : 0,25 l·min <sup>-1</sup>	750	-	-	Atmosf.	120	Realizado en MS&M Dept.	
05H05SiN	Cu	SiN <sub>x</sub>	50												SiN <sub>x</sub> depositado en EE Dept.
05H05TiN	Cu	TiN	20												TiN depositado en EE Dept.
19A06	Cu	-	-	Fe	20		thermal-CVD	25:50	700	-	-	100	15		
03D06	Cu	SiO <sub>x</sub>	35	Fe	4	oxidado térmicamente Sin tratamiento	rf-PECVD	25:50	700	40	-400	100	15		
				Ni	4	oxidado térmicamente Sin tratamiento									
24D06	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Ni	4	EBL. Motivo: D <sub>N</sub> = 100 nm	rf-PECVD	25:50	700	40	-420	100	15		
					10										
					20										
					4	EBL. Motivo: D <sub>N</sub> = 300 nm									
					10										
					20										

<sup>55</sup> Electrical Engineering department (University of Cambridge).

<sup>56</sup> Material science and metallurgy department (University of Cambridge).

Muestra	CATALIZADOR						DEPÓSITO DE CNTs							
	Sustrato(s)	Barrera de difusión	Grosor (nm)	Material catalizador	Grosor (nm)	Comentarios Adicionales	Tipo de Proceso	$\Phi_{C_2H_2}:\Phi_{NH_3}$ (sccm)	T (°C)	P <sub>plasma</sub> (W)	V <sub>BIAS</sub> (V)	P (Pa)	t (min)	Comentarios adicionales
23E06	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Fe	4		pulsed-dc-PECVD	25:50	700	P=100 W V=-320 V I=0,31 A F=150 kHz $\tau_r=2,416 \mu s$	-850	100	15	V <sub>BIAS</sub> medido con osciloscopio (pico (-))
21F06b	Cu	SiO <sub>x</sub>	35	Ni	4	Ánodo láser	rf-PECVD	25:50	600	50	-400	100	15	probado en MONOCROM S.L.
21F06c						Cátodo láser								
23F06b	Cu	SiO <sub>x</sub>	35	Ni	4	Ánodo láser	pulsed-dc-PECVD	25:50	600	P=100 W V=-315 V I=0,31 A F=150 kHz, $\tau_r=2,416 \mu s$	-850	100	15	V <sub>BIAS</sub> medido con osciloscopio (pico (-)) probado en MONOCROM S.L.
23F06c						Cátodo láser								
27F06b	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Fe	4		rf-PECVD	25:50	700	50	-325	100	18	
17G06A	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Fe	4		rf-PECVD	25:50	700	100	-530	100	18	
17G06B	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Fe	4		pulsed-dc-PECVD	25:50	700	P=50 W V=-213 V I=0,23 A F=150 kHz $\tau_r=2,416 \mu s$	-600	100	18	V <sub>BIAS</sub> medido con osciloscopio (pico (-))
03J06	$\mu$ -electrodos Pt	SiO <sub>x</sub>	35	Fe	4	Sustratos suministrados por el CNM	rf-PECVD	25:50	700	50	-430	100	15	Enviados al CNM para test electroquímico
	$\mu$ -electrodos Au													
04E07	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Co	1,7		rf-PECVD	25:50	750	50	-430	100	15	
					3,5									
					7,0									
					13,9									
31E07	$\mu$ -electrodos Pt/Si	SiO <sub>x</sub>	35	Fe	4	Sustratos suministrados por el CNM	rf-PECVD	25:50	700	57	-400	100	15	Enviados al CNM para test electroquímico
	$\mu$ -electrodos Ir/Si													
	$\mu$ -electrodos Au/Si													
	$\mu$ -electrodos Au/SiO <sub>2</sub>													

Muestra	CATALIZADOR						DEPÓSITO DE CNTs							
	Sustrato(s)	Barrera de difusión	Grosor (nm)	Material catalizador	Grosor (nm)	Comentarios Adicionales	Tipo de Proceso	$\Phi_{C_2H_2}:\Phi_{NH_3}$ (sccm)	T (°C)	P <sub>plasma</sub> (W)	V <sub>BIAS</sub> (V)	P (Pa)	t (min)	Comentarios adicionales
10E07	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Co	8		rf-PECVD	25:50	700	76	-400	100	15	
10J07	$\mu$ -electrodos Ir/Si	SiO <sub>x</sub>	23	Fe	4		rf-PECVD	25:50	650	58	-400	100	15	Tratamiento con plasma de H <sub>2</sub> O + inmersión en HNO <sub>3</sub> . Enviados al CNM para test electroquímico
30A08a	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Fe	5 10		rf-PECVD	50:100	600	68	-400	100	15	Nuevo Reactor
	Cu	SiO <sub>x</sub>	23	Fe	5 10									
30A08b	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Fe	5 10		rf-PECVD	50:100	650	61	-380	100	15	Nuevo Reactor
	Cu	SiO <sub>x</sub>	23	Fe	5 10									
30A08c	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Fe	5 10		rf-PECVD	50:100	700	68	-395	100	15	Nuevo Reactor
	Cu	SiO <sub>x</sub>	23	Fe	5 10									
30A08d	Si	SiO <sub>x</sub> nativo	-	Fe	5 10		rf-PECVD	50:100	750	66	-390	100	15	Nuevo Reactor
	Cu	SiO <sub>x</sub>	23	Fe	5 10									
23E08	Cu	TiN	50	Fe	5	V <sub>BIAS-TiN</sub> = -22V V <sub>BIAS-TiN</sub> = -50V V <sub>BIAS-TiN</sub> = -75V V <sub>BIAS-TiN</sub> = -100V V <sub>BIAS-TiN</sub> = -125V	rf-PECVD	50:100	700	70	-390	100	15	Nuevo Reactor. TiN depositado en Teercoatings ltd.

## 7.5 ANEXO V. Listado de Acrónimos

- AES: *Auger Electron Spectroscopy/Spectrometer*
- AFM: *Atomic Force Microscopy/Microscope*
- BWF: *Briet-Wigner-Fano*
- CNF: *Carbon Nanofiber*
- CNT: *Carbon Nanotube*
- CVD: *Chemical Vapor Deposition*
- DC: *Direct Current*
- EBL: *Electron Beam Lithography*
- EELS: *Electron Energy Loss spectroscopy/Spectrometer*
- FED: *Field Emission Display*
- FET: *Field Emission Transistor*
- GMR: *Giant Magnetoresistence*
- HiPCO: *High Pressure (Disproportionation of) Carbon Monoxide*
- LCD: *Liquid Crystal Display*
- LDAP: *Laser de Diodos de Alta Potencia*
- MBE: *Molecular Beam Epitaxy*
- MWCNT: *Multi-Walled Carbon Nanotube*
- PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*
- PID: *Proporcional-integral-derivador/Proportional-Integrative-Derivative*
- QMS: *Quadrupolar Mass Spectroscopy/Spectrometer*
- RBM: *Radial Breathing Modes (Raman)*
- RF: *Radiofrecuencia/Radiofrequency*
- SEM: *Scanning Electron Microscopy/Microscope*
- SIMS: *Secondary Ion Mass Spectrometry/Spectrometer*
- STM: *Scanning Tunneling Microscopy/Microscope*
- SWCNT: *Single-Walled Carbon Nanotube*
- TEM: *Transmisión Electron Microscopy/Microscope*
- TM: *Tangencial Modes (Raman)*
- VACNT: *Vertically Aligned Carbon Nanotube*



## REFERENCIAS

1. Ajayan P. M., Shadler L. S., Giannaris C., Rubio A., "Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness", *Advanced Materials* **12** (10), 750 (2000)
2. Ando Y., Zhao X., Sugai T., Kumar M., "Growing carbon nanotubes", *Materialstoday Revista de octubre*, 22 (2004)
3. Andújar, J. L., Vives M., Corbella C., Bertran E., "Growth of hydrogenated amorphous carbon films in pulsed d.c. methane discharges", *Diamond and Related Materials* **12**, 98 (2003)
4. Anonymous, "Cold cathode used in electron beam apparatus, has emitter made of multiple electroconductive carbon nanotube which is formed at tip of metal probe", Hitachi Hitechnologies Kk, **JP2005032500-A** (2005)
5. Antiochia R., Lavagnini I., Magno F., Valentini T., Palleschi G., "Single-wall carbon nanotube paste electrodes: a comparison with carbon paste, platinum and glassy carbon electrodes via cyclic voltammetric data" *Electroanalysis* **16**, 1451 (2004)
6. Bachilo S. M., Balzano L., Herrera J. E., Pompeo F., Resasco D. E., Weisman R. B., "Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst", *Journal of the American Chemical Society* **125** (37), 11186 (2003)
7. Bachtold A., Hadley P., Nakanishi T., Dekker C., "Logic circuits with carbon nanotube transistors", *Science* **294**, 1317 (2001)
8. Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J., "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Physical Review Letters* **61** (21), 2472 (1988)
9. Baird T., Fryer J. R., Grant B. "Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis reactions at 700°C", *Carbon* **12** (5), 591 (1974)
10. Baker R. T. K., Harris P. S., Thomas R. B., Waite R. J., "Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene", *Journal of Catalysis* **30**, 86 (1973)
11. Baker R. T. K., Waite R. J., "Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene", *Journal of Catalysis* **37**, 101(1975)
12. Banks C. E., Ji X. B., Crossley A., Compton R. G., "Understanding the electrochemical reactivity of bamboo multiwalled carbon nanotubes: the presence of oxygenated species at tube ends may not increase electron transfer kinetics", *Electroanalysis* **18**, 2137 (2006)
13. Bard A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", (2nd ed.; John Wiley & Sons, 2001)
14. Belin T., Epron F., "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", *Materials Science and Engineering B* **119**, 105 (2005)
15. Benoit J. M., Buisson J. P., Chauvet, Godon C., Lefrant S., "Low-frequency Raman studies of multiwalled carbon nanotubes: Experiments and theory", *Physical Review B* **66**, 073417 (2002)
16. Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D., "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", *Physical Review Letters* **54** (20), 4613 (2000)
17. Bethune D. S., Kiang C.-H., de Vries M. S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature* **363**, 605 (1993)
18. Bom D., Andrews R., Jacques D., Anthony J., Chen B., Meier M. S., Selegue J. P., "Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes:evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry", *Nano Letters* **2** (6), 615 (2002)
19. Bose S. M., Gayen S., Behera S. N., "Theory of the tangential G-band feature in the Raman spectra of metallic carbon nanotubes", *Physical Review B* **72**, 153402 (2005)



- 
20. Boskovic B. O., Stolojan V., Rizwan U.A. Khan R. U. A., Haq S., Ravi S., Silva P., "Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature", *Nature Materials* **1**, 165 (2002)
  21. Bower C., Zhou O., Zhou W., Perder D. J., Jin S., "Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapour deposition", *Applied Physics Letters* **77**, 2767 (2000a)
  22. Bower C., Zhu W., Jin S., Zhou O., "Plasma-induced alignment of carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* **77**, 830 (2000b)
  23. Britto P. J., Santhanam K. S. V., Ajayan P. M., "Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine", *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **41** (1), 121 (1996)
  24. Bronikowski M. J., Willis P. A., Colbert D. T., Smith K. A., Smalley R. E., "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPCO process: A parametric study", *Journal of Vacuum Science and Technolgy A* **19** (4) 1800 (2001)
  25. Buffat Ph., Borel J.-P., "Size effect on the melting temperature of gold particles" *Physical Review A* **13** (6), 2287 (1976)
  26. Burke P. J., "AC performance of nanoelectronics: towards a ballistic THz nanotube transistor", *Solid-State Electronics* **48**, 1981 (2004)
  27. Cai H., Cao X., Jiang Y., He P., Fang Y., "Carbon nanotube-enhanced electrochemical DNA biosensor for DNA hybridization detection", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **375** (2), 287 (2003)
  28. Cantoro M., Hofmann S., Pisana S., Scardaci V., Parvez A., Ducati C., Ferrari A. C., Blackburn A. M., Wang K. Y., Robertson J., "Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures", *Nanoletters* **6** (6), 1107 (2006)
  29. Cao A., Xu C., Liang J., Wu D., Wei B., "X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* **344**, 13 (2001)
  30. Casell A. M., Raymakers J. A., Kong J., Dai H., "Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6484 (1999)
  31. Céspedes J. G., Corbella C., Viera G., Galán M., Bertran E., "Characteristics of carbon and carbon-nitride nanostructures produced by plasma deposition from ammonia and methane or acetylene". *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **13**, 447 (2005)
  32. Charlier J.-C., Issi J.-P., "Electronic structure and quantum transport in carbon nanotubes", *Applied Physics A* **67**, 79 (1998)
  33. Cheng Y., Zhang J., Lee Y. Z., Gao B., Dike S., Lin W., Lu J. P., Zhou O., "Dynamic radiography using a carbon-nanotube-based fieldemission X-ray source," *Review of Scientific Instruments* **75** (10), 3264 (2004)
  34. Cheung C. L., Hafner J. H., Lieber C. L., "Carbon nanotube atomic force microscopy tips: direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **97** (8), 3809 (2000)
  35. Chhowalla M., Teo K. B. K., Ducati C., Rupensinghe N. L., Amaratunga G. A. J., Ferrari A. C., Roy D., Robertson J., Milne W. I., "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapour deposition", *Journal of Applied Physics* **90**, 5308 (2001)
  36. Choi K. S., Cho Y. S., Hong S. Y., Park J. B., Kim D. J., Kim H. J., "The role of ammonia treatment in the alignment of the carbon nanotubes synthesized with Ni and Fe via thermal chemical vapour deposition", *Journal of the Korean Physical Society* **39**, S7 (2001)
  37. Choi W. B., Chung D. S., Kang J. H., Kim H. Y., Jin Y. W., Han I. T., Lee Y. H., Jung J. E., Lee N. S., Park G. S., Kim J. M., "Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display", *Applied Physics Letters* **75**, 3129 (1999)
  38. Chowdhury R., Vispute R. D., Jagannadham K., Narayan J., "Characteristics of titanium nitride films grown by pulsed laser deposition", *Journal of Materials Research* **11** (6), 1458 (1996)

39. Chung D-S., Park S. H., Lee H. W., Choi J. H., Cha S. N., Kim J. W., Jang J. E., Min K. W., Cho S. H., Yoon M. J., Lee J. S., Lee C. K., Yoo J. H., Kim J. M., Jung J. E., Jin Y. W., Park Y. J., You J. B., "Carbon nanotube electron emitters with a gated structure using backside exposure processes", *Applied Physics Letters* **80**, (21) 4045 (2002)
40. Ci L., Wei J., Wei B., Liang J., Xu C., Wu D., "Carbon nanofibers and single walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method", *Carbon* **39** (3), 329 (2001)
41. Coll B. F., Dean K. A., Howard E., Johnson S. V., Johnson M. R., Jaskie J. E., "Nano-emissive display technology for large-area HDTV", *Journal of the Society for Information Display* **14**, 477 (2006)
42. Collins P. G., Arnold M. S., Avouris Ph., "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown" *Science* **292**, 706 (2001)
43. Corbella C., "Thin film structures of diamond-like carbon prepared by pulsed plasma techniques", (Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, 2005)
44. Corbella C., Polo M. C., Oncins G, Pascual E., Andújar J. L., Bertran E., "Time resolved electrical measurements of a pulsed-DC methane discharge used in diamond-like carbon films production", *Thin Solid Films* **482**, 172 (2005)
45. Cox J. F., Homan C. G., "Pressure effect on the diffusion of carbon in  $\alpha$ -iron", *Physical Review B* **5** (12), 4755 (1972)
46. Croci M., Arfaoui I., Stöckli T., Chatelain A., Bonard J-M., "A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission", *Microelectronics Journal* **35**, 329 (2004)
47. Cruden B. A., Cassell A. M., Ye Q., Meyyappan M., "Reactor design considerations in the hot filament/direct current plasma synthesis of carbon nanofibers", *Journal of Applied Physics* **94** (6), 4070 (2003)
48. Dai H., "Carbon nanotubes synthesis, integration and properties" *Accounts of Chemical Research* **35**, 1035 (2002)
49. Dai H., Hafner J. H., Rinzler A. G., Colbert D. T., Smalley R. E., "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy" *Nature* **384**, 147 (1996b)
50. Dai H., Rinzler A. G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", *Chemical Physics Letters* **260**, (3-4), 471 (1996a)
51. Dai X. J., Skourtis C., "Substrate characteristics beneath self-aligned carbon-nanotube forests", *Journal of Applied Physics* **103**, 124305 (2008)
52. Davies T. J., Banks C. E., Compton R. G., "Voltammetry at spatially heterogeneous electrodes", *Journal of Solid State Electrochemistry* **9**, 797 (2005a)
53. Davies T. J., Ward-Jones S., Banks C. E., del Campo J., Mas R., Muñoz F. X., Compton R. G., "The cyclic and linear sweep voltammetry of regular arrays of microdisc electrodes: Fitting of experimental data", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **585**, 51 (2005b)
54. De Jonge N., Bonard J. M., "Carbon nanotube electron sources and applications" *Philosophical transactions of the royal society of london series a-mathematical physical and engineering sciences* **362** (1823), 2239 (2004)
55. De Jonge N., Lamy Y., Schoots K., Oosterkamp T. H., "High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube", *Nature* **420**, 393 (2002)
56. De los Arcos T., Garnier M. G., Oelhafen P., Mathys D., Seo J. W., Domingo C., García-Ramos J. V., Sánchez-Cortés S., "Strong influence of buffer layer type on carbon nanotube characteristics", *Carbon* **42** (1), 187 (2004a)
57. De Los Arcos T., Garnier M. G., Seo J. W., Oelhafen P., Thommen V., Mathys D., "The influence of catalyst chemical state and morphology on carbon nanotube growth", *Journal of Physical Chemistry B* **108** (23), 7728 (2004b)

- 
58. De Los Arcos T., Vonau F., Garnier M. G., Thommen V., Boyen H. G., Oelhafen P., Duggelin M., Mathis D., Guggenheim R., "Influence of iron-silicon interaction on the growth of carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters* **80** (13), 2383 (2002)
  59. De Pablo P. J., Martínez M. T., Colchero J., Gómez-Herrero J., Maser W. K., De Benito A. M., Muñoz E., Baró A. M., *Materials Science and Engineering C* **15**, 149 (2001)
  60. Deheer W. A., Bacsá W. S., Chatelain A., Gerfin T., Humphreybaker R., Forro L., Ugarte D., "Aligned carbon nanotube films - production and optical and electronic-properties", *Science* **268** (5212), 845 (1995)
  61. Dehonor M., Masenelli-Varlot K., González-Montiel A., Gauthier C., Cavaille J. Y. , Terrones H., Terrones M., "Nanotube brushes: polystyrene grafted covalently on CN<sub>x</sub> nanotubes by nitroxide-mediated radical polymerization", *Chemical Communications* **42**, 5349 (2005)
  62. Delzeit L., Chen B., Cassell A., Stevens R., Nguyen C., Meyyappan M., "Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth", *Chemical Physics Letters* **348**, 368 (2001)
  63. Demczyk B. G., Wang Y. M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R. O., "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes", *Material Science and Engineering* **A334**, 173 (2002)
  64. Ding F., Rosén A., Bolton K., "Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotube growth", *Journal of Chemical Physics* **121** (6), 2775 (2004)
  65. Ding Z. H., Yao B., Qiu L. X., Lv T. Q., "Raman scattering investigation of nanocrystalline delta-TiN<sub>x</sub> synthesized by solid-state reaction", *Journal of Alloys and Compounds* **421** (1-2), 247 (2006)
  66. Dresselhaus M. S., Dresselhaus S., Charlier J. C., Hernández E., "Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes" *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* **362**, 2065 (2004)
  67. Droppa Jr. R., Hammer P., Carvalho A., Dos Santos M., Alvarez F., "Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes", *Journal of Non-Crystalline Solids* **299**, 874 (2002)
  68. Du C., Yeh J., Pan N., "High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes", *Nanotechnology* **16**, 350 (2005)
  69. Ducati C., Alexandrou I., Chhowalla M., Amaratunga G. A. J., Robertson J., "Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics* **92** (6), 3299 (2002)
  70. Dupuis A. C., "The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes: a review", *Progress in Materials Science* **50**, 929 (2005)
  71. Dushman S., "Electron emission from metals as a function of temperature", *Physical Reviews* **21**, 623 (1923)
  72. Eitan A., Jiang J., Dukes D., Andrews R., Schadler L. S., " Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer", *Chemistry of Materials* **15**, 3198 (2003)
  73. Endo M. et al., "The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)", *Journal of Physical Chemistry of Solids* **54** (2), 1841 (1993)
  74. Endo M., Strano M. S., Ajayan P. M., "Carbon nanotubes. Potential applications of carbon nanotubes" 13-61 (Springer. Berlin, 2008)
  75. Ericson L. M., Fan H., Peng H., Davis V. A., Zhou W., Sulpizio J., Wang Y., Booker R., Vavro J., Guthy C., Nicholas A., Parra-Vasquez G., Kim M. J., Ramesh S., Saini R. K., Kittrell C., Lavin G., Schmidt H., Adams W. W., Billups W. E., Pasquali M., Hwang W. F., Hauge R. H., Fischer J. E., Smalley R. E., "Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers", *Science* **305**, 1447 (2004)
  76. Falvo M. R., Clary G. J., Taylor II R. M., Chi V., Brooks Jr. F. P., Washburn S., Superfine R., "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain", *Nature* **389**, 582 (1997)

77. Fan S., Chapline M. G., Franklin N. R., Tomblor T. W., Cassell A. M., Dai H., "Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties", *Science* **283**, 512 (1999)
78. Faraday M., "The Bakerian Lecture: Experimental relation of gold (and other metals) to light", *Philosophical transactions of the Royal Society* **147**, 155 (1857)
79. Ferrari A. C., Robertson J., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review B* **61** (20), 14095 (2000)
80. Ferrer-Anglada N., Kaempgen M., Skakalova V., Dettlaf-Weglikowska U., Roth S., "Synthesis and characterization of carbon nanotube-conducting polymer thin films", *Diamond and Related Materials* **13** (2), 256 (2004)
81. Fitzer E., Manocha L. M., "Carbon reinforcements and carbon/carbon composites", Springer-Verlag Berlin (1998)
82. Fomenko V.S., "Handbook of thermionic properties", Plenum (New York, 1966)
83. Frackowiak E., Béguin F., "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon* **39** (6), 937 (2001)
84. Fragneaud B., Masenelli-Varlot K., González-Montiel A., Terrones M., Cavaille J. Y., "Efficient coating of N-doped carbon nanotubes with polystyrene using atomic transfer radical polymerization", *Chemical Physics Letters* **419** (4-6), 567 (2006)
85. Frank S., Poncharal P., Wang Z. L., Deheer W. A., "Carbon nanotube quantum resistors", *Science* **280**, 1744 (1998)
86. Gajewski S., Maneck H. E., Knoll U., Neubert D., Dorfel I., Mach R., Strauss B., Friedrich J. F., "Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation", *Diamond and Related Materials* **12** (3-7), 816 (2003)
87. Gan B., Ahn J., Zhang Q., Rusli, Yoon S.F., Yu J., Huang Q.-F., Chew K., Ligatchev V.A., Zhang X.-B., Li W. Z., "Y-junction carbon nanotubes grown by in situ evaporated copper catalyst", *Chemical Physics Letters* **333**, 23 (2001)
88. García-Céspedes J., "Preparació i caracterització de nanoestructures de carboni" (Diploma de Estudios Avanzados, Universidad de Barcelona, 2004)
89. García-Céspedes J., Álvarez-García J., Zhang X., Hampshire J., Bertran E., "Optimal deposition conditions of TiN barrier layers for the growth of vertically aligned carbon nanotubes onto metallic substrates", *Journal of Physics D: Applied Physics* (en prensa)
90. García-Céspedes J., Pascual E., Bertran E., "Simultaneous tip and base growth mechanism in carbon nanotubes produced by PECVD", *Technical Proceedings of the NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show (1<sup>st</sup> – 5<sup>th</sup> of June 2008, Boston, USA), Volume 1 (Chapter 1, Carbon Nano Structures & Characterization)*, (2008)
91. García-Céspedes J., Thomasson S., Teo K. B. K., Kinloch I. A., Milne W. I., Pascual E., Bertran E., "Efficient diffusion barrier layers for the catalytic growth of carbon nanotubes on copper substrates", *Carbon* (disponible on-line)
92. García-Céspedes J., Rubio-Roy M., Polo M. C., Pascual E., Andújar J. L., Bertran E., "Carbon nanotubes grown by asymmetric bipolar pulsed-DC PECVD", *Diamond and Related Materials* **16** (4-7), 1131 (2007)
93. Ghoshtagore R. N., "Diffusion of nickel in amorphous silicon dioxide and silicon nitride films", *Journal of Applied Physics* **40** (11), 4374 (1969)
94. Gooding J. J., "Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing", *Electrochimica Acta* **50**, 3049 (2005)
95. Graham A. P., Duesberg G. S., Seidel R., Liebau M., Unger E., Kreupl F., Hönlein W., "Towards the integration of carbon nanotubes in microelectronics", *Diamond and Related Materials* **13**, 1296 (2004)

- 
96. Granqvist C. G., Buhrman R. A., "Ultrafine metal particles", *Journal of Applied Physics* **47** (5), 2200 (1976)
  97. Grigorov G. I., Grigorov K. G., Stojanova M., Vignes J. L., Langeron J. P., Denjean P., Ranno L., "Iron diffusion from pure Fe substrate into TiN buffer layers", *Physica C* **241**, 397 (1995b)
  98. Grigorov G. I., Grigorov K. G., Stojanova M., Vignes J. L., Langeron J. P., Ranno L., "TiN buffer layers preventing Fe diffusion from stainless-steel", *Vide-Science Technique et Applications* **51** (276), 165 (1995a)
  99. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chemical Physics letters* **243** (1,2), 49 (1995)
  100. Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S., "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes", *Science* **306**, 1362 (2004)
  101. He P., Dai L., "Aligned carbon nanotube-DNA electrochemical sensors", *Chemical Communications* **3**, 348 (2004)
  102. Helveg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P. L., Clausen B. S., Rostrup-Nielsen J. R., Abild-Pedersen F., Nørskov J. K., "Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth", *Nature* **427**, 426 (2004)
  103. Hermanson G. T., "Bioconjugate techniques", Academic Press (1996)
  104. Hernadi K., Fonseca A., Nagy J. B., Bernaerts D., Lucas A. A., "Fe-catalyzed carbon nanotube formation", *Carbon* **34** (10), 1249 (1996)
  105. Hernández E., Goze C., Bernier P., Rubio A., "Elastic Properties of C and B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> composite nanotubes", *Physical Review Letters* **80** (20), 4502 (1998)
  106. Herreyre S., Gadelle P., Moral P., Mollet J. M. M., "Study by Mössbauer spectroscopy and magnetization measurement of the evolution of iron catalysts used in the disproportionation of CO", *Journal of Physical Chemistry of Solids* **58** (10), 1539 (1997)
  107. Hirscher, M., Becher, M., "Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **3** (1-2), 3 (2003)
  108. Hofmann S., Kleinsorge B., Ducati C., Ferrari A. C., Robertson J., "Low-temperature plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes", *Diamond Relat. Mater.* **13**, 1171 (2004)
  109. Hofmann S., Cantoro M., Kleinsorge B., Casiraghi C., Parvez A., Robertson J. Ducati C., "Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth", *Journal of Applied Physics* **98**, 034308 (2005a)
  110. Hofmann S., Csányi G., Ferrari A. C., Payne M. C., Robertson J., "Surface diffusion: the low activation energy path for nanotube growth", *Physical Review Letters* **95**, 036101 (2005b)
  111. Hofmann S., Kleinsorge B., Ducati C., Robertson J., "Controlled low-temperature growth of carbon nanofibres by plasma deposition", *New Journal of Physics* **5**, 153.1 (2003)
  112. Hone J., Llaguno M. C., Nemes M., Jonson A. T., Fischer J. E., Walters D. A., Casavant M. J., Schmidt J., Smalley R. E., "Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films", *Applied Physics Letters* **77**, 666 (2000)
  113. Huang S. M., Dai L. M., "Plasma etching for purification and controlled opening of aligned carbon nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 3543 (2002)
  114. Iijima S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* **354**, 56 (1991)
  115. Iijima S., Ichihashi T., "Single-shell carbon nanotubes of 1nm diameter", *Nature* **363**, 603 (1993)
  116. Javier del Campo F. García-Céspedes J., Xavier Muñoz F., Bertran E., "Vertically aligned carbon nanotube based electrode: fabrication, characterization and prospects", *Electrochemistry communications* **10**, 1128 (2008)
  117. Javier del Campo F., Ordeig O., Xavier-Muñoz F., "Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water applications", *Analytica Acta* **554**, 98 (2005)

118. Ji X. B., Banks C. E., Crossley A., Compton R. G., "Oxygenated edge plane sites slow the electron transfer of the ferro-/ferricyanide redox couple at graphite electrodes", *Chemphyschem* **7**, 1337 (2006)
119. Jorio A., Pimenta M. A., Souza Filho A. G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering", *New Journal of Physics* **5**, 139.1 (2003)
120. José-Yacamán M., Yoshida M. M., Rendon L., Santiesteban J. G., "Catalytic growth of carbon nanotubules with fullerene structure", *Applied Physics Letters* **62** (6), 202 (1993)
121. Jung S. H., Kim M. R., Jeong S. H., Kim S. U., Lee O. J., Lee K. H., Suh J. H., Park C. K., "High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen" *Applied Physics A-Materials Science and Processing* **76** (2), 285 (2003)
122. Kasumov A. Y., Deblock R., Kociak M., Reulet B., Bouchiat H., Khodos I. I., Gorbatov Y. B., Volkov V. T., Journet C., Burghard M., "Supercurrents through single-walled carbon nanotubes", *Science* **284**, 1508 (1999)
123. Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezū I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y., "Optical properties of single-wall carbon nanotubes", *Synthetic Metals* **103** (1-3), 2555 (1999)
124. Kauffman D. R., Star A., "Carbon nanotube gas and vapor sensors", *Angewandte Chemie International Edition* **47** (35), 6550 (2008)
125. Kerman K., Morita Y., Takamura Y., Ozsoz M., Tamiya E., "DNA-directed attachment of carbon nanotubes for enhanced label-free electrochemical detection of DNA hybridization", *Electroanalysis* **16** (20), 1667 (2004)
126. Kim H., Han I., Han I. T., Kim H. J., Kim H. D. V., Han I. A. A., "Carbon nanotube structure useful in display device includes substrate and large number of carbon nanotubes comprising several carbon nanotubes grown perpendicular on substrate and several tubes existing on sidewalls of the first tubes", Samsung Sdi Co Ltd; Kim H; Han I; Samsung Denkan Kk, **EP1511058-A1; US2005046322-A1; JP2005075725-A; CN1590291-A; KR2005024674-A; KR537512-B; EP1511058-B1; DE602004007440-E; DE602004007440-T2** (2005)
127. Kim H., Kaufman M. J., Sigmund W. M., "Observation and formation mechanism of stable face-centered-cubic Fe nanorods in carbon nanotubes", *Journal of Materials Research* **18** (5), 1104 (2003)
128. Kim P., Lieber C. M., "Nanotube nanotweezers", *Science* **286**, 2148 (1999)
129. Kim P., Odom T. W., Huang J.L., Lieber C. M., "STM study of single-walled carbon nanotubes", *Carbon* **38** (11-12), 1741 (2000)
130. Kim U. J., Liu X. M., Furtado C. A., Chen G., Saito R., Jiang J., Dresselhaus M. S., Eklund P. C., "Infrared-active vibrational modes of single-walled carbon nanotubes", *Physical Review Letters* **95** (15), 157402 (2005)
131. Koehne J., Li J., Casell A. M., Chen H., Ye Q., Ng H. T., Han J., Meyyappan M., "The fabrication and electrochemical characterization of carbon nanotube nanoelectrode arrays", *Journal of Materials Chemistry* **14**, 676 (2003)
132. Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M. G., Peng S., Cho K., Dai H., "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors", *Science* **287**, 622 (2000)
133. Koziol K., Vilatela J., Moisala A., Motta M., Cunniff P., Sennett M., Windle A., "High-performance carbon nanotube fiber", *Science* **318**, 1892 (2007)
134. Kreupl F., Graham A. P., Duesberg G. S., Steinhögl W., Liebau M., Unger E., Hönlein W., "Carbon nanotubes in interconnect applications", *Microelectronic Engineering* **64**, 399 (2002)
135. Krishnan K. M., Pakhomov A. B., Bao Y., Blomqvist P., Chun Y., Gonzales M., Griffin K., Ji X., Roberts B. K., "Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties", *Journal of Materials Sciences* **41**, 793 (2006)

- 
136. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene", *Nature* **318**, 162 (1985)
137. Kwak C., Kim H., Alexandrovichserov A., Lee S., Kim H. T., Alexey A., Lee S. H., "Membrane-electrode assembly for mixed reactant fuel cell, comprises anode, cathode, polymer electrolyte membrane, and porous conductive substrate, where one of the electrodes comprises carbon-based material network and catalyst", Kwak C; Kim H; Alexandrovichserov a; Lee S; Samsung Sdi Co Ltd, **US2007243453-A1; KR2007102819-A** (2008)
138. Kymakis E., Amaratunga G. A. J., "Single-wall carbon nanotube-conjugated polymer photovoltaic devices", *Applied Physics Letters* **80** (1), 117 (2002)
139. Lacerda R. G., Teh A. S., Yang M. H., Teo K. B. K., Rupensinghe N. L., Dalal S. H., Koziol K. K., Roy D., Chhowalla M., Hasko D. G., Wyczisk F., Legagneux P., Amaratunga G. A. J., Milne W. I., "Growth of high-quality single-wall carbon nanotubes without amorphous carbon formation", *Applied Physics Letters* **84** (2) 269 (2004)
140. Lam C. -W., James J. T., McCluskey R., Arepalli S., Hunter R. L., "A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks", *Critical Reviews in Toxicology* **36** (3), 189 (2006)
141. Lambert J. M., Ajayan P. M., Bernier P., Planeix J. M., Brotens V., Coq B., Castaing J., "Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* **226**, 364 (1994)
142. Lambin Ph., Loiseau A., Culot C., Biro L.P., "Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes", *Carbon* **40**, 1635 (2002)
143. Langmuir I., MacLane S., Blodgett, K. B., "The effect of end losses on the characteristics of filaments of tungsten and other materials", *Physical Review* **35** (5), 0478 (1930)
144. Lee C. J., Park J., Kang S. Y., Lee J. H., "Growth of well-aligned carbon nanotubes on a large area of Co-Ni co-deposited silicon oxide substrate by thermal chemical vapor deposition", *Chemical Physics Letters* **323** (5-6), 554 (2000)
145. Lee H. J., Beriet C., Ferrigno R., Girault H. H., "Cyclic voltammetry at a regular microdisc electrode array", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **502**, 138 (2001)
146. Lee S. Y., Yamada M., Miyake M., "Synthesis of carbon nanotubes and carbon nanofilaments over palladium supported catalysts", *Science and Technology of Advanced Materials* **6**, 420 (2005)
147. Lee T. Y., Han J. H., Choi S. H., Yoo J. B., Park C. Y., Jung T., Yu S. G., Yi W. K., Han I. T., Kim J. M., "Effects of source gases on the growth of carbon nanotubes", *Diamond Related Materials* **12**, 851 (2003)
148. Li J., Casell A., Delzeit L., Han J. Meyyappan M., "Novel three-dimensional electrodes: electrochemical properties of carbon nanotube ensembles", *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 9299 (2002)
149. Li N. Q., Wang J. X., Li M. X., "Electrochemistry at Carbon Nanotube Electrodes", *Reviews in Analytical Chemistry* **22**, 19 (2003)
150. Li Y., Liu J., Wang Y. Q., Wang Z. L., "Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes", *Chemistry of Materials* **13** (3) 1008 (2001)
151. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., "Principles of plasma discharges and materials processing" (John Wiley and Sons, New York, 1994).
152. Lim H., Jung H., Park C., Joo S., "A new process for removal of catalyst in carbon nanotube grown by hot-filament chemical vapor deposition", *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, 4686 (2002)
153. Lim S. H., Hyun S. Y., Moon J. H., Park K. C., Jang J., "Optical emission spectroscopy study for optimization of carbon nanotubes growth by a triode plasma chemical vapour deposition", *Applied Physics Letters* **88**, 033114 (2006)
154. Lin M. F., Shyu F. L., Chen R. B., "Optical properties of well-aligned multiwalled carbon nanotube bundles", *Physical Review B* **61**, 14114 (2000)

155. Lin Y., Lu F., Tu Y., Ren Z., "Glucose biosensors based on carbon nanotube nanoelectrode ensembles", *Nano Letters* **4**(2), 191 (2004)
156. Liu C., Cheng A. J., Clark M., Tzeng Y., "Effects of interfacial layers on thermal chemical vapour deposition of carbon nanotubes using iron catalyst", *Diamond and Related Materials* **14**, 835 (2005)
157. Liu H., Li S. H., Zhai J., Li H. J., Zheng Q. S., Jiang L., Zhu D. B., "Self-assembly of large-scale micropatterns on aligned carbon nanotube films", *Angewandte Chemie-International Edition* **43**, 1146 (2004)
158. Loiseau A., Launois-Bernede P., Petit P., Roche S., Salvétat J.-P., "Understanding carbon nanotubes, Lect. Notes Physics 677", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)
159. Louchev O. A., Laude T., Sato Y., Kanda H., "Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics* **118** (16), 7622 (2003)
160. Mackliet C. A., "Diffusion of iron, cobalt, and nickel in single crystals of pure copper", *Physical Review* **109** (6), 1964 (1958)
161. Martel R., Schmidt T., Shea H. R., Avouris Ph., "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors", *Applied Physics Letters* **73**, 2447 (1998)
162. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M., "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol", *Chemical Physics Letters* **360**, 229 (2002)
163. Maser W.K., Muñoz E., Benito A.M., Martínez M.T., de la Fuente G.F., Maniette Y., Anglaret E., Sauvajol J.-L., "Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method", *Chemical Physics Letters* **292**, 587 (1998)
164. Medlin J. W., Allendorf M. D., "Theoretical Study of the Adsorption of Acetylene on the (111) Surfaces of Pd, Pt, Ni, and Rh", *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 217 (2003)
165. Merkulov V. I., Melechko A. V., Guillorn M. A., Lowndes D. H., Simpson M. L., "Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition", *Applied Physics Letters* **79** (18), 2970 (2001)
166. Merkulov V. I., Melechko A. V., Guillorn M. A., Lowndes D. H., Simpson M. L., "Effects of spatial separation on the growth of vertically aligned carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical vapour deposition", *Applied Physics Letters* **80** (3), 476 (2002)
167. Meyyappan M., Delzeit L., Casell A., Hash D., "Carbon nanotube growth by PECVD: a review", *Plasma Sources Science and Technology* **12**, 205 (2003)
168. Mie G., "Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions", *Annalen der Physik* **25** (3), 377 (1908)
169. Miller A. J., Hatton R. A., Silva S. R. P., "Interpenetrating multiwall carbon nanotube electrodes for organic solar cells", *Applied Physics Letters* **89**, 133117 (2006)
170. Monaghan D. P., Teer D. G., Laing K. C., Efeoglu I., Arnell R. D., "Deposition of graded alloy nitride films by closed field unbalanced magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology* **59** (1-3), 21 (1993)
171. Monthieux M., Kuznetsov V. L., "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?", *Carbon* **44**, 1621 (2006)
172. Morgen M., Ryan E. T., Zhao J. -H., Hu C., Cho T., Ho P. S., "Low dielectric constant materials for ulsi interconnects", *Annual Review of Materials Research* **30**, 645 (2000)
173. Moriarty P., "Nanostructured materials", *Reports on Progress in Physics* **64**, 297 (2001)
174. Motta M., Li Y.-L., Kinloch I., Windle A., "Mechanical properties of continuously spun fibers of carbon nanotubes", *Nano Letters* **5** (8), 1529 (2005)
175. Mukhopadhyay K., Koshio A., Tanaka N., Shinohara H., "A simple and novel way to synthesize aligned nanotube bundles at low temperature", *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **37** (10B) L1257 (1998)



- 
176. Muñoz-Berbel X., Muñoz F. J., Vigués N., Mas J., “On-chip impedance measurement to monitor biofilm formation in the drinking water distribution network”, *Sensors and Actuators B* **118**, 129 (2006)
177. Murakami Y., Miyauchi Y., Chiashi S., Maruyama S., “Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates”, *Chemical Physics Letters* **377** (1-2), 49 (2003)
178. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G., “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites”, *Journal of American Chemical Society* **115**, 8706 (1993)
179. Nishino T., Ito T., Umezawa Y., “Carbon nanotube atomic force microscopy tips: direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging”, *Analytical Chemistry* **74** (16), 4275 (2002)
180. Novak J. P., Snow E. S., Houser E. J., Park D., Stepnowski J. L., McGill R. A., “Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters* **83** (19), 4026 (2003)
181. Oberlin A., Endo M., Koyama T., “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition”, *Journal of Crystal Growth* **32**, 335 (1976)
182. Ohring M., “*The materials science of thin films*”, Academic Press, San Diego, EE. UU. (1992)
183. Ordeig O., Banks C. E., Javier del Campo F., Xavier-Muñoz F., Davis J., Compton R. G., “Sulfite determination at in situ plated copper modified gold ultramicroelectrode arrays”, *Electroanalysis* **18** (3), 247 (2006)
184. Pak C., Chang H., Jin S., Ye X., Chen L., Pak C. H., Jin S. H., Ye X. R., Chen L. H., “Carbon nanotube for nanocomposite of fuel cell, has predetermined angle of inclination with respect to orientation axis, wherein multiple carbon nanotubes are arranged in aligned manner at predetermined spacing”, Samsung Electronics Co Ltd; Univ California, **WO2006080702-A1; KR2007004696-A; KR831659-B1** (2006)
185. Pal S. K., Talapatra S., Kar S., Ci L., Vajtai R., Borca-Tasciuc T., Schadler L. S., Ajayan P. M., “Time and temperature dependence of multi-walled carbon nanotube growth on Inconel 600”, *Nanotechnology* **19** (4), 1 (2008)
186. Payling R., Larkins P. L., “Optical emission lines of the elements”, John Wiley & Sons Ltd. (West Sussex, England, 2000)
187. Pinyol A., “*Nanostructured films of silicon compounds obtained by plasma-CVD: production, characterization and application*”, (Tesis doctoral, Universidad de Barcelona)
188. Pirio G., Legagneux P., Pribat D., Teo K. B. K., Chhowalla M., Amaratunga G. A. J., and Milne W. I., “Fabrication and electrical characteristics of a carbon nanotube field emission microcathode with an integrated gate electrode”, *Nanotechnology* **13**, 1 (2002)
189. Poland C. A., Duffin R., Kinloch I. A., Maynard A., Wallace W. A. H., Seaton A., Stone V., Brown S., MacNee W., Donaldson K., “Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study”, *Nature Nanotechnology* **3**, 423 (2008)
190. Poole C. P. Jr., Owens F. J., “Introduction to Nanotechnology” John Wiley & Sons Inc. (Hoboken, New Jersey, USA, 2003)
191. Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., Dai H., “Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature”, *Nano Letters* **6** (1), 96 (2006)
192. Pradhan B., Batabyal S. K., Pal A. J., “Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices”, *Applied Physics Letters* **88** (9), (2006)
193. Pumera M., Sanchez S., Ichinose I., Tang J., “Electrochemical nanobiosensors”, *Sensors and Actuators B-Chemical* **123**, 1195 (2007)
194. Qi P., Vermesh O., Grecu M., Javey A., Wang Q., Dai H., Peng S., Cho K. J., “Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection”, *Nano Letters* **3** (3), 347 (2003)

195. Qian, W. Z., Wei, F., Liu, T. & Wang, Z. W. "The formation mechanism of the coaxial carbon-metal nanowires in a chemical vapor deposition process", *Solid State Communications* **126** (7), 365 (2003)
196. Radushkevich L.V., Lukyanovich V. M. "O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte", *Zurn Fisic Chim* **26**, 88 (1952)
197. Ramsden J. J., "What is nanotechnology?", *Nanotechnology Perceptions* **1**, 3 (2005)
198. Rao A. M., Jacques D., Haddon R. C., Zhu W., Bower C., Jin S., "In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics", *Applied physics letters* **76** (25), 3813 (2000)
199. Reibold M., Paufler P., Levin A. A., Kochmann W., Pätzke N., Meyer D. C., "Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre", *Nature* **444**, 286 (2006)
200. Ren. Z. F., Huang Z. P., Xu J. W., Wang J. H., Bush P., Siegal M. P., Provencio P. N., "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass", *Science* **282** 1105 (1998)
201. Riggs J. E., Walker D. B., Carroll D. L., Sun Y.-P., "Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B* **104** (30), 7071 (2000)
202. Robertson D. H., Brenner D. W., Mintmire J. W., "Energetics of nanoscale graphitic tubules" *Physical Review B* **45** (21), 12592 (1992)
203. Roco C., Sims B. W., "Social implications of Nanoscience and nanotechnology", U. S. National Science Foundation, 2001.
204. Rosenblatt S., Lin H., Sazonova V., Tiwari S., McEuen P. L., "Mixing at 50 GHz using a single-walled carbon nanotube transistor", *Applied Physics Letters* **87**, 153111 (2005)
205. Rubinstein I., "Physical electrochemistry. Principles, methods and applications", Marcel Dekker Inc., New York, EE.UU. (1995)
206. Rubio-Roy M. "*Litografia de feix d'electrons i les seves aplicacions*", (Diploma de Estudios Avanzados, Universidad de Barcelona, 2006)
207. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., "Physical properties of carbon nanotubes" (Imperial College Press, London, 1998)
208. Sanvito S., Kwon Y.-K., Tománek D., Lambert C. J., "Fractional quantum conductance in carbon nanotubes", *Physical Review Letters* **84** (9), 1974 (2000)
209. Sato H., Hori Y., Hata K., "Effect of oxidation on the growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics* **100**, 104321 (2006)
210. Sayago I., Terrado E., Aleixandre M., Horrillo M. C., Fernandez M. J., Lozano J., Lafuente E., Maser W. K., Benito A. M., Martinez M. T., Gutierrez J., Munoz E., "Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection", *Sensors and Actuators B-Chemical* **122** (1), 75 (2007a)
211. Sayago I., Terrado E., Horrillo M. C., Aleixandre M., Fernandez M. J., Santos H., Maser W. K., Benito A. M., Martinez M. T., Gutierrez J., Munoz E., "NO<sub>2</sub> detection with single walled carbon nanotube networks", *2007 Spanish Conference on Electron Devices, Proceedings*, 189 (2007b)
212. Seidel R., Graham A. P., Unger E., Duesberg G. S., Liebau M., Setinhoegl W., Kreupl F., Hoenlein W., "High-current nanotube transistors", *Nano letters* **4**, 831 (2004)
213. Shaijumon M. M., Ramaprabhu S., Rajalakshmi N., "Platinum/multiwalled carbon nanotubes-platinum/carbon composites as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell", *Applied Physics Letters* **88** (25), 253105 (2006)
214. Shenderova O. A., Zhimov V. V., Brenner D. W., "Carbon Nanostructures", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **27** (3/4), 227 (2002)
215. Singh C., Shaffer M. S. P., Koziol K. K. K., Kinloch I. A., Windle A. H., "Towards the production of large-scale aligned carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* **372**, 860 (2003b)
216. Singh C., Shaffer M. S. P., Windle A. H., "Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method", *Carbon* **41**, 359 (2003a)

- 
217. Singh G., Rice P., Mahajan R. L., "Fabrication and mechanical characterization of a force sensor based on an individual carbon nanotube", *Nanotechnology* **18**, 475501 (2007)
218. Singh M. K., Sing P. P., Titus, E., Misra D. S., LeNormand F., "High density of multiwalled carbon nanotubes observed on nickel electroplated copper substrates by microwave plasma chemical vapor deposition", *Chemical Physics Letters* **354**, 331 (2002)
219. Sinha N. Yeow J. T. - W., "Carbon nanotubes for biomedical applications", *IEEE Transactions on Nanobioscience* **4** (2), 1536 (2005)
220. Small J. P., Shi L., Kima Ph., "Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes", *Solid State Communications* **127**, 181 (2003)
221. Spear H. E., Dismukes J. P., "Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technology", John Wiley & Sons (New York, 1994)
222. Spengler W., Kaiser R., Christensen A. N., Mullervogt G., "Raman-scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN", *Physical Review B* **17** (3), 1095 (1978)
223. Streeter I., Fietkau N., Del Campo J., Mas R., Muñoz F. X., Compton R. G., "Voltammetry at regular microband electrode arrays: Theory and experiment", *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 12058 (2007)
224. Sugie H., Tanemura M., Filip V., Iwata K., Takahashi K., Okuyama F., "Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube", *Applied Physics Letters* **78** (17), 2578 (2001)
225. Suhr J., Zhang W., Ajayan P. M., Koratkar N. A., "Temperature-activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites" *Nano Letters* **6**, 219 (2006)
226. Sung Y. M., Kim H. J., "Optimum substrate bias condition for TiN thin film deposition using an ECR sputter system", *Surface & Coatings Technology* **171** (1-3), 75 (2003)
227. Takagi D., Homma Y., Hibino H., Suzuki S., Kobayashi Y., "Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles", *Nanoletters* **6** (12), 2642 (2006)
228. Tang Z. K., Zhang L., Wang N., Zhang X. X., Wen G. H., Li G. D., Wang J. N., Chan C. T., Sheng P., "Superconductivity in 4 Angstrom single-walled carbon nanotubes", *Science* **292**, 2462 (2001)
229. Tans S. J., Verschueren A. R. M., Dekker C., "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature* **393**, 49 (1998)
230. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M., "Chemistry of carbon nanotubes", *Chemical Reviews* **106**, 1105 (2006)
231. Teer D. G., "Magnetron sputtering machine in which magnetrons are arranged to provide a closed ring of magnetic flux which traps all the electrons", Teer Coating Services Ltd, **WO9114797-A1; EP521045-A; AU9174810-A; EP521045-A1; GB2258343-A; JP5505215-W; GB2258343-B; US5556519-A; EP521045-B1; DE69128195-E; JP3397786-B2** (1991)
232. Teo K. B. K., Chhowalla M., Amaratunga G. A. J., Milne W. I., Pirio G., Legagneux P., Wyczisk F., Olivier J., Pribat D., "Characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes by Auger electron spectroscopy", *Journal of Vacuum Science and Technology B* **20** (1), 116 (2002)
233. Teo K. B. K., Hash D. B., Lacerda R. G., Rupesinghe N. L., Bell M. S., Dalal S. H., Bose D., Govindan T. R., Cruden B. A., Chhowalla M., Amaratunga G. A. J., Meyyappan M., Milne W. I., "The significance of plasma heating in carbon nanotube and nanofiber growth", *Nanoletters* **4** (5), 921 (2004)
234. Terrado E., Redrado M., Muñoz E., Maser W.K., Benito A.M., Martínez M.T., "Aligned carbon nanotubes grown on alumina and quartz substrates by a simple thermal CVD process", *Diamond and related materials* **15**, 1059 (2006a)
235. Terrado E., Redrado M., Muñoz E., Maser W.K., Benito A.M., Martínez M.T., "Carbon nanotube growth on cobalt-sprayed substrates by thermal CVD", *Carbon* **26**, 1185 (2006b)

236. Terrones M., "Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications", *International Materials Reviews* **49** (6), 325 (2004)
237. Thiên-Nga L., Bonard J.-M., Gaál R., Forró L., Hernadi K. "Comparison of catalytically grown and arc-discharge carbon nanotube tips", *Applied Physics Letters* **80** (5), 850 (2002)
238. Tibbetts G. G., "Why are carbon filaments tubular?" *Journal of Crystal Growth* **66** (3), 632 (1984)
239. Tsang S. C., Harris P. J. F., Green M. L. H., "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide", *Nature* **362**, 520 (1993)
240. Vander Wal R. L., Ticich T. M., Curtis V. E., "Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth", *Carbon* **39** (15), 2277 (2001)
241. Veronese G. P., Rizzoli R., Angelucci R., Cuffiani M., Malferrari L., Montanari A., Odorici F., "Effects of Ni catalyst-substrate interaction on carbon nanotubes growth by CVD", *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **37** (1-2), 21 (2007)
242. Viera G., "Preparación y caracterización de nanoestructuras de Si-C-N obtenidas por plasma RF", (Tesis doctoral, Universidad de Barcelona 2000)
243. Vivien L., Anglaret E., Riehl D., Hache F., Bacou F., Andrieux M., Lafonta F., Journet C., Goze C., Brunet M., Bernier P., "Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes", *Optics Communications* **174** (1-4), 271 (2000)
244. Wagner R. S., Ellis W. C., "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth", *Applied Physics Letters* **4**, 89 (1964)
245. Walt A. deHeer W. A., Bacsá W. S., Châtelain A., Gerfin T., Humphrey-Baker R., Forro L., Ugarte D., "Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties", *Science* **268**, 845 (1995)
246. Wang H., Wang J., Deng X., Sun H., Shi Z., Gu Z., Liu Y., Zhao Y., "Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4** (8), 1019 (2004)
247. Wang S. G., Wang R., Sellin P. J., Zhang Q., "DNA biosensors based on selfassembled carbon nanotubes", *Biochemical and Biophysical Research Communications* **325** (4), 1433 (2004)
248. Wang X. K., Lin X. W., Dravid V. P., Ketterson J. B., Changa R. P. H., "Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge", *Applied Physics Letters* **66** (18), 2430 (1995)
249. Wantz F., Banks C. E., Compton R. G., "Direct oxidation of ascorbic acid at an edge plane pyrolytic graphite electrode: A comparison of the electroanalytical response with other carbon electrodes", *Electroanalysis* **17**, 1529 (2005a)
250. Wantz F., Banks C. E., Compton R. G., "Edge plane pyrolytic graphite electrodes for stripping voltammetry: A comparison with other carbon based electrodes" *Electroanalysis* **17**, 655 (2005b)
251. Wei B. Q., Vajtai R., Ajayan P. M., "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* **79** (8), 1172 (2001)
252. Whatmore R. G., "Nanotechnology: should we be worried?", *Nanotechnology Perceptions* **1**, 67 (2005)
253. Wind S. J., Appenzeller J., Martel R., Derycke V., Avouris Ph., "Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes", *Applied Physics Letters* **80**, (20) 3817 (2002)
254. Witheya G. D., Lazarecka A.D., Tzolova M.B., Yina A., Aichc P., Yehb J.I., Xua J.M., "Ultra-high redox enzyme signal transduction using highly ordered carbon nanotube array electrodes", *Biosens. Bioelectron.* **21** (8), 1560 (2006)
255. Wopschal Rh., Shain I., "Effects of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography", *Analytical Chemistry* **39**, 1514 (1967)

- 
256. Wu Z., Chen Z., Du X., Logan J. M., Sippel J., Nikolou M., Kamaras K., Reynolds J. R., Tanner D. B., Hebard A. F., Rinzler A. G., "Transparent, conductive carbon nanotube films", *Science* **305**, 1273 (2004)
257. Yang K. L., Yang R. T., "The accelerating and retarding effects of hydrogen on carbon deposition on metal surfaces" *Carbon* **24** (6), 687 (1986)
258. Yang W. R., Thordarson P., Gooding J. J., Ringer S. P., Braet F., "Carbon nanotubes for biological and biomedical applications", *Nanotechnology* **18**, 12 (2007)
259. Yao N., Lordi V., Ma S. X. C., Dujardin E., Krishnan A., Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., "Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes", *Journal of Materials Research* **13** (9), 2432 (1998)
260. Yi W., Lu L., Dian-lin A., Pan Z.W., Xie S.S., "Linear specific heat of carbon nanotubes", *Physical Review B* **59** (14), R9015 (1999)
261. Yin Y. J., Lu Y. F., Wu P., Cai C. X., "Direct electrochemistry of redox proteins and enzymes promoted by carbon nanotubes", *Sensors* **5**, 220 (2005)
262. Yu C., Shi L., Yao Z., Li D., Majumdar A., "Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube" *Nano Letters* **5** (9), 1842 (2005)
263. Zhang G., Qi P., Wang X., Lu Y., Li X., Tu R., "Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction", *Science* **314**, 974 (2006)
264. Zhang L., Tan Y., Resasco D. E., "Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of Co-Mo catalyst particles", *Chemical Physics Letters* **422**, 198 (2006)
265. Zhang M., Atkinson K. R., Baughman R. H., "Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology", *Science* **306**, 1358 (2004)
266. Zhou W., Han Z., Wang J., Zhang Y., Jin Z., Sun X., Zhang Y., Yan C., Li Y., "Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates", *Nano Letters* **6** (12), 2987 (2006)

## TRAYECTORIA INVESTIGADORA DEL AUTOR

### FORMACIÓN ACADÉMICA

---

---

- Licenciatura en Física, Universidad de Barcelona (09/2002)
- Diploma de estudios avanzados: "*Preparació i caracterització de nanostructures de carboni*" (Preparación y caracterización de nanoestructuras de carbono), Universidad de Barcelona (09/2004)

### IDIOMAS (*regular, suficiente, bien*)

---

---

	<i>Habla</i>	<i>Lee</i>	<i>Escribe</i>
Inglés	Suficiente	Bien	Bien
Castellano	Bien	Bien	Bien
Catalán	Bien	Bien	Bien

### LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

---

---

**Descripción:** Inductively coupled plasma (ICP) characterization.

**Centro:** Department of Pure and Applied Physics, Queen's University of Belfast.

**Fechas:** 01/07/2001 - 30/09/2001.

---

**Descripción:** Synthesis and characterization of carbon nanotubes grown onto metallic substrates by CVD and PECVD, for high power and electrochemistry applications.

**Centro:** Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona

**Fechas:** 01/11/2002 - present

---

**Descripción:** Synthesis and characterization of Si-based nanoparticles for optical applications.

**Centre:** Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona

**Fechas:** 01/11/2004 – 01/11/2006

---

---

**PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS DE I+D FINANCIADOS EN CONVOCATORIAS PÚBLICAS**  
**(nacionales y/o internacionales)**

---

---

**Título del proyecto/contrato:** Preparación de capas delgadas de carbono amorfo multifuncionales mediante técnicas de plasma pulsado bipolar

**Tipo de contrato/programa:** NNMA - Programa Nacional de Materiales

**Entidad financiadora/Administración:** MCTE - Ministerio de Ciencia y Tecnología.

**Referencia del proyecto/contrato:** MAT2003-02997 **Cantidad:** 111.000,00 **Duración, desde:** 2003 **hasta:** 2006

**Investigador principal:** Jose Luis Andujar Bella

---

**Título del proyecto/contrato:** Depósito en fase vapor de materiales nanoestructurados y aplicaciones a escala micro y nanométrica

**Tipo de contrato/programa:** NNMA - Programa Nacional de Materiales

**Entidad financiadora/Administración:** CICY - Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT)

**Referencia del proyecto/contrato:** MAT2002-04263-C04-04 **Cantidad:** 90.000,00 **Duración, desde:** 2002 **hasta:** 2005

**Investigador principal:** Enric Bertran Serra

---

**Título del proyecto/contrato:** *Low-cost laser powermeter with ultra-fast response for continuous beam monitoring* (LASERPOM)

**Tipo de contrato/programa:** CRA6 - CRAFT. VIè Programa Marc. Cooperative research projects

**Entidad financiadora/Administración:** UNER - Unión Europea

**Referencia del proyecto/contrato:** COOP-CT-2004-513275 **Cantidad:** 244.560,00 **Duración, desde:** 2004 **hasta:** 2006

**Investigador principal:** Enric Bertran Serra

---

**Título del proyecto/contrato:** Física i Enginyeria de Materials Amorfs i Nanoestructures (FEMAN)

**Tipo de contrato/programa:** PIGC - Projectes de recerca per potenciar els grups de recerca consolidats

**Entidad financiadora/Administración:** DURSI - Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació (Generalitat de Catalunya) DURSI

**Referencia del proyecto/contrato:** 2001SGR00078 **Cantidad:** 21.035,42 **Duración, desde:** 2001 **hasta:** 2005

**Investigador principal:** Enric Bertran Serra

---

**Título del proyecto/contrato:** Detección de partículas nanométricas mediante polarimetría de modulación de fase (NANOPOLAR)

**Tipo de contrato/programa:** NDPI - Programa Nacional de Diseño y Producción Industrial

**Entidad financiadora/Administración:** MEC - Ministerio de Educación y Ciencia

**Referencia del proyecto/contrato:** DPI2006-03070/ **Cantidad:** 198.200,00 **Duración, desde:** 2006 **hasta:** 2009

**Investigador principal:** Enric Bertran Serra

---

**Título del proyecto/contrato:** *Development of carbon nanotube-based protective coatings for anodes in electron tube devices* (NANOTUBE)

**Tipo de contrato/programa:** CRA6 - CRAFT. VIè Programa Marc. Cooperative research projects

**Entidad financiadora/Administración:** UNER - Unión Europea

**Referencia del proyecto/contrato:** COOP-CT-2006-032713 **Cantidad:** 221.840,00 **Duración, desde:** 2006 **hasta:** 2008

**Investigador principal:** Enric Bertran Serra

---



---

**PROYECTOS DE I+D DE ESPECIAL RELEVANCIA EN EMPRESAS Y/O  
ADMINISTRACIONES (nacionales y/o internacionales)**

---

---

**Título del proyecto/contrato:** Optimización del diseño de láseres de diodo de alta potencia mediante la caracterización de haces laser

**Tipo de contrato/programa:** AJRE - Ajuts a la Recerca

**Entidad financiadora/Administración:** MONO - Monocrom, S.L.

**Referencia del proyecto/contrato:** FBG 301971 **Cantidad:** 10.741,00 **Duración, desde:** 2002 **hasta:** 2003

**Investigador principal:** Enric Bertran Serra

---

**Título del proyecto/contrato:** Aplicación en la optimización del diseño de láseres de diodo de alta potencia mediante la caracterización de haces laser

**Tipo de contrato/programa:** AJRE - Ajuts a la Recerca

**Entidad financiadora/Administración:** MONO - Monocrom, S.L.

**Referencia del proyecto/contrato:** FBG 303095 **Cantidad:** 12.500,00 **Duración, desde:** 2004 **hasta:** 2005

**Investigador principal:** Enric Bertran Serra

---

---

**ASISTENCIA A CONGRESOS Y OTROS EVENTOS DE CARÁCTER CIENTÍFICO**

---

**Evento:** 11<sup>th</sup> Annual Conference of the IRISH AND BEAM PROCESSING GROUP in conjunction with the 10<sup>th</sup> SYMPOSIUM ON FUSION RESEARCH IN IRELAND

**Lugar/fecha:** Dublin City University (6 – 7 de septiembre de 2001)

**Organizador/es:** The National Centre for Plasma Science & Technology

**Tipo de participación:** Presentación oral

**Título:** Determination of the Rotational Temperature in a Planar Inductively Coupled N<sub>2</sub> Plasma

**Autores:** J. Garcia, S. Gomez, W. G. Graham, T. Morrow

---

**Evento:** Nanoestructuras: fabricación, caracterización y aplicaciones (Escuela de verano)

**Lugar/fecha:** Residencia universitaria de la Universidad de Zaragoza, Jaca, Huesca ( 22 – 28 de junio de 2003).

**Organizador/es:** Comité de Espectroscopía de la Sociedad Española de Óptica.

**Tipo de participación:** Attendance to the conferences

---

**Evento:** 14<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, nitrides and Silicon Carbide

**Lugar/fecha:** Salzburg Convention Centre, Salzburg, Austria (7 – 12 de septiembre de 2003).

**Organizador/es:** Elsevier Science

**Tipo de participación:** Póster

**Título:** Synthesis and Characterization of Nanostructured Carbon Films on activated Cu Surfaces grown by RF and Pulsed-DC PECVD

**Autores:** J. G. Céspedes, J. L. Andújar, C. Corbella, G. Viera, M. Galán, E. Bertran

---

**Evento:** NANO2004 –10th Workshop. Electron Beam Lithography for Applications in Nanotechnology

**Lugar/fecha:** RAITH GmbH, Hauert 18, 44227 Dortmund, Germany, (16 – 17 de febrero de 2004)

**Organizador/es:** RAITH GmbH

**Tipo de participación:** Attendance to the conferences

---

---

**Evento:** European Materials Research Society meeting 2004

**Lugar/fecha:** Palais de la Musique et des Congrès, Strasbourg, France, (14 – 28 de mayo de 2004)

**Organizador/es:** *European Materials Research Society*

**Tipo de participación:** Póster

**Título:** Characteristics of carbon and carbon-nitride nanostructures produced by plasma deposition from ammonia and methane or acetylene

**Autores:** J.G.Céspedes, C.Corbella, G.Viera, M.Galán, E.Bertran

---

**Evento:** 15<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, nitrides and Silicon Carbide

**Lugar/fecha:** Palaucongressi, Riva del Garda, Italy (13 – 17 de septiembre de 2004).

**Organizador/es:** Elsevier Science

**Tipo de participación:** Póster (2)

**Título:** Structure of diamond-like carbon films containing transition metals deposited by reactive magnetron sputtering

**Autores:** C. Corbella, G. Oncins, M.A. Gómez, M.C. Polo, E. Pascual, J. Garcia-Céspedes, J.L. Andújar, E. Bertran

**Título:** Characterization of diamond-like carbon thin films produced by pulsed-DC low pressure plasma monitored by a Langmuir probe in time-resolved mode

**Autores:** C. Corbella, E. Pascual, M.A. Gómez, M.C. Polo, J. Garcia-Céspedes, J.L. Andújar, E. Bertran

---

**Evento:** 2<sup>nd</sup> Workshop NANOSPAIN 2005

**Lugar/fecha:** Auditorio Sant Joan de Deu, Barcelona (14 – 17 de marzo de 2005)

**Organizador/es:** Phantoms Foundation, CSIC, Parc Científic de Barcelona, Univesidad Autónoma de Madrid, Donostia International Physics Center

**Tipo de participación:** Póster + Presentación oral

**Título:** Structural study of carbon nanotubes produced by chemical vapour deposition from ammonia and acetylene

**Autores:** J.G.Céspedes, J. Farjas, P. Roura, C.Corbella, E.Bertran

---

**Evento:** International Conference on Surface, Coatings and Nanostructured Materials

**Lugar/fecha:** Center for Mechanical Technology & Automation, University of Aveiro, Aveiro, Portugal (7 – 9 de septiembre de 2005)

**Organizador/es:** University of Aveiro

**Tipo de participación:** Póster

**Título:** Growth kinetics of carbon nanotubes with heterojunctions of curly and straight segments prepared by pulsed RF PECVD

**Autores:** J. García Céspedes, M. Rubio, C. Corbella, E. Pascual, E. Bertran

---

**Evento:** International Summer School on Nanotubes

**Lugar/fecha:** Institut d'Études Scientifiques de Cargèse, Cargèse, Corsica, France (3 – 15 de julio de 2006)

**Organizador/es:** LPS, CNRS-Université, Orsay, France; LPS-FUNDP, Université de Namur, Belgium; LEM, CNRS-ONERA, Châtillon, France; University of Sussex, Brighton, United Kingdom

**Tipo de participación:** Attendance to the conferences

---

**Evento:** 17<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, nitrides and Silicon Carbide

**Lugar/fecha:** Estoril Congress Centre, Estoril, Portugal (3 – 8 de septiembre 2006)

**Organizador/es:** Elsevier Science

**Tipo de participación:** Póster

**Título:** Effect of the plasma excitation on the structure of carbon nanotubes during growth

**Autores:** J. García-Céspedes, M. Rubio-Roy, M. C. Polo, E. Pascual, J. L. Andújar, E. Bertran

---

**Evento:** NSTI Conference and Trade show: Nanotech 2008

**Lugar/Fecha:** 1 – 5 de junio de 2008, Boston, USA

**Organizador/es:** NSTI (National Science and Technology Institute)

**Tipo de participación:** Póster

**Título:** Simultaneous tip and base growth mechanism in carbon nanotubes produced by PECVD

**Autores:** J. García-Céspedes, E. Pascual and E. Bertran

**Título:** Magnetic properties of iron-filled multiwalled carbon nanotubes

**Autores:** N. Aguiló-Aguayo, J. García-Céspedes, E. Pascual., E. Bertran

---

**Evento:** PlasMAG III conference.

**Lugar/Fecha:** 2 – 3 de julio de 2008, Worcester, Worcesershire, UK

**Organizador/es:** Teer Coatings Ltd., Institute of Physics (Ion and Plasma Surface Interactions Group), Institute of Materials, Minerals and Mining.

**Tipo de participación:** Presentación oral

**Título:** Optimal deposition conditions of TiN barrier layers for the growth of vertically aligned carbon nanotubes onto metallic substrates

**Autores:** J. García-Céspedes, J. Álvarez-García, X. Zhang, J. Hampshire, E. Bertran

---

**Evento:** 19<sup>th</sup> European conference on diamond, diamond-like materials, carbon nanotubes and nitrides

**Lugar/Fecha:** 7 – 11 de septiembre de 2008, Sitges, Barcelona

**Organizador/es:** Elsevier Science

**Tipo de participación:** Póster

**Título:** Enhanced magnetic response of iron-filled multi-walled carbon nanotubes

**Autores:** N. Aguiló-Aguayo, J. L. Castaño-Bernal, J. García-Céspedes, E. Bertran

---

**Evento:** 59th International Society of Electrochemistry meeting

**Lugar/Fecha:** 7 – 12 de septiembre 2008, Sevilla

**Organized:** International Society of Electrochemistry

**Tipo de participación:** Póster

**Título:** Fabrication of carbon nanotube forest thin film electrodes

**Autores:** J. García-Céspedes, E. Bertran, F. Xavier Muñoz F., Javier del Campo

## PUBLICACIONES O DOCUMENTOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS

## (Publicaciones en revistas)

---

J. G. Céspedes, C. Corbella, G. Viera, M. Galán, E. Bertran, "Characteristics of carbon and carbon-nitride nanostructures produced by plasma deposition from ammonia and methane or acetylene". *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **13** (2005) 447

---

M. Rivas, J.A. García, M. Tejedor, E. Bertran, J.G. Céspedes, "Influence of the dipolar interactions in the magnetization reversal asymmetry of hard-soft magnetic ribbons", *Journal of Applied Physics*, **97**, (2005) 023903

---

C. Corbella, G. Oncins, M.A. Gómez, M.C. Polo, E. Pascual, J. García-Céspedes, J.L. Andújar, E. Bertran, "Structure of diamond-like carbon films containing transition metals deposited by reactive magnetron sputtering", *Diamond and Related Materials*, **14** (2005) 1103

---

C. Corbella, E. Pascual, M.A. Gómez, M.C. Polo, J. García-Céspedes, J.L. Andújar, E. Bertran, "Characterization of diamond-like carbon thin films produced by pulsed-DC low pressure plasma monitored by a Langmuir probe in time-resolved mode", *Diamond and Related Materials*, **14** (2005) 1062

---

J. García Céspedes, M. Rubio, C. Corbella, E. Pascual, E. Bertran, "Growth kinetics of carbon nanotubes with heterojunctions of curly and straight segments prepared by pulsed RF PECVD". Proceedings of the "International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured materials", (Aveiro, Portugal, 6th – 9th September 2005)

---

D. Hill, T. Jawhari, J. García-Céspedes, J. Álvarez García, E. Bertran, "In-situ monitoring of laser annealing by micro-Raman spectroscopy for hydrogenated silicon nanoparticles produced in radio frequency glow discharge", *Physica status solidi A* **203** (6), 1296 (2006)

---

M. Rubio-Roy, C. Corbella, J. García-Céspedes, M. C. Polo, E. Pascual, J. L. Andújar, E. Bertran, "Diamond-like carbon films deposited from graphite target by asymmetric bipolar pulsed-DC magnetron sputtering", *Diamond and related materials* **16** (4-7), 1286 (2007)

---

---

J. **García-Céspedes**, M. Rubio-Roy, M. C. Polo, E. Pascual, J. L. Andújar, E. Bertran, "Carbon nanotubes grown by asymmetric bipolar Pulsed-DC PECVD", *Diamond and related materials* 16 (4-7), 1131 (2007)

---

J. **García-Céspedes**, E. Pascual., E. Bertran, "Simultaneous tip and base growth mechanism in carbon nanotubes produced by PECVD", Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show (1 – 5 de junio de 2008, Boston, USA), Volume 1 (Chapter 1, Carbon Nano Structures & Characterization).

---

N. Aguiló-Aguayo, J. **García-Céspedes**, E. Pascual., E. Bertran, "Magnetic properties of iron-filled multiwalled carbon nanotubes", Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show (1 – 5 de junio de 2008, Boston, USA), Volume 1 (Chapter 6, - Characterization).

---

F. Javier del Campo, J. **García-Céspedes**, F. Xavier-Muñoz, E. Bertran, "Vertically aligned carbon nanotube based electrodes: Fabrication, characterization and prospects" *Electrochemistry Communications* 10 (9), 1242 (2008)

---

J.**García-Céspedes**, S. Thomasson, K. B. K. Teo. I. A. Kinlock, W. I. Milne, E. Pascual, E. Bertran, "Efficient diffusion barrier layers for the catalytic growth of carbon nanotubes on copper substrates", *Carbon* (en prensa, disponible *on-line*)

---

J. A. García, E. Bertran, L. Elbaile, J. **García-Céspedes**, A. Svalov, "Magnetic behaviour of non-contacting Ni nanoparticles encapsulated in vertically aligned carbon nanotubes", *Journal of Alloys and Compounds* (enviado)

---

N. Aguiló-Aguayo, J. L. Castaño-Bernal, J. **García-Céspedes**, E. Bertran, "Enhanced magnetic response of iron filled multi-walled carbon nanotube", *Diamond and Related Materials* (enviado)

---

J.**García-Céspedes**, J. Álvarez-García, X. Zhang, J. Hampshire, E. Bertran, "Optimal deposition conditions of TiN barrier layers for the growth of vertically aligned carbon nanotubes onto metallic substrates", *Journal of Physics D-Applied Physics* (en prensa)

---

**ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN EN EL EXTRANJERO (superiores a 30 días)**

---

---

**Centro:** Queen's university of Belfast

**Lugar:** Belfast Country: UNITED KINGDOM Year: 2001 Duración: 03M

**Tema:** 'Determination of the rotational temperature in a planar inductively coupled N<sub>2</sub> plasma'

---

**Centro:** Department of Engineering. University of Cambridge

**Lugar:** Cambridge Country: UNITED KINGDOM Year: 2005 Duración: 02M

**Tema:** 'Study of barrier layers for carbon nanotubes deposited by PECVD on Cu substrates'

---





## RESUMEN EN INGLÉS (SUMMARY IN ENGLISH)

### Overview

Given their singular electric, thermal and mechanic properties, carbon nanotubes (CNTs) have been a remarkable focus of attention in the last two decades from a scientific and technological point of view. Among the wide spectrum of applications of this new material, it is highlighted their use as building parts of nanoelectronic circuits and nanodevices. Currently, this research field is focused on the growth of CNTs with specific characteristics at a desired location, essentially by chemical vapour deposition (CVD) techniques. One of the most important obstacles of this process deals with the difficulty for growing CNTs on metallic surfaces. This is caused mainly by an interdiffusion process that takes place between the metallic substrate and the catalyst particle (Ni, Co or Fe), and this is activated by the high temperature required for CNT deposition ( $> 600$  °C).

This work has been devoted mainly to overcome this problem and particularly, for the growth of vertically aligned CNTs (VACNTs) on metals, by means of Plasma Enhanced CVD (PECVD).

The research presented here has been addressed towards the development of efficient barrier thin layers ( $\sim 50$  nm or less), with a low electrical resistance. This comprised several fundamental analyses of the substrate surface, the catalyst material and of the synthesized nanostructures. The obtained results led to a proper understanding of the catalyst-substrate interactions, and provided relevant information about the VACNTs growth and alignment mechanisms. The materials employed as barrier layers were mainly TiN and SiO<sub>x</sub>. The performance of these coatings allowed the growth of CNTs in similar conditions as other ceramic materials usually employed for CNT growth, as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina) and SiO<sub>2</sub> (quartz), which demonstrates that diffusion of the catalyst material to the metallic substrates was prevented.

VACNTs synthesized in the reported experimental setup were used for two different applications. On one hand, densely packed VACNTs coatings were deposited on copper electrodes, which are a part of high power diode lasers. The aim of this treatment was

---

the optimization of the electrical and thermal contact between the copper electrode and the laser diodes. On the other hand, a new process was developed for the fabrication of VACNT based microelectrodes. The goal of this work was to grow CNT material directly on the metallic surface of the electrodes (Pt, Ir or Au). The devices take advantage of the bamboo-like structure of the synthesized VACNTs, which presents a high surface area, with numerous graphitic edge-planes exposed to the medium.

## **Main results and prospects**

A reactor prototype has been designed and mounted for the synthesis of CNTs by means of PECVD. The main characteristics of this set-up are its robustness and reproducibility.

A sequential process has been defined for the deposition of CNTs. This process involves several technologies:

- Magnetron sputtering for catalyst material thin film deposition.
- Annealing process of the catalyst films at temperatures ranging from 500 and 900 °C, in order to assist the formation of catalyst nanoislands.
- CVD from acetylene and ammonia gas mixtures for the growth of CNTs.
- RF and pulsed-DC PECVD acetylene and ammonia gas mixtures for the growth of VACNTs.

Magnetron sputtering, in combination with the annealing post-treatment, has been proved to be an efficient process for the preparation of dense distribution of catalyst nanoislands.

It has been observed that the density and mean diameter of the nanoislands increase with the initial film thickness. Nevertheless, the increase of the density is limited by a coalescence mechanism between neighbouring particles.

Microanalysis techniques (EDX, EELS) and electron diffraction (SAED) provided information about the structure and the composition of the catalyst particles found within the CNTs. In all the studied cases where the catalyst was active for the growth of CNTs, it was identified only pure metallic phases, but neither carbides nor oxides.

It has been demonstrated experimentally the possibility of using diffusion barrier layers for the growth of CNTs on Cu for their application in high power electrodes and in microelectrodes for electrochemical processes.

Several ceramic materials have been employed as diffusion barriers:  $\text{SiO}_x$ , TiN,  $\text{SiN}_x$  and ITO. Among these, although the first three have been demonstrated to be efficient, the best results have been obtained  $\text{SiO}_x$  and TiN.

In the case of TiN deposited at Teer Coatings Ltd. (UK) by means of the CFUBMSIP method, it has been demonstrated that the highest performance of these films, in terms of a low diffusivity of iron, is achieved  $V_{\text{BIAS}} = -50 \text{ V}$ , which is linked to a minimum presence of N and Ti vacancies. For this particular coating, it was found that  $D_0 = (3,0 \pm 1,3) \cdot 10^3 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  and  $E_D = 1,00 \pm 0,04 \text{ eV}$ .

Regarding the CNTs obtained by the ferrocene injection CVD, different substrates gave rise to CNTs with different morphologies, which evidenced a clear influence of the substrate-catalyst on the structure of the tubules. CNTs grown on quartz showed a higher degree of crystallinity, as confirmed by Raman and TEM studies. The encapsulated material consisted of a mixture of  $\alpha$ -Fe and  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Interestingly, in the CNTs grown on quartz, in addition, it was identified a  $\gamma$ -Fe phase.

It was found a value of  $D = 0,003 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  as diffusion coefficient of iron in  $\text{SiN}_x$  at  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . This value is one order of magnitude below that obtained for the diffusion of iron in TiN deposited by means of the CFUBMSIP method, although there are important differences in the process carried out in order to get this value.

Isolated VACNTs have been grown onto substrates patterned by EBL, and using Ni as the catalyst material. The morphology of the synthesized structures showed several features which helped to a clear understanding of the VACNTs growth and alignment mechanisms.

The use of a pulsed-DC power source in the synthesis of CNTs by PECVD, produce shorter structures than the ones obtained using a RF source, under identical conditions of temperature, gas mixture, power applied to the glow discharge, etc. These differences have been associated to the ratio between the growth precursor radicals and the etching species, which is higher for the RF discharge.

---

Concerning the effect of the temperature on CNTs grown over c-Si substrates with a native oxide layer on top of it, it has been observed that higher temperatures produce longer and thicker tubes. However, once a certain value of temperature is reached ( $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), the catalyst particle can break into two active fragments, one placed at the base and the other at the tip of the CNTs. As a result, much longer structures are produced, which is attributed to a simultaneous growth from the base and the tip of the CNTs. This kind of growth is considered as an evidence of the alignment mechanism proposed by Merkulov and collaborators.

An excessive value of temperature led to the inactivation of the catalyst particle, either because of its complete diffusion into the substrate or because of the formation of a stable silicide. EDX measurements established a range (between 10 and 30 %) for the maximum Si content in Ni nanoparticles in order to preserve its catalytic activity.

It has been verified that the produced CNTs are thermally stable until  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ . From this point, they start to oxidize. In particular, in the VACNTs produced by PECVD, it has been clearly observed how the tubes start to oxidize preferentially at the ends of the tubules, and continue at the walls.

The behaviour of the high power diode lasers (LDAPs) treated with CNTs showed similar characteristics as the standard ones and so the study carried out is not conclusive. Therefore, it is necessary more experiments in order to assess correctly the effect of inserting VACNTs in the interface defined by the copper electrodes and the laser diodes. On the other hand, throughout these experiments, it has been possible to deduce the current transport capability of the CNTs, which is about  $3 \cdot 10^4\text{ Acm}^{-2}$ .

VACNTs based microelectrodes have been fabricated for electroanalytical applications, where the VACNTs are the active material. The goals of this kind of modified electrodes are:

- A low capacitive current, which is comparable to the ones found in metallic electrodes.
- A fast electron transfer kinetics.
- The possibility of confining the VACNTs using standard lithographic techniques.

There are still many questions regarding the interaction of the substrate-catalyst interaction, as a field of study in relation with CNT growth. Nevertheless, from the results obtained within this work, several research focuses arise. Although a high diffusion coefficient is deleterious for certain applications, the control over the surface structure of the substrate offers interesting features, as the possibility of controlling the CNT density without the need of using lithographic techniques.

There are several relevant aspects where further studies are needed in the near future, as for instance, concerning the electrical contact between the CNTs and the substrate, or the true effect of the plasma on the growth of CNTs. Thus it would be of great interest to use intrusive techniques like a Langmuir probe, in order to obtain fundamental plasma parameters, as the electronic density and the electronic temperature of the plasma.

The CNTs synthesized in our reactor are an ideal material for applications where a high surface area and a good electrical conductivity are needed. Furthermore, the bamboo-like structure guarantees a high effective area of charge exchange, in contrast with standard MWCNTs with their walls parallel to the natural axis of its natural axis. Therefore, the continuation of the work developed in this thesis is encouraged. At the same time, there are other applications where the use of CNTs is promising as the electrode material, like in supercapacitors fuel cells and solar cells.