



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS  
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

*Estudio experimental y teórico de nanotubos de carbono de pocas paredes.*

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:  
Elsa Gabriela Ordoñez Casanova**

**ASESOR:  
Dr. Francisco Espinosa Magaña  
Co- Asesor:  
Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal.**

**CHIHUAHUA, CHIH.**

**Agosto, 2013**



## **Agradecimientos**

A mi asesores, Dr. Francisco Espinosa Magaña y Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal por su apoyo y tiempo empleado en asesorarme y orientarme.

A los sinodales Dr. Daniel Glossman Mitnik, Dr. Martha teresita Ochoa Lara y Dra. Teresita de Jesús Ruiz Anchondo, por aceptar formar parte del jurado y darme sus aportes para la mejora del presente trabajo

Al personal de Laboratorio Nacional de nanotecnología Manuel Roman, Wilbert Antúnez, Carlos Órnelas, Cesar Leyva y Pedro Pizà, por ayudarme en todo lo que he necesitado.

A mis amigas Laura, Karla, Paty e Ivonne por apoyarme siempre.

Al Conacyt por otorgarme la beca que me permitió realizar este doctorado.

Y a todas las personas que de una u otra manera contribuyeron a la culminación de esta meta

## Dedicatoria

*DEDICADO A TI GABRIEL ALEJANDRO  
POR DARLE SENTIDO A MI VIDA.*

*¡MUCHAS GRACIAS!*

## Índice General

Resumen.....	i
Introducción.....	iii
Hipótesis.....	iv
Objetivo General.....	iv
Objetivo Específico.....	v
Lista de figuras.....	vi
Lista de tablas.....	vii

### Capítulo I: Estructura de los nanotubos de carbono.

2.1 Nanotubos de carbono.....	1
2.2. Clasificación de los nanotubos de carbono.....	2
2.3 Propiedades de los nanotubos de carbono	
2.3.1 Eléctricas.....	5
2.3.2 Ópticas.....	7
2.3.3 Otras propiedades.....	8
2.4 Técnicas de caracterización	
2.4.1 Espectroscopia Raman.....	8
2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	10
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido.....	11
2.5 Síntesis de Nanotubos de carbono	
2.5.1 Método de descarga de arco.....	12
2.5.2 Método de ablación laser.....	12
2.5.3 Método de deposición en fase de vapor.....	13
2.6 Aplicaciones de las propiedades eléctricas y ópticas.....	14

### Capítulo II: Teoría de la densidad Funcional.

2.1 Ecuación de Schrödinger.....	18
2.2 Aproximación de Born- Oppenheimer.....	19
2.3 Aproximación de Hartree.....	20
2.4 Aproximación de Hartree-Fock.....	21
2.5 Teoría de la densidad funcional	
2.5.1 Primer teorema de Hartree-Fock.....	22
2.5.2 Segundo teorema del modelo de Kohn –Sham.....	23
2.6 Ecuaciones de Kohn-Sham.....	23
2.7. Aproximación LDA.....	25
2.8 Aproximación de gradiente generalizado (GGA).....	25

### Capítulo III: Metodología experimental y teórica.

3.1 Síntesis de nanotubos de pocas paredes.....	30
3.1.1 Optimización de variables.....	31

3.2 Método Computacional.....	32
3.2.1 Dopaje de los nanotubos de carbono de pared simple.....	33
3.3 Calculo de las propiedades ópticas.....	36
3.3.1 Coeficiente de absorción.....	37
3.3.2 Coeficiente de reflexión.....	37
3.3.3 Conductividad Óptica.....	38

**Capítulo IV: Resultados y discusiones experimentales.**

4.1 Caracterización por microscopia de barrido (SEM).....	40
4.2 Caracterización por microscopia de transmisión (TEM).....	45
4.3 Análisis de espectros RAMAN.....	49
4.3.1 Diámetro de los nanotubos de carbono.....	50
4.4 Conclusiones.....	63

**Capítulo V: Resultados y discusiones teóricos.**

5.1 Estudio de las propiedades eléctricas .....	67
5.1.1 Bandas de energía.....	68
5.1.2 Densidad de estados.....	74
5.2 Estudio de las propiedades ópticas.....	76
5.2.1 Función dieléctrica.....	77
5.2.2 Reflectividad.....	80
5.2.3 Absorción.....	81
5.3 Conclusiones.....	83

**Capítulo VI: Conclusiones Generales**

Conclusiones generales.....	86
-----------------------------	----

Publicaciones.....	87
--------------------	----

## Resumen

En el presente trabajo de tesis se caracterizaron y estudiaron nanotubos de pocas paredes por el método de spray pyrolysis usando diferentes tipos de alcoholes que influyeron en el crecimiento de los nanotubos variando el diámetro, longitud y la cantidad de capas o paredes. Por otra parte, se llevaron a cabo cálculos numéricos, utilizando la teoría de densidad funcional (DFT), de nanotubos de pared simple puros y dopados con nitrógeno a porcentajes bajos, con el objetivo de comprobar si existen cambios en su comportamiento eléctrico y óptico. La caracterización experimental de los nanotubos se realizó por microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM) y las propiedades físicas, calidad y quiralidad se analizaron por espectroscopía RAMAN. Los resultados muestran la presencia de nanotubos de pocas paredes que al analizar su morfología estructural se observó que sus propiedades físicas dependían fuertemente de la cantidad de átomos de carbono que contienen los alcoholes, de tal manera que al aumentar el número de átomos de carbono, aumenta la longitud de los nanotubos, sin embargo el número de capas disminuye al igual que el diámetro total. El estudio obtenido por espectroscopía RAMAN mostró picos de intensidad en la región de baja frecuencia indicando que las muestras contenían nanotubos de pared única, a su vez las respuestas en la región de altas energía nos indicaron el comportamiento eléctrico, y notables defectos estructurales en las muestras, este debido al método de spray pyrolysis utilizado para el crecimiento de los nanotubos. Finalmente, para corroborar las propiedades físicas de las muestras obtenidas experimentalmente se adquirieron nanotubos comerciales con quiralidad definida y con los resultados obtenidos los comparamos con las muestras anteriores. Complementariamente, se hicieron cálculos numéricos de un grupo de nanotubos de pared simple con quiralidad tipo zig-zag para estudiar cambios en la energía total al doparlos con nitrógeno con porcentaje bajo, ya que sólo se sustituyó un átomo de carbono por uno de nitrógeno en cada estructura. La energía total resultante se hace más negativa cuando aumenta la cantidad de átomos de los nanotubos. La introducción de átomos de nitrógeno en las estructuras simuladas de pared simple modifica esencialmente las propiedades electrónicas mostrando nanotubos con características únicamente metálicas. Una posible explicación a ello es la presencia de un electrón libre generado por el nitrógeno, el cual introduce estados permitidos en la

banda prohibida (GAP). Por ultimo, se observó que el comportamiento metálico influye en las diferentes propiedades ópticas, disminuyendo la intensidad de cada una de ellas (reflectividad y absorción) cuando disminuye la cantidad de nitrógeno en cada estructura.



## Introducción

En los últimos años el estudio de los nanotubos de carbono ha permitido desarrollar importantes aplicaciones en múltiples áreas, tales como en nanotecnología, salud, industrial, medio ambiente, entre otras [1]. Esto debido a su estructura morfológica y sus excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y ópticas. Para obtener los nanotubos existen diferentes técnicas que influyen en cambios en sus propiedades, las más notables son las de descarga de arco, deposición química y ablación laser [2]. En particular, la obtención de nanotubos de pared simple (SWNT) o de pocas paredes es de gran interés por su comportamiento eléctrico y óptico, los que los lleva a ser propenso a sus múltiples aplicaciones. Sin embargo, en comparación con los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), la producción de SWCNT es todavía un reto y, como consecuencia, el precio de este tipo de material es de alrededor de 20 veces mayor que la contraparte de paredes múltiples [3].

Algunos informes han mencionado el uso de alcoholes como fuente de carbono para el crecimiento de los nanotubos de carbono y han realizando un estudio sistemático del producto en relación con el efecto de la longitud de carbono de alcohol, los catalizadores utilizados y / o cambios [4]. En el trabajo reciente de Bystrzejewski et al., menciona el uso de alcoholes que van desde metanol hasta decanol, obteniendo nanotubos de una sola pared (SWNT) a partir de alcoholes de uno a seis átomos de carbono y nanotubos de paredes múltiples (MWNT) con alcoholes de cadena más larga, que las cadenas de carbono en las moléculas de alcohol influyen en la cristalinidad del producto [4]. Sin embargo, la síntesis utilizada del método de producción es reducida, ya que toma alrededor de tres horas para producir cantidades entre 200 a 400 mg de producto. Por otra parte, otras investigaciones mostraron que la adición de diferentes tipos de precursores como el nitrógeno en el alcohol alifático desempeñó un papel importante en la modificación de tanto el crecimiento de CNT y morfología [5-7]. Recientemente algunas síntesis de spray pyrolysis mencionan efectos negativos sobre el rendimiento de la producción de nanotubos de carbono cuando la fuente de carbono (tolueno o benceno) se mezcla con alcoholes [8-9], probablemente a conocer la formación de radicales durante la etapa de nebulización. Adicionalmente afirman que la influencia sobre las

características de crecimiento de nanotubos de carbono utilizando alcoholes alifáticos depende de los radicales OH [9-10].

Por tal motivo, el método de spray pyrolysis utilizado en este trabajo es una alternativa para reducir costos de producción y corroborar con los estudios publicados en la literatura, con ello podemos analizar la calidad de los nanotubos de pared simple o pocas paredes obtenidos. Usando esta técnica anticipamos el establecimiento de una nueva base que permite la producción de nanotubos de carbono de bajo diámetro.

A pesar del avance que existe experimentalmente en el crecimiento de los nanotubos de carbono, existen pocos estudios realizados teóricamente, los cuales nos ayudan de gran manera a comprender las propiedades más detalladamente de los nanotubos de carbono, la teoría de primeros principios o (DFT) es una manera de las más conocidas para el cálculo de las propiedades de los materiales y vibraciones.

De manera complementaria, en este trabajo se desarrolló un análisis de las propiedades eléctricas a través de las estructuras de bandas y densidad de estados para un grupo específico de nanotubos de pared simple tipo zig-zag dopándolos con nitrógeno con el propósito de observar cambios en su comportamiento. Asimismo se analizaron las propiedades ópticas a partir de la obtención de la constante dieléctrica. Los resultados obtenidos muestran cambios en las respuestas ópticas disminuyen los picos de intensidad cuando disminuye la concentración de dopaje.

La organización de la tesis es de la siguiente forma:

- **Capítulo I.** En este capítulo, se presenta un panorama general de las estructuras de los nanotubos de carbono.
- **Capítulo II.** Se comenta brevemente la teoría de la densidad funcional.
- **Capítulo III.** los métodos experimentales y teóricos utilizados para el estudio de los nanotubos de carbono son explicados sistemáticamente.
- **Capítulo IV.** Se muestran, analizan y discuten los resultados experimentales.
- **Capítulo V.** Se analizan y discuten los resultados teóricos.

- **Capítulo VI.** Las conclusiones generales son expuestas para cada uno de los casos estudiados.

## Referencias

1. Bronikowski M.J.; Willis P.A.; Colbert D.T.; Smith K.A. and 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 & Technology A-Vacuum Surfaces & Films* **2001**, 19, 1800-1805.
2. Tsai S.H.; Chao C.W.; Lee C.L. and Shih H.C. Bias-enhanced nucleation and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3462-3464.
3. Hutchison J.L.; Kiselev N.A.; Krinichnaya E.P.; Krestinin A.V.; Loutfy R.O.; Morawsky A.P.; Muradyan V.E.; Obraztsova E.D.; Sloan J.; Terekhov S.V. and Zakharov D.N. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon* **2001**, 39,761-770.
4. Aguilar Elguezabal A.; Antúnez W.; Alonso G.; Paraguay Delgado F.; Espinosa Magaña F. and Miki Yoshida M. Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diamond Related Materials* **2006**, 15, 1329-1335.
5. Galván D.H.; Aguilar Elguezabal A. and Alonso G. High resolution TEM studies of carbon nanotubes produced by spray pyrolysis. *Optical Mater.* **2006**, 29, 140-143.
6. Bystrzejewski M.; Huczko A.; Byszewski P.; Domanska M.; Rummeli M.H.; Gemming T. and Lange H. Systematic Studies on Carbon Nanotubes Synthesis from Aliphatic Alcohols by the CVD Floating Catalyst Method. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2009**, 17, 298-307.
7. Bepete G.; Tetana Z.N.; Linder S.; Rummeli M.H.; Chiguvare A. and Coville N. The use of aliphatic alcohol chain length to control the nitrogen type and content in nitrogen doped carbon nanotubes. *Carbon* **2013**, 52, 316-325.
8. Segura Cardenas E.; Reyes Reyes M. and Lopez Sandoval R. The Effects of Varying the Content of Alcohol in the Reaction Mixture on the Graphitization of MWCNTs and their surface Functionalization. *J. Phys Chem C* **2012**, 116, 9783-9792.
9. Li Y.; Kim W.; Zhang Y.; Rolandi M.; Wang D. and Hongjie D. Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11424–11431.
10. Unalan H. and Chhowalla M. Investigation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth Parameters Using Alcohol Chemical Vapor Deposition. *Nanotechnology* **2005**, 16, 2153-2155.
11. Li Y.; Cui R.; Ding L.; Liu Y.; Zhou W.; Zhang Y.; Jin Z.; Peng F. and Liu J. How Catalysts affect the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates, *Advanced Materials* **2010**, 22, 1508-1515.
12. Basaev A.S.; Blagov E.V.; Galperin V.A.; Pavlov A.A.; Shaman U.P.; Shamaev A.A.; Shamaev S.V and Prihodko A.S. Specificities of growth of topological arrays of carbon nanotubes. *Nanotechnologies Russia* **2012**, 7, 22-27.

## **Hipótesis**

A partir de algunas investigaciones donde se han utilizado diferentes tipos de alcoholes para obtener nanotubos de carbono, se consideró factible obtener nanotubos de pocas paredes y diámetros pequeños por el método de spray pyrolysis variando sólo el tipo de alcohol como fuente de carbono. Por otro lado, el estudio complementario de nanotubos de pared simple mediante cálculos numéricos puede ser de gran utilidad en la interpretación de los cambios que existen en sus propiedades eléctricas y ópticas al ser dopados con porcentaje bajos de nitrógeno.

## **Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar nanotubos de carbono por medio del método de spray pyrolysis, usando diferentes alcoholes con el propósito de obtener nanotubos de pocas paredes con diámetros pequeños y realizar cálculos ab initio utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) en nanotubos de pared simple con quiralidad zig-zag para observar cambios en su estructura electrónica al ser dopados con nitrógeno.

## **Objetivo específicos**

1. Sintetizar nanotubos de carbono por el método de spray pyrolysis.
2. Optimizar las condiciones experimentales para obtener nanotubos de pocas paredes.
3. Estudiar las propiedades de los nanotubos mediante caracterización por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía RAMAN.
4. Hacer un estudio comparativo de los resultados experimentales obtenidos, con nanotubos de pared simple adquiridos comercialmente.
5. Utilizar cálculos *ab initio* de la estructura electrónica de nanotubos de pared simple para la obtención de las propiedades ópticas.
6. Estudiar los cambios en el comportamiento eléctrico de las estructuras dopadas y no dopadas, mediante cálculos computacionales.
7. Estudiar los cambios en la función dieléctrica de nanotubos de carbono de pared simple, puros y dopados con nitrógeno.

## Lista de Figuras

**Figura 1.1.** Lámina de grafeno que al enrollarse forma un nanotubo de pared simple o SWNT por sus siglas en inglés

**Figura 1.2.** Lámina de Grafeno que muestra los vectores  $a_1$  y  $a_2$  de una celda unitaria bidimensional.

**Figura 1.3.** Morfología de los nanotubos de carbono según el ángulo de enrollamiento de la lámina de grafeno,

**Figura 1.4.** Representación de la lamina de grafeno, que según se enrollamiento los especifica el comportamiento eléctrico de los nanotubos de pared simple, ya sea metálico o semiconductor.

**Figura 1.5.** Estructura de bandas de la hoja de grafeno.

**Figura 1.6.** Corte transversal de la hoja de grafeno, para indicar el comportamiento eléctrico de los nanotubos de pared simple.

**Figura 1.7.** Modos Vibracionales de banda RBM y banda G.

**Figura 1.8.** Espectro RAMAN de los diferentes tipos de estructura de carbono

**Figura 1.9.** Esquema simple del método de descarga de arco.

**Figura 1.10.** Esquema simple de ablación laser.

**Figura 1.11.** Esquema simple de deposición de fase vapor.

**Figura 3.1.** Diagrama del método de spray pyrolysis utilizado en el crecimiento de los nanotubos de carbono.

**Figura 3.2** Se observa que al aumentar la temperatura las muestras presenta una mayor presencia de grafito.

**Figura 3.3** El esquema de supercelda del nanotubo de carbono de pared simple de quiralidad (6,0).

**Figura 4.1** Imagen SEM de la muestra con Metanol

**Figura 4.2** Imagen SEM de la muestra con Etanol.

**Figura 4.3** Imagen SEM de la muestra con Propanol

**Figura 4.4** Imagen SEM de la muestra con Butanol.

**Figura 4.5 y 4.6** Muestras de ciclohexanol a temperatura de 700 ° C y 750 ° C respectivamente

**Figura 4.7 y 4.8** Muestras de ciclohexanol a temperatura de 800 ° C y 850 ° C Respectivamente.

**Figura 4.9 y 4.10** Muestras de ciclohexanol a temperatura de 900 ° C y 1000 ° C respectivamente

**Figura 4.11** Imagen de TEM obtenidas de metanol.

**Figura 4.12** Imagen de TEM obtenidas de Etanol

**Figura 4.13** Imagen de TEM obtenidas de propanol

**Figura 4.14.** Imagen de TEM obtenidas de butanol

**Figura 4.15** Imágenes TEM de la muestra de ciclohexanol a 850° C.

**Figura 4.16** Espectro Raman de propanol en altas frecuencias

**Figura 4.17** Espectro Raman de nanotubos de carbono a bajas frecuencia de propanol.

**Figura 4.18** Espectro RAMAN de la muestra de butanol a altas frecuencias.

**Figura 4.19** Espectro RAMAN de la muestra de Butanol a bajas energías.

**Figura 4.20** Espectro RAMAN de la muestra de ciclohexanol a 800°C en altas energías.

**Figura 4.21** Espectro RAMAN de la muestra de ciclohexanol a 800°C en bajas energías.

**Figura 4.22** Espectro RAMAN de la muestra de ciclohexanol a 850°C en altas energías.  
**Figura 4.23** Espectro RAMAN de la muestra de ciclohexanol a 850°C en bajas energías  
**Figura 4.24.** Espectro RAMAN quiralidad (6,5) nanotubos de pared simple semiconductores  
**Figura 4.26** Espectro RAMAN de bajas frecuencias de la quiralidad (6,5)  
**Figura 4.27** Espectro RAMAN de bajas frecuencias de la quiralidad (7,6)  
**Figura 4.28** Diagrama de Kataura. Los nanotubos semiconductores (S) y metálicos (M) están indicados con cruces y circunferencias, respectivamente. Cada una de estas cruces y circunferencias se corresponde con unos determinados índices (n, m). [9]  
**Figura 5.1.a.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (6,0) sin dopar.  
**Figura 5.1.b.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (6,0) dopado.  
**Figura 5.2.a.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (8,0) sin dopar.  
**Figura 5.2.b.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (8,0) dopado.  
**Figura 5.3.a.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (9,0) no dopado.  
**Figura 5.3.b.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (9,0) dopado.  
**Figura 5.4** Densidad de estados (DOS) del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (6,0).  
**Figura 5.5** Densidad de estados (DOS) del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (8,0).  
**Figura 5.6** Densidad de estados (DOS) del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (9,0).  
**Figura 5.7** Función dieléctrica del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (6,0).  
**Figura 5.8** Función dieléctrica del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (8,0)  
**Figura 5.9** Función dieléctrica del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (9,0)  
**Figura 5.10** Comparación de las gráficas de reflectividad de todas las quiralidades.  
**Figura 5.11.** Respuesta de absorción de los nanotubos dopados y no dopados.

## Lista de tablas

**Tabla 3.1** Propiedades físicas de los alcoholes utilizados en la síntesis.

**Tabla 3.2** Parámetros de red considerados para la optimización de las estructuras.

**Tabla 3.3** Porcentaje de dopaje con nitrógeno según el tipo de quiralidad de los nanotubos de carbono.

**Tabla 4.1** Valores de los diámetros y longitudes de los nanotubos de carbono, obtenidos de SEM y TEM.

**Tabla 4.2** Valores de los diámetros de pared simple

**Tabla 4.3** Intensidades asociadas a los picos visibles en el espectro Raman de los nanotubos de carbono obtenidos.

**Tabla 5.1** Esquema del comportamiento eléctrico de los nanotubos de carbono dopados y no dopados.

**Tabla 5.2.** Comportamiento de la reflectividad en los nanotubos dopados y no dopado con nitrógeno.

**Tabla 5.3** Comportamiento de absorción de los nanotubos dopados y no dopados

**Tabla 5.4** Comportamiento de absorción de los nanotubos dopados y no dopados.



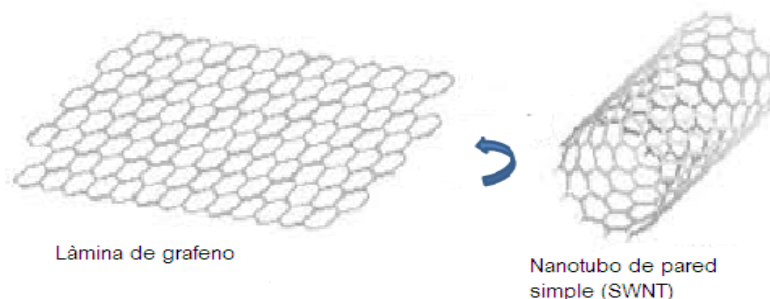
# CAPITULO I

## Estructura de los nanotubos de carbono.

*Las estructuras y formas del carbono mas conocidas son el grafito, el diamante, fullerenos y los nanotubos simple o de pared múltiple. Estos últimos tienen una gran importancia en la nanotecnología debido a sus propiedades tanto eléctricas como ópticas. En este capítulo se describirá brevemente su geometría y propiedades físicas, así como las técnicas de caracterización mas usadas para su análisis estructural.*

### I.1 Nanotubos de carbono.

El entendimiento de los nanotubos de carbono esta basado en la teoría de la descripción del grafeno que esta formado por carbono puro con átomos dispuestos en un patrón regular hexagonal similar al grafito pero en una hoja de un átomo de espesor [1]. Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991 por lijima [2], obtenidos por medio de descarga de arco. Posteriormente, grupos de investigación observaron que los nanotubos de carbono de pared simple están dispuestos en una red hexagonal cilíndrica de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafeno con se muestras en la figura 1.1 [3].



**Figura 1.1.** Lámina de grafeno que al enrollarse forma un nanotubo de pared simple o SWNT por sus siglas en ingles.

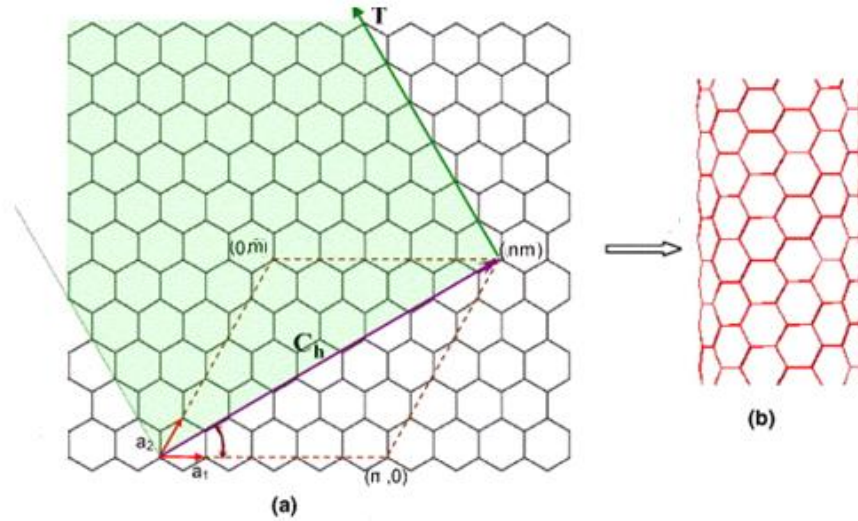
En las últimas décadas se han observado que las estructuras de los nanotubos de carbono tienen micrómetros de largo y entre 1 y 100 nanómetros de diámetro [4]. Las primeras muestras fueron denominadas nanotubos de pared múltiple, ya que representaban un grupo de cilíndricos concéntricos de tubos separados a 0.34 nm. Los nanotubos suelen presentar una elevada relación longitud/radio, ya que el radio suele ser inferior a un par de nanómetros y, sin embargo, la longitud puede llegar a ser incluso de  $10^5$  nm [4-6]. Esta dependencia hace que tengan diferente quiralidad, influyendo en sus propiedades geométricas y físicas.

## 1.2 Clasificación de los nanotubos de carbono

Las formas o tipos de estructuras de los nanotubos influyen en sus propiedades. Estas estructuras se pueden definir teóricamente a partir del vector  $C_h$  llamado vector chiral o vector de circunferencia que forma un ángulo recto con el eje  $T$  denominado vector de traslación [6]. La forma en que se enrolla las láminas está definido por este vector quiral como se muestra en la Figura 1.2. El vector  $C_h$  está determinado de la siguiente manera:

$$C_h = ma_1 + na_2 \quad (1.1)$$

En donde  $a_1$  y  $a_2$  son los vectores unitarios en la lámina de grafeno y  $m, n$  son dos enteros, conocidos como índices Hamada, que conectan un punto de la lámina con el origen definido en (0,0) [7]. Si a este vector chiral se le orienta a diferentes direcciones con respecto a eje  $T$ , la lámina de grafeno se enrollará de diferentes maneras.



**Figura 1.2.** Lámina de Grafeno que muestra los vectores  $a_1$  y  $a_2$  de una celda unitaria bidimensional.

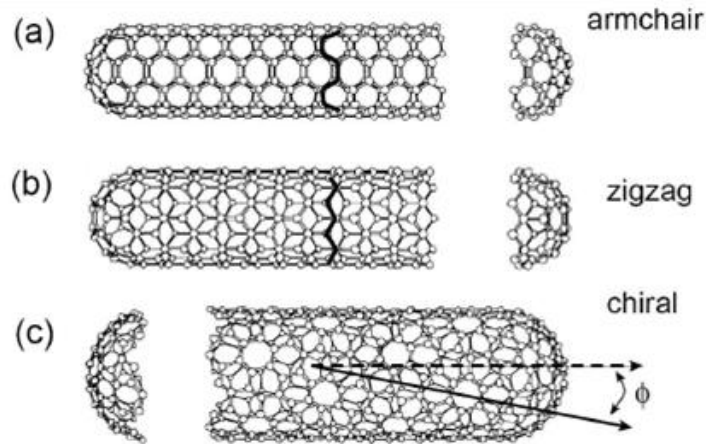
Si conocemos el vector quiral es posible conocer el diámetro de los nanotubos y la dirección de enrollamiento utilizando las siguientes expresiones:

$$d = \frac{a(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{3n}{2m+2}\right) \quad (1.3)$$

Donde  $a = 1.42$  raíz de  $3 \text{ \AA}$ , corresponde a la constante de red hexagonal de la hoja de grafeno y define la dirección del vector quiral [8].

Otro de los puntos importantes es la variación de los índices  $(m,n)$ , ya que con ello se puede obtener los tres diferentes tipos de estructuras que existen de nanotubos de pared simple, armchair, zig-zag y quiral, como se muestra en la figura 1.3.



**Figura 1.3.** Morfología de los nanotubos de carbono según el ángulo de enrollamiento de la lámina de grafeno.

Los nanotubos Zig- zag tienen esta denominación si  $n = m$  y si además poseen una helicidad de  $\theta=0^\circ$ . Los Arm chair se denominan así cuando  $m=0$  y poseen además una helicidad de  $\theta=30^\circ$ . Todas las demás combinaciones son características de los nanotubos Chiral [9].

De acuerdo a su clasificación genérica los nanotubos tipo chiral no tienen simetría de reflexión y son no isomórficos y los zig-zag y armchair poseen simetría de reflexión y son isomórficos.

Los nanotubos de carbono con múltiples paredes están formados precisamente por múltiples tubos, perfectamente concéntricos unos con otros telescópicos y turboestráticos, en donde la separación entre las paredes de dos tubos es aproximadamente la separación entre dos hojas de grafeno en la estructura del grafito hexagonal.

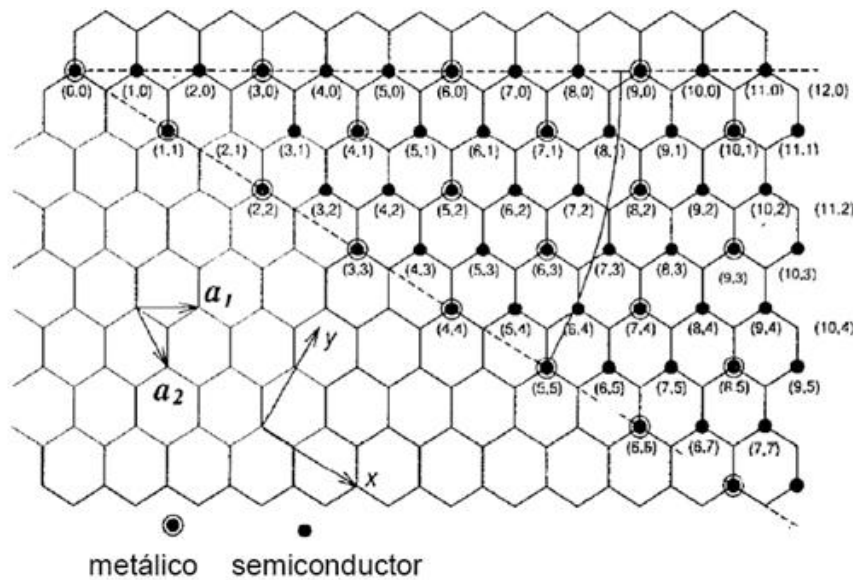
### 1.3 Propiedades de nanotubos de carbono.

#### 1.3.1 Eléctricas

Las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono determinan sus diferentes aplicaciones en la nanotecnología ya que pueden ser metálicos o semiconductores. Para que

un nanotubo sea metálico debe de cumplirse que la diferencia  $n-m$ , debe ser múltiplo de 3, en caso contrario será semiconductor [9]. Es decir, para un nanotubo dado  $(n, m)$ , si  $n + m = 3q$  (donde  $q$  es un número entero), el nanotubo es metálico, si  $n + m = 3q \pm 1$  el nanotubo es un semiconductor [10]. Así, todos nanotubos armchair ( $n = m$ ) son metálicos y nanotubos con quiralidades  $(7,0)$ ,  $(8,3)$ ,  $(9,1)$ , etc.; son semiconductores. Estadísticamente, dos tercios de los nanotubos de carbono producidos son semiconductores, mientras que el otro tercio es metálico [4].

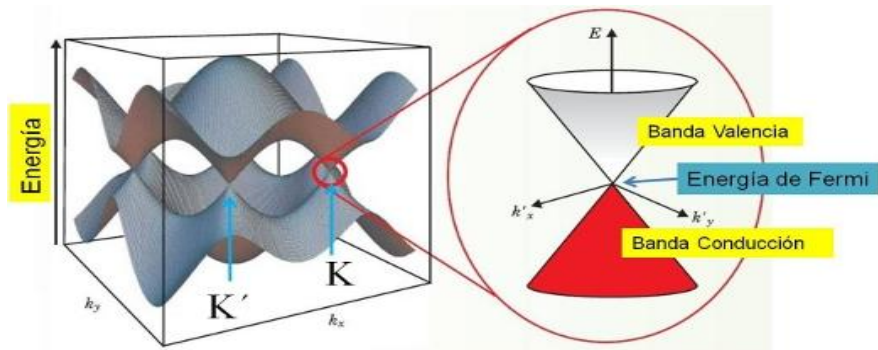
En la figura 1.4 se muestran un diagrama sobre la red hexagonal de átomos de carbono donde muestra que dependiendo los valores dados a los índices de Hamada  $(n,m)$ , va a ser el comportamiento eléctrico de los nanotubos de carbono.



**Figura 1.4.** Representación de la lamina de grafeno, que según se enrollamiento los especifica el comportamiento eléctrico de los nanotubos de pared simple, ya sea metálico o semiconductor

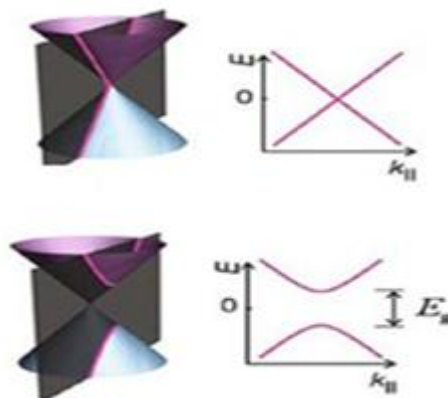
Es importante recalcar que el diagrama de la lámina de grafeno con el comportamiento eléctrico, corresponde a los nanotubos de pared simple, en los de pared múltiple las mediciones de la conductividad muestran que cada nanotubo exhibe propiedades únicas de transporte [1,4].

Otra manera de visualizar el cambio de las propiedades eléctricas de los nanotubos es partiendo del estudio de la estructura de bandas de la hoja o lámina de grafeno, donde Las bandas de valencia y conducción se tocan en los extremos de la primera zona de Brillouin y tienen forma de conos como se muestra en la figura 1.5.



**Figura 1.5.** Estructura de bandas de la hoja de grafeno.

Si aplicamos un corte transversal a la estructura de bandas de la hoja de grafeno, de tal manera que incida en la parte central o fuera de ella, dará origen al comportamiento metálico o semiconductor de los nanotubos de pared simple, como se muestra en la figura 1.6.



**Figura 1.6.** Corte transversal de la hoja de grafeno, para indicar el comportamiento eléctrico de los nanotubos de pared simple

### 1.3.2 Ópticas

Las propiedades ópticas de los nanotubos de carbono se refieren específicamente al estudio de la absorción, fotoluminiscencia y luminiscencia, obtenidas experimentalmente por técnicas de caracterización como espectroscopia RAMAN, EELS, espectro de fotoemisión, entre otros [10]. Sin embargo de manera teórica, se puede obtener el estudio de la reflectividad, conductividad óptica, absorción y pérdida de energía a partir de la función dieléctrica utilizando cálculos ab initio basados en la teoría de densidad funcional [11].

Anteriormente, se mencionó que las propiedades electrónicas dependen de la quiralidad de un nanotubo dado, sin embargo experimentalmente al realizar pruebas ópticas de la estructura electrónica puede revelar mucha información acerca del diámetro, quiralidad y su comportamiento metal o semiconductor.

Principalmente las propiedades ópticas de los nanotubos de carbono de manera experimental se derivan de transiciones electrónicas dentro de una dimensión deducida de el análisis de la densidad de estados (DOS)[12]. Esta densidad de estados dan origen a los picos que se encuentran en materiales unidimensionales llamados singularidades de Van Hove [13].

Una característica típica de cristales unidimensionales es que su densidad de estados no es una función continua de la energía. En los materiales tridimensionales tienen densidad de estados continuos [14].

A partir de las singularidades de Van Hove se pueden estudiar y analizar las propiedades ópticas extraordinarias de los nanotubos de carbono de pared simple. Las energías entre las singularidades Van Hove dependen de la estructura del nanotubo. Por lo tanto mediante la variación de esta estructura, se puede sintonizar las propiedades optoelectrónicas de nanotubos de carbono. Tal ajuste fino se ha demostrado experimentalmente utilizando iluminación UV de CNT-polímero dispersas [14].

Transiciones ópticas son bastante aguda ( $\sim 10$  MeV) y fuerte. Por consiguiente, es relativamente fácil para excitar selectivamente los nanotubos que tienen ciertos índices  $(n, m)$ , así como para detectar señales ópticas a partir de nanotubos individuales [10-11].

### **1.3.3 Otras propiedades.**

El estudio de su comportamiento mecánico es de gran interés, ya que se considera uno de los materiales más duros, debido a la estabilidad de los enlaces entre sí de los átomos de carbono del tipo  $sp^2$ , dándole la capacidad de ser muy resistentes. El módulo de Young de los nanotubos de carbono podrían oscilar entre los 1.3 y 1.8 terapascuales, haciéndolas mejorables si se unen en forma de nudos o cuerdas, llegando a la conclusión que los nanotubos de carbono resisten fuerzas de gran magnitud que aunque se deforman considerablemente pueden volver a su forma original tras usar el esfuerzo [11].

## **1.4 Técnicas de caracterización**

### **1.4.1 .Espectroscopia Raman**

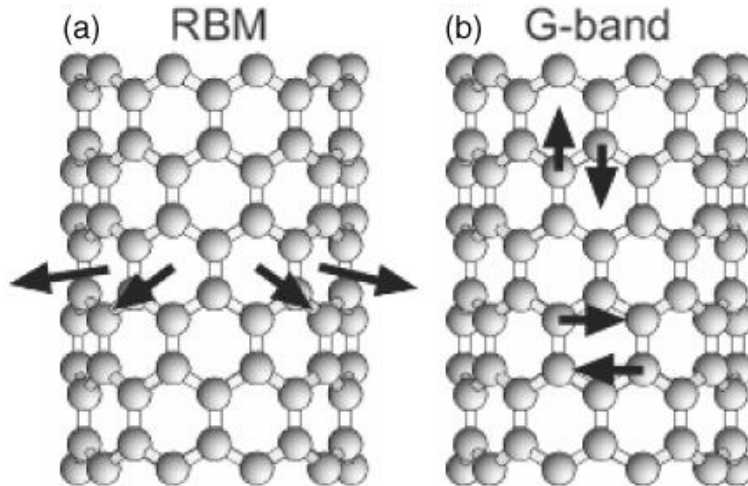
En general, en esta técnica se hace incidir luz sobre una muestra y se observa que la luz es dispersada. La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los que son dispersados por los átomos de la muestra proporcionan información sobre la estructura atómica de los nanotubos de carbono [15].

El proceso de dispersión (inelástica) Raman se puede resumir en 3 pasos: (1) un electrón es excitado de la banda de valencia a la de conducción mediante absorción de un fotón; (2) el electrón excitado es dispersado emitiendo (o absorbiendo) un fonón; y (3) el electrón se relaja a la banda de valencia emitiendo un fotón. El estado final tiene mayor (menor) energía que el estado fundamental exactamente en la cantidad de energía correspondiente a un fonón [16].

El espectro RAMAN resultante muestra dos rasgos principales: la banda radial denominada RBM por sus siglas en inglés (Radial breathing modes) que se encuentra en  $\leq 350$   $cm^{-1}$  y la banda tangencial denominada banda G representada en  $\approx 1600$   $cm^{-1}$  [16-17]. En la figura



1.7, se muestran las vibraciones atómicas de la banda radial (RBM) en dirección radial y las vibraciones atómicas de la banda G de manera tangencial.

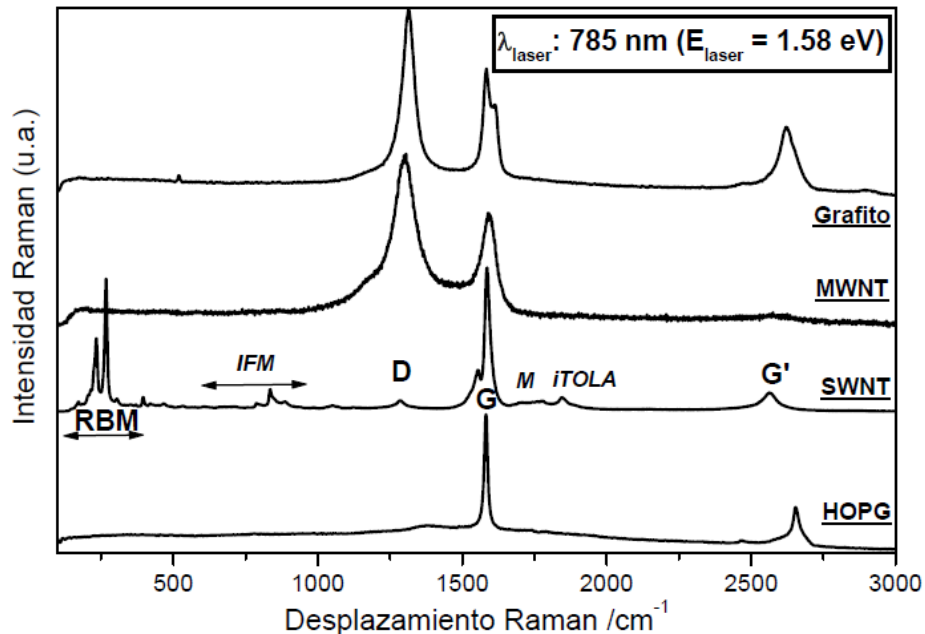


**Figura 1.7.** Modos Vibracionales de banda RBM y banda G.

En las frecuencias de los modos RBM se obtiene información sobre el diámetro del nanotubo de carbono de pared simple, y bajo condiciones especiales, los índices de quiralidad también pueden ser obtenidos [17-18].

En el rango de  $1250\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda denominada D (disorder-induced) esta banda es inducida por el desorden en la estructura cristalina, tales como doblamiento, presencias de impurezas, vacantes, etc. [18-19].

En la siguiente figura 1.8, muestra los espectros Raman de los distintos materiales de carbono, tales como grafito, nanotubos de pared múltiple y pared única, excitados con un láser de  $1,58\text{ eV}$  de energía. Observando que todos tienen una banda intensa en la región sobre  $1600\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración fundamental de elongación tangencial denominada banda G características de estructura con hibridación  $sp^2$ . Solo en el caso de los nanotubos de pared simple o SWNT por sus siglas en inglés, se refleja picos de intensidad en bajas regiones  $< 350\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de la banda D, solo es muy característica en los nanotubos de pared múltiple y grafito.



**Figura 1.8.** Espectro RAMAN de los diferentes tipos de estructura de carbono

#### 1.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en ingles )

Esta técnica es obligatoria en el estudio de la morfología de los nanotubos de carbono o la detección de partículas metálicas incorporadas a los nanotubos de carbono [20]. Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces [21].

#### 1.4.3 Electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles)

Es una técnica comúnmente usada en análisis previos, en la verificación de los arreglos de nanotubo sobre los soportes, para el mapeo de los diferentes componentes metálicos crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto [22]. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy

pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez [22]. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor [23].

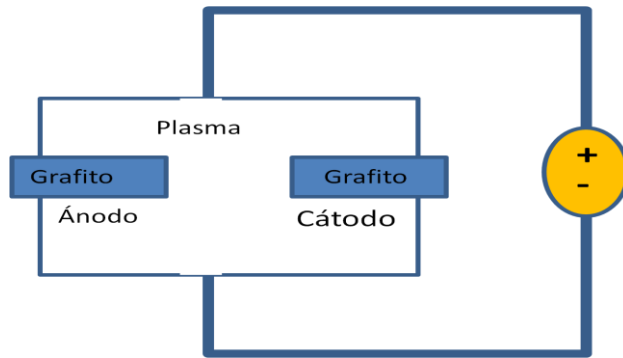
## **1.5 Síntesis de nanotubos de carbono**

Las técnicas mas conocidas para la producción de nanotubos de carbono pared simple o multicapas, son las de descarga de arco, ablación laser y la de deposición catalítica en fase de vapor. Las dos primeras son relativamente eficientes para la producción de nanotubos de pared simple [24], la ultima es mas conocida por la producción de nanotubos de pared múltiple dopados y no dopados [25]. A continuación se explican brevemente cada una de ellas.

### **1.5.1 Método de descarga de arco.**

Este método fue reportado en 1991 por lijima [2], donde menciona una nueva preparación utilizando dos estructuras de carbono .En este método la descarga generada por los electrodos, alcanza unos 100 amperios lo que provoca luz y calor muy intenso . Generalmente se necesita un medio de gas inerte a baja presión, y llega alcanzar temperaturas de unos 3000°C [24].

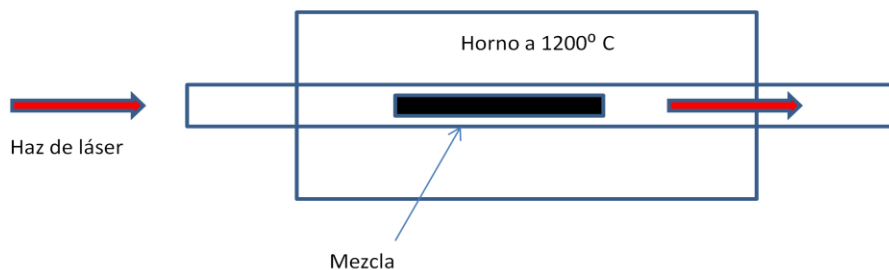
Se conoce de algunas investigaciones, que la producción de nanotubos son de alta calidad, no teniendo impurezas de catalizadores y de igual manera se pueden obtener nanotubos de una capa y multicapas con longitudes de alrededor de 50 micras [25].



**Figura 1.9.** Esquema simple del método de descarga de arco, donde dos grafitos son usados para producir un arco de descarga de corriente directa en una atmósfera de gas inerte.

### 1.5.2 Método de ablación laser

En este método se utiliza un laser de alta potencia y hornos de alta temperatura en una atmósfera de gas inerte. En general, se hace incidir un haz sobre grafito mezclado con metales, los más comunes son níquel o cobalto, los cuales son colocados dentro de un tubo de cuarzo calentado a temperaturas que oscila en los 1000 a 1200 °C [26]. Con este procedimiento la producción de los nanotubos es alta, en relación a los otros, obteniendo nanotubos de pared simple.



**Figura 1.10.** Esquema simple de ablación laser, el haz de laser evapora la mezcla de grafito con otros metales, generalmente cobalto y níquel, depositados en un tubo horizontal y controlado con un flujo de presión de gas inerte, dentro de un horno a 1200°C.

Difracción de rayos X y estudios en TEM, demostraron que los nanotubos generados por este método son muy uniformes en sus diámetros y están formados en paquetes (bundles).

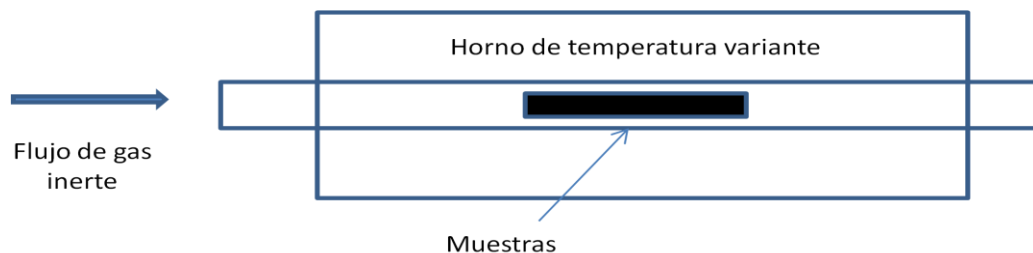
Estos diámetros varían de entre 5- 20 mm de diámetro, de acuerdo a sus propiedades eléctricas, generalmente son metálicos [25].

### 1.5.3 Método de deposición catalítica en fase de vapor

Es uno de los procedimientos más conocidos y utilizados en la actualidad para la producción de nanotubos de carbono, generalmente de muchas capas. Fue descrita por primera vez en 1959, pero fue hasta 1993 cuando se obtuvieron nanotubos con este método [27].

En el uso de este procedimiento se necesita una fuente de carbono que por lo general, son alcoholes alifáticos, tolueno, ciclohexanol, entre otros y un catalizador con capa de metal para su combinación. Los catalizadores mas utilizados son níquel, cobalto, oro y ferroceno [28]. Con ellos se hace una solución que es convertida a fase vapor antes de ser arrastrado por el gas inerte hasta el tubo de cuarzo.

Los diámetros de los nanotubos que se forman, generalmente pueden ser controlados según el tamaño de la partícula del catalizador. La temperatura utilizada en este proceso varía de 700°C a 1000° C. En la proceso, se necesita de un medio inerte para el crecimiento de los nanotubos, generalmente se utiliza gas argón. Los nanotubos de carbono obtenidos bajo este procedimiento tienen pobre cristalinidad [28].



**Figura 1.11.** Esquema simple de deposición de fase vapor, donde se necesita un flujo de gas inerte para arrastra la mezcla en solución previamente evaporada, para que se deposite dentro de un tubo de cuarzo a una temperatura de 500 a 1000° C, dependiendo de la fuente de carbono utilizada.

## **1.6 Aplicaciones de las propiedades eléctricas y ópticas de los nanotubos de carbono.**

De acuerdo a las últimas investigaciones los nanotubos de carbono han tenido mucho auge en la nanotecnología, dependiendo de sus propiedades eléctricas u ópticas. En el caso de las propiedades eléctricas las aplicaciones están relacionadas a los nanocircuitos principalmente interconectores por su comportamiento metálico y en la elaboración de diodos o transistores por su comportamiento semiconductor [29]. Existen otras aplicaciones los dispositivos fotovoltaicos, en la generación de nuevos sensores, en la conservación de energía, entre otras [30]. Las aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos han tenido gran importancia en los últimos años ya que los nanotubos de pared simple presentan fotoluminiscencia y son absorbente saturables de luz, esto depende del diámetro del nanotubo [31]. Experimentalmente se ha comprobado que se saturan en el rango de infrarrojo, región del espectro que se utiliza normalmente para las comunicaciones ópticas [31], como: Filtros pasa todo para la luz; sólo transmitirán (o reflejarán si son espejos) las ondas con intensidades altas, absorbiendo el resto y espejos absorbentes saturables para bloqueadores de modo pasivos en emisores de pulsos láser [32].

## Referencias

1. [http://cmc1bgpns.blogspot.mx/2013\\_05\\_01\\_archive.html](http://cmc1bgpns.blogspot.mx/2013_05_01_archive.html)
2. Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, (London).
3. Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.
4. [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanotube](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube)
5. Saito, R. (1998). Physical properties of carbon nanotubes.
6. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1996). Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications. Academic Press.
7. Kalamkarov, A. L., Georgiades, A. V., Rokkam, S. K., Veedu, V. P., & Ghasemi-Nejhad, M. N. (2006). Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties. *International Journal of Solids and Structures*, 43(22),
8. Alberto Cortijo Fernández (2007) Propiedades físicas de grafeno en Presencia de desorden topológico. Tesis doctoral, Universidad Carlos III de Madrid..
9. Heo, Jinseong (2008) *Probing electronic properties of carbon nanotubes*. Dissertation (Ph.D.), California Institute of Technology.
10. <http://francisthemulenews.wordpress.com/2009/04/16/la-teoria-del-nanolaser-optico-basado-en-nanotubos-de-carbono/>
11. Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezumi, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., & Achiba, Y. (1999). Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103(1), 2555-2558.
12. Machón, M., Reich, S., Thomsen, C., Sánchez-Portal, D., & Ordejon, P. (2002). Ab initio calculations of the optical properties of 4-Å-diameter single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 66(15), 155410.
13. Kim, P., Odom, T. W., Huang, J. L., & Lieber, C. M. (1999). Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes: Van Hove singularities and end states. *Physical review letters*, 82(6), 1225.
14. Wilder, J. W., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E., & Dekker, C. (1998). Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662), 59-62.
15. Romero Llano, J. A. (2013). Diseño y desarrollo de un glucómetro mediante la técnica de detección de glucosa por luz infrarroja.

16. Domingo, C., & Santoro, G. (2007). Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. *Sociedad Española de Óptica*, 40(2), 175-186.
17. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., & Pimenta, M. A. (2006). Resonance Raman spectroscopy in one-dimensional carbon materials. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78(3)
18. Pesce, P. B. C. (2012). Radial breathing mode resonance Raman cross-section analysis in single-walled carbon nanotubes.
19. de Oliveira Lobo, A., Antunes, É. F., Martin, A. A., & Corat, E. J. estudio de nanotubos de carbono (mwnts) utilizando espectroscopía Raman dispersiva e ft-Raman.
20. [http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_electr%C3%B3nico\\_de\\_transmisi%C3%B3n](http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_transmisi%C3%B3n)
21. [http://www.equiposylaboratorio.com/sitio/contenidos\\_mo.php?it=2549](http://www.equiposylaboratorio.com/sitio/contenidos_mo.php?it=2549).
22. [http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_electr%C3%B3nico\\_de\\_barrido](http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido).
23. <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>.
24. Pedro Atienzar Corvillo síntesis, propiedades foto físicas y aplicaciones de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados. Universidad politécnica de valencia, tesis doctoral, 2007.
25. Saito, R. (1998). Physical properties of carbon nanotubes
26. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), 883-891.
27. Braga, A. L., Paixao, M. W., Lüdtke, D. S., Silveira, C. C., & Rodrigues, O. E. (2003). Synthesis of new chiral aliphatic amino diselenides and their application as catalysts for the enantioselective addition of diethylzinc to aldehydes. *Organic letters*, 5(15), 2635-2638.
28. Rivas Martínez MJ, Román Ganzer J, Cosme Huertas L. Informe de vigilancia tecnológica. Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono 2009.
29. Martín Gago, J. Á., & Serena, P. A. (2009). De la Nanociencia a la Nanotecnología: en las fronteras de la Física del Estado Sólido.



# CAPITULO II

## TEORIA DE LA DENSIDAD FUNCIONAL

*El estudio de la teoría de la física de estado sólido es la formulación de la ecuación de Schrödinger de la mecánica cuántica no relativista. Actualmente existen dos tipos de metodologías para resolver aproximadamente esta ecuación, una basada en la función de onda y otra basada en el formalismo de la función de densidad electrónica (DFT). La segunda ha aumentado su atención porque presenta mayor exactitud en sus resultados. En este capítulo se describe brevemente la teoría de la densidad funcional.*

### 2.1 Ecuación de Schrödinger

El punto de partida para el estudio de átomos con más de un electrón, moléculas o sólidos es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [1-2] dada por la expresión:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Donde  $\psi$  es la función de onda,  $E$  la energía del sistema y  $\hat{H}$ , es conocido como el operador hamiltoniano exacto para un sistema de muchas partículas:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\mathbf{R}_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.2)$$

Para un sistema formado por  $N$  electrones en posiciones  $\mathbf{r}_i$  y  $M$  protones en posiciones  $\mathbf{R}_I$ . El Hamiltoniano comprende todas las contribuciones a la energía para los electrones y protones (energía cinética y energía potencial) y es la función de onda asociada al estado en el cual se encuentra el sistema y en principio contiene la información de todas sus propiedades [2-3]. La resolución analítica de dicha ecuación es desconocida, por lo que se debe recurrir a diferentes

aproximaciones. La resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es muy compleja. Generalmente se utiliza la denominada aproximación de Born- Oppenheimer [4].

## 2.2 Aproximación de Born- Oppenheimer

El razonamiento de esta aproximación se basa en el hecho de que la masa de los protones y neutrones es aproximadamente unas 2000 veces superior a la masa de los electrones, es decir supone que los núcleos son muchos mas pesados que los electrones, lo cual sugiere que podemos considerar a los núcleos fijos en ciertas posiciones y solo los electrones se mueven [5-6].

Por lo que el primer término de la ecuación se hace cero y el ultimo será una constante (que podemos hacer cero si elegimos nuestro cero de energías en ese punto). El hamiltoniano queda entonces de la forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.3)$$

Esta ecuación (2.3) incluye la energía cinética de los núcleos  $\hat{T}$ , la energía de interacción clásica entre los núcleos  $\hat{V}$ , y la energía de los electrones  $\hat{V}_{ext}$ . Los dos primeros términos pueden calcularse con facilidad desde un punto de vista clásico, sin embargo, obtener el tercer término es algo más complicado. Para ello se debe resolver la ecuación de Schrödinger tan sólo para los electrones, considerando fijas las posiciones de los núcleos.

Uno de los métodos más populares al tratar el problema de muchos electrones es el considerar a cada electrón por separado e introducir el efecto de los otros electrones en términos de un potencial promedio (single-electron approximation) [7].

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Como no se conocen  $V$  ni  $\psi$ , las ecuaciones se deben resolver de una manera auto consistente. Esto conduce a la evaluación de la energía total como una suma de energía electrónica en las posiciones fijas del núcleo más la energía de repulsión del mismo. Una notable excepción la constituyen los enfoques llamados química cuántica directa, los cuales tratan a los electrones y los núcleos por igual.

### 2.3 Aproximación de Hartree

Este es el método más popular para el estudio de sistemas de muchos electrones. El punto de partida es que los electrones se tratan como independientes de modo que el movimiento de un electrón no depende del movimiento del resto y se considera el campo creado por todos los electrones restantes. Suponiendo que cada electrón se mueve independientemente en un potencial neto  $V(\vec{r})$ , esféricamente simétrico, donde  $r$  es la coordenada radial del electrón respecto al núcleo.

La energía potencial de un sólo electrón en la posición  $r$  debida a todos los núcleos es:

$$V_{nuc}(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r}-\vec{R}_i|} \quad (2.5)$$

Si la densidad de electrones es  $\rho(r)$ , entonces el número de electrones en un elemento de volumen  $dV$  alrededor de  $r$  es  $\rho(r)dV$  y la energía potencial total de todos los electrones debido a los núcleos es:

$$V_{el-nuc} = \int V_{nuc}(\vec{r})\rho(r)dV \quad (2.6)$$

Por otro lado, los electrones interaccionan entre ellos mismos. La energía potencial de un electrón en presencia de los demás, descritos por una densidad  $\rho$ , será:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')dV}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.7)$$

y la energía potencial de todos los electrones interactuando consigo mismos será :

$$V_{el-el} = \frac{1}{2} \int \phi(\vec{r})\rho(\vec{r})dV \quad (2.8)$$

Para calcular  $\phi(r)$  es necesario conocer la distribución de carga electrónica del sistema. En la aproximación de Hartree se supone que los electrones son independientes (primer problema), es decir, la energía de un electrón está determinada por una distribución de carga promedio, producida por los demás electrones y el movimiento de este electrón no afecta a esa distribución. También, se supone que la función de onda total de  $N$  electrones se puede escribir como:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.9)$$

Y por lo tanto no toma en cuenta la anti simetría de las funciones de onda de los electrones (segundo problema).

## 2.4 Aproximación de Hartree-Fock

Esta es una extensión de la aproximación de Hartree, que incluye los efectos de intercambio. La aproximación de Hartree-Fock es el equivalente a la aproximación de orbitales moleculares [8]. Este esquema de cálculo es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para moléculas aisladas. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos (tras aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer). Es decir la función de onda total debe satisfacer

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) \quad (2.20)$$

O bien, en términos del determinante de Slater:



### 2.5.1 Primer teorema de Hohenberg-Kohn.

Menciona que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base  $\rho(r)$  de un sistema de muchos electrones (átomo, molécula, sólido) y el potencial externo que se genera a suponer la aproximación de Born-Oppenheimer [11]. Una consecuencia inmediata de este teorema es que el valor esperado, en el estado base, de cualquier observable  $\hat{O}$  es una funcional única de la densidad electrónica del estado base:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (2.22)$$

### 2.5.2 Segundo teorema Modelo de Kohn y Sham

Si la observable  $\hat{O}$  es el Hamiltoniano (bajo la aproximación de Born-Oppenheimer)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.23)$$

La funcional de la energía total del estado base es de la forma

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dV \quad (2.24)$$

$E_{V_{ext}}[\rho]$ , alcanza su valor máximo para la densidad del estado base que corresponde a  $V_{ext}$ . Aunque las ecuaciones de Kohn—Sham se resuelven iterativamente y son muy similares al método de Hartree-Fock, el significado físico de ambos métodos es diferente ya que tienen asociados potenciales efectivos diferentes [12]

## 2.6 Ecuaciones de Kohn –Sham

El trabajo desarrollado por Kohn y Sham [13] representa un procedimiento práctico para obtener la densidad del estado base. Para esto, escribamos la funcional exacta de la energía electrónica como:

$$E_e = T + V \quad (2.25)$$

Y las energías no exactas de Hartree y Hartree-Fock como:

$$E_H = T_0 + V_H \quad (2.26)$$

$$E_{HF} = T_0 + V \quad (2.27)$$

Donde T y V son las expresiones exactas de energías cinética y potencial (e-e),  $T_0$  es la funcional de energía cinética de un gas de electrones libres y  $V_H$  se refiere a la contribución de Hartree. Los términos de energía cinética y energía potencial exactas

$$T = T_0 + V_C \quad (2.28)$$

$$V = V_H + V_x \quad (2.29)$$

Donde  $V_C$  y  $V_x$  representan los términos de correlación e intercambio respectivamente. Entonces la funcional de Hohenberg-Kohn se puede escribir como:

$$F_{HK} = T + V \quad (2.30)$$

$$F_{HK} = T + V + T_0 - T_0 \quad (2.31)$$

$$F_{HK} = T_0 + V + (T - T_0) \quad (2.32)$$

Donde

$$T - T_0 = V_C \quad (2.33)$$

$$F_{HK} = T_0 + V + V_C + V_H - V_H \quad (2.34)$$

$$F_{HK} = T_0 + V + V_C + (V - V_H); V - V_H = V_x \quad (2.35)$$

$$F_{HK} = T_0 + V_H + V_{XC} \quad (2.36)$$

Con esto, la funcional de la energía total se puede escribir como

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[p] \quad (2.37)$$

La cual se puede interpretar como la funcional de energía de un gas de electrones sin interacciones, pero sujeto a dos potenciales externos, uno debido a la presencia de los núcleos ( $V_{ext}$ ) y otro debido a efectos de correlación e intercambio ( $V_{XC}$ ). Entonces el Hamiltoniano resultante del sistema de electrones (Hamiltoniano de Kohn-Sham) será:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (2.38)$$

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dV + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (2.39)$$

Donde el potencial de correlación-intercambio está dado por la derivada funcional

$$V_{XC} = \frac{\delta V_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.40)$$

El valor exacto de la densidad electrónica del estado base del sistema será:

$$\rho[\vec{r}] = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (2.41)$$

Donde las funciones de onda de una sola partícula  $\phi_i(\vec{r})$  son las N funciones de menor energía del conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham

$$H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.42)$$

Es importante remarcar que las funciones  $\phi_i$  y las energías  $\epsilon_i$  no corresponden a funciones de onda y energías de los electrones. Estas describen un conjunto matemático de cuasi-partículas y no tienen una interpretación física directa dentro de esta teoría, lo único que tiene sentido es la densidad de carga total. Sin embargo, la experiencia muestra que para sistemas periódicos los valores  $\epsilon_i$  coinciden con los valores de las energías en un diagrama de bandas de energía [14].



Los operadores  $V_H$  y  $V_{XC}$  dependen de la densidad  $\rho(r)$ , que a su vez depende de las  $\phi_i$  cuyo cálculo es el objetivo final en la resolución del problema. Esto significa que tratamos con un problema auto-consistente: las soluciones  $\phi_i$  determinan la ecuación original ( $V_H$  y  $V_{XC}$  en  $H_{KS}$ ) y la ecuación no puede ser resuelta (en realidad ni siquiera escrita) antes de conocer la solución

El proceso iterativo a seguir es: se propone una densidad  $\rho_0$  y se construye un Hamiltoniano  $H_{KS1}$ . Se resuelve la ecuación de eigenvalores  $H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$  y el conjunto resultante  $\{\phi_i\}$  se utiliza para calcular  $\rho_1$ . Si  $\rho_i \neq \rho_0$ ,  $\rho_1$  se usa para construir otro Hamiltoniano  $H_{KS2}$ , el cual a su vez da lugar a otro valor de la densidad  $\rho_2$ , etc. Cuando se encuentre una  $\rho_f$  que difiera de  $\rho_{f-1}$  en una cantidad menor a cierto valor pre-establecido la densidad es entonces consistente con el Hamiltoniano.

El método de Kohn-Sham descrito es exacto, en el sentido de que sólo se usó la aproximación de Born-Oppenheimer. Sin embargo, la funcional de correlación-intercambio no se conoce con exactitud y en este punto debemos hacer ciertas aproximaciones

## 2.7 Aproximación LDA

La aproximación más utilizada para calcular  $E_{XC}$  es la llamada aproximación de densidad local (**LDA**) [15], donde se postula que este término tiene la forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))dV \quad (2.43)$$

La función (no funcional)  $\epsilon_{xc}(\rho)$  para un gas de electrones homogéneo, por ejemplo, puede ser calculada numéricamente. Esta aproximación es razonable, pues implica que la energía de correlación-intercambio debida a una densidad particular puede ser calculada si se divide el material en volúmenes infinitesimalmente pequeños con una densidad constante en cada volumen.

Cada uno de estos volúmenes contribuye a la energía total de correlación e intercambio con una cantidad igual a la energía de un volumen idéntico y lleno con un gas homogéneo de electrones, que tiene la misma densidad global del material original. Por construcción, se esperaría que este método funcionara bien para sistemas con una densidad que varíe lentamente pero, sorprendentemente, parece ser un método bastante bueno en casos donde esto no ocurre.

## 2.8 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

El siguiente paso lógico sería el de mejorar el modelo suponiendo que la densidad en cada volumen infinitesimal depende no sólo de la densidad local en ese volumen, sino también de la densidad en los volúmenes cercanos. En otras palabras, el gradiente de la densidad jugaría un papel importante. Cuando se hace esto, a la aproximación se le llama “Generalized Gradient Approximation” (GGA) [15]. Volviendo a las ecuaciones de Kohn-Sham que son ecuaciones tipo Schrödinger, es necesario resolver estas ecuaciones para calcular el conjunto  $\{\phi_i\}$ .

El GGA supone que el funcional de correlación e intercambio no es un efecto meramente local, es decir, que no depende exclusivamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. El GGA introduce en su fórmula las variaciones de la densidad con la posición, el funcional GGA, se expresa como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.44)$$

Donde  $f$  es una función de la densidad de espín y sus gradientes. Por la experiencia con otros sistemas de este tipo, lo aconsejable es expresar estas soluciones como combinación lineal de una base de funciones  $\{\phi_p^b\}$ : *Las funciones de onda  $\phi_m$  pertenecen a un espacio de funciones de dimensión infinita, pero en la práctica se trabaja sólo con un conjunto limitado de funciones.*

Este conjunto nunca podrá describir a  $\phi_m$  con exactitud pero se trata de encontrar un conjunto base que genere una función cercana a  $\phi_m$ . La etiqueta  $m$  en las funciones de onda se refiere, en sistemas periódicos, a los números cuánticos  $(n, \mathbf{k})$ , donde  $n$  especifica las bandas de energía y  $\mathbf{k}$  es el número de onda.

La elección del conjunto base da lugar a una serie de métodos diferentes. Por ejemplo, un conjunto base que conste solamente de ondas planas (PW method) sería muy sencillo de manejar, sin embargo el tamaño de dicho conjunto sería prohibitivamente grande, en términos de tiempo de máquina [16].

Para resolver el problema se proponen dos alternativas, una de las cuales consiste en disminuir el tamaño del conjunto base eligiendo un potencial suave cerca de los núcleos (pseudopotenciales) y la otra sería formar un conjunto base con dos tipos de funciones: ondas planas en las regiones intersticiales y funciones de onda atómicas en las regiones cercanas al núcleo (APW, LAPW, APW+lo, etc). A pesar de ello no existe una forma funcional ampliamente aceptada para esta aproximación que se pueda dar como la mejor opción para realizar un cálculo *ab initio*. Debido a que esta aproximación de igual manera tiene limitaciones ya que subestima la energía de enlace conduciendo a valores de los parámetros de red superiores a los experimentales [17].

## Referencias

1. Albrecht, S., Reining, L., Del Sole, R., & Onida, G. (1998). Ab initio calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors. *Physical review letters*, 80 (20), 4510-4513.
2. [https://en.wikipedia.org/wiki/Schr%C3%B6dinger\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Schr%C3%B6dinger_equation)
3. [http://es.wikipedia.org/wiki/Aproximaci%C3%B3n\\_de\\_Born-Oppenheimer](http://es.wikipedia.org/wiki/Aproximaci%C3%B3n_de_Born-Oppenheimer)
4. Requena Rodríguez, A., & Romero Braquehais, F. (1984). La aproximación de Born-Oppenheimer.
5. Hewitt, P. G. (2002). *Conceptual physics*. Addison-Wesley.
6. Alfred Gil Arranz (2007) *Aplicación de la teoría del funcional de la densidad a la adsorción de moléculas sobre superficies y electrodos metálicos*. Universitat Rovira i Virgili. ISBN: 978-84-690-7611-8.
7. Lake, R., Klimeck, G., Bowen, R. C., & Jovanovic, D. (1997). Single and multiband modeling of quantum electron transport through layered semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, 81(12), 7845-7869.
8. Cuevas, G. (2003). *Introducción a la química computacional*. Fondo De Cultura Economica USA.
9. i Arranz, A. G., Pla, J. M. R., & Romeu, A. C. (2006). *Aplicación de la teoría del funcional de la densidad a la adsorción de moléculas sobre superficies y electrodos metálicos* [: tesis doctoral.
10. García, S., & Carlos, J. (2004). *La teoría del funcional densidad y las ecuaciones variacionales de Kohn-Sham: aportación de nuevos aspectos sobre sus posibilidades y limitaciones*.
11. Fernández, J. A. R. *Estudio de las bandas de energía del si dentro del campo de la teoría del funcional de la densidad (DFT)*.
12. Perdew, J. P., & Levy, M. (1983). Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, 51(20), 1884-1887.
13. Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558.

14. Kar, T., Ángyán, J. G., & Sannigrahi, A. B. (2000). Comparison of ab initio Hartree-Fock and Kohn-Sham orbitals in the calculation of atomic charge, bond index, and valence. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(44), 9953-9963.
15. De la Llave, E. *Modelado Computacional del Comportamiento Molecular en Interfases y Entornos Nanoestructurados* (Doctoral dissertation, Ph. D. thesis, Universidad de Buenos Aires, 2012. Document can be retrieved from <http://digital.bl.fcen.uba.ar>).
16. Iikura, H., Tsuneda, T., Yanai, T., & Hirao, K. (2001). A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 115, 3540.
17. Van Lier, G., Van Alsenoy, C., Van Doren, V., & Geerlings, P. (2000). Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters*, 326(1), 181-185.

# CAPITULO III

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y TEORICA

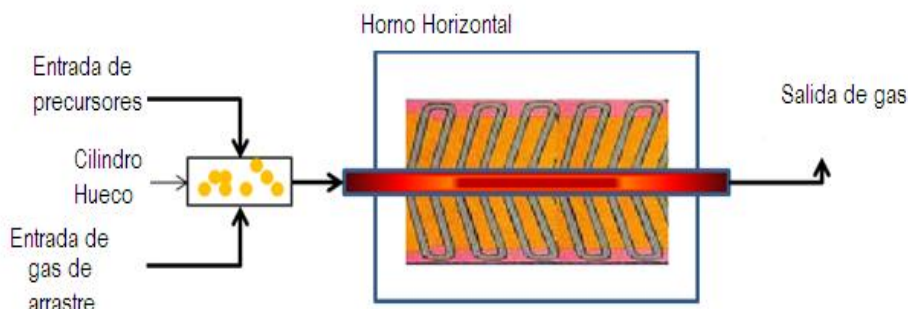
*En este capítulo se presenta el desarrollo experimental que se utilizó para el crecimiento de los nanotubos de pocas paredes usando el método de spray pirólisis. En la parte teórica se muestran los pasos que se llevaron a cabo con el programa de material studio 4.0 para generar y simular los nanotubos de pared simple dopados y no dopados con nitrógeno.*

### **3.1 Síntesis de nanotubos de pocas paredes.**

En el desarrollo experimental de los nanotubos de carbono de pocas paredes se utilizó el método de spray pyrolysis que de acuerdo a la literatura es una versión del método CCVD (catalizada por deposición química de vapor) [1]. La importancia de reducir costo en la producción de nanotubos de carbono, hizo necesario realizar modificaciones al método químico de CCVD, que se basa en la descomposición de los hidrocarburos en un horno de reacción. Los hidrocarburos descompuestos se reconfiguran en la presencia de catalizadores de metales de transición para formar nanotubos de carbono. El método de pirólisis por spray pirólisis es un tipo de método de CCVD, en que la fuente de carbono en forma de hidrocarburos líquidos, actúa como un disolvente para el catalizador y es evaporado en el horno, que se calienta a una temperatura que oscila de 700° C a 1000 °C, por lo que el método de spray pirólisis se considera un procedimiento para producir grandes cantidades de los nanotubos de carbono principalmente de multicapas a bajos costos [2].

En este trabajo de tesis el procedimiento de spray pirólisis consiste en utilizar un cilindro hueco de acero inoxidable calentado por medio de resistencias a una temperatura constante, el cual produce la fase vapor de la solución de los diferentes alcoholes y del catalizador (ferroceno), utilizados como precursores, siendo arrastrados por un gas (argón) hasta la parte central del tubo de cuarzo que se encuentra colocado dentro de un horno horizontal a

temperatura variable. En la siguiente figura 3.1 se muestra un diagrama general del método de spray pirólisis utilizado en el crecimiento de los nanotubos de pocas paredes.



**Figura 3.1.** Diagrama del método de spray pyrolysis utilizado en el crecimiento de los nanotubos de carbono.

### 3.1.1 Optimización de variables.

Los nanotubos de carbono se crecieron sobre un sustrato de cuarzo de 35 cm de longitud y con espesor de 0.5 cm, que fue colocado en un horno de forma horizontal. Para optimizar las variables en el proceso de síntesis se seleccionaron ciertos parámetros fijos, tales como, la temperatura del cilindro y la cantidad de gas de arrastre.

La temperatura del cilindro de acero hueco, como se menciono anteriormente, se estableció fija, debido a las propiedades físicas de los alcoholes utilizados. Se presenta en la tabla 3.1 que el punto de ebullición de los alcoholes es de 65 °C hasta 160.8 °C, por tal motivo se eligió a 180°C la temperatura del cilindro para todas las síntesis.

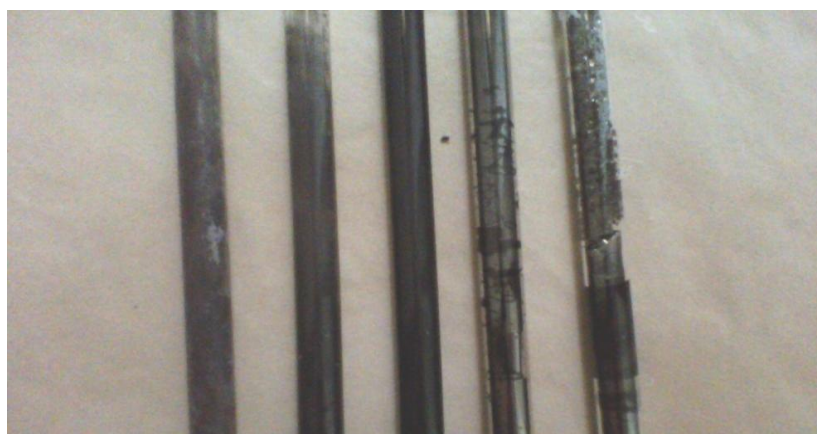
Una vez seleccionada la temperatura del cilindro, se realizaron varias pruebas a diferentes temperaturas empezando en 700° C hasta 1000° C en incremento de 50°C. Se observó que la muestra a 700 °C no presentaba cantidad suficiente de nanotubos de carbono para caracterizarlos, en el caso de las muestras a 850 °C y 900 °C, existían la presencia de grafito, como se muestras en la figura 3.2. Quedando solo las muestras de 750°C y 800°C, la cual se

optó por elegir la que mejor resultados de caracterización y la de mayor cantidad de producto de nanotubos de carbono, siendo esta la de 750° C.

Con respecto a la cantidad de catalizador (ferroceno) utilizado en el proceso de síntesis, se seleccionaron tres cantidades de .20 a .30 gr., con incremento de .05 gr. La cantidad seleccionada fue de .25gr. porque presentaba menos presencia de saturación de carbono y residuos de ferroceno que la de .30 gr.; y mayor recolección de producto que la .20 gr.

Tipo de Alcohol	Formula	Punto de ebullición	Densidad
Metanol	CH <sub>4</sub> O	65 °C	0.7918 g/cm <sup>3</sup>
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	78 °C	0,789 g/cm <sup>3</sup>
Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	97-98 °C	0.803 g/cm <sup>3</sup>
Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	117.7 °C	0.81 g cm <sup>-3</sup>
Ciclohexanol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	160.8 °C	0.962 g/cm <sup>3</sup>

**Tabla 3.1** Propiedades físicas de los alcoholes utilizados en la síntesis.



**Figura 3.2** Se observa que al aumentar la temperatura las muestras presenta una mayor presencia de grafito.



Una vez teniendo los parámetros optimizados, la solución se inyectó en el cilindro hueco a una velocidad de 1 ml / min durante 20 minutos, con la ayuda de un dispensador. El vapor obtenido se llevó el reactor arrastrado por el gas argón seco que fluyó a 0,32 l / min. Después se apagó el reactor y se deja enfriar a temperatura ambiente. Todo el procedimiento duró aproximadamente 25 minutos, reduciendo considerablemente el costo de producción de este tipo de nanotubos. La cantidad conseguida fue en promedio de 0,65 g de metanol, 0,30 g de etanol y 0,35 g de propanol y butanol. Para el ciclohexanol se recolectó a partir de 750° C a 900 ° C, siendo esta de 0.50g a 0.65 g.

Después se caracterizaron las muestras utilizando el microscopio de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión (TEM) y espectroscopía RAMAN.

### **3.2 Método computacional**

El programa de Material Studio versión 4.0 nos permite predecir y entender las relaciones de la estructura atómica y molecular de los materiales con sus propiedades y comportamientos [3]. Con el uso del módulo CASTEP (CAMbridge Serial Total Energy Package) [3-4] se modelaron los nanotubos de carbono de pared simple con quiralidad zig-zag para observar y analizar sus propiedades ópticas y eléctricas.

El módulo CASTEP se basa en los cálculos de primeros principios o leyes primeras de la mecánica cuántica [5], dentro del formalismo de la teoría de la densidad funcional, permite la optimización de la geometría y dinámica molecular [6]. El módulo utiliza el teorema de Bloch ideal para describir la función de onda planas de un sistema periódico. Junto con ondas planas, los pseudopotenciales son esenciales para el código CASTEP para reducir los costos de cálculos computacionales. Debido a que los pseudopotenciales reemplazan el núcleo del átomo y los electrones internos por un potencial numérico eficaz [6-7]. CASTEP hace una expansión de la función de onda basado en ondas planas de los electrones de valencia. En este método, los electrones de core (mas ligados al núcleo) son tomados en cuenta por medio de su interacción efectiva sobre los electrones de valencia, en forma de pseudopotenciales que son agregados a la ecuación de Kohn -Sham correspondiente [8].

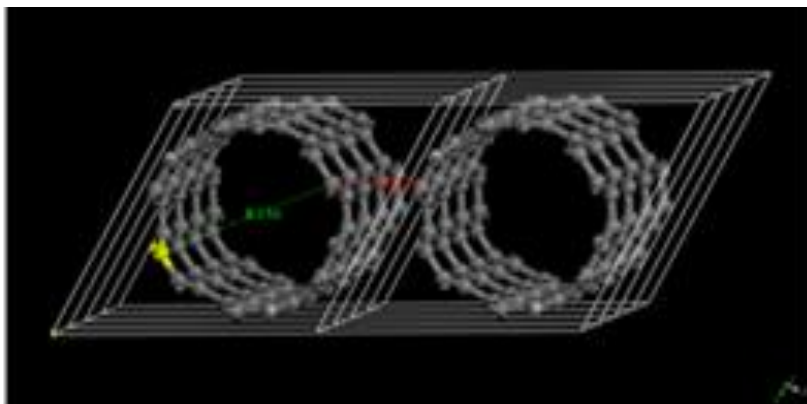
En la optimización de la geometría se consideró los parámetros de red libres  $a$ ,  $b$  y  $c$ , dados de manera libre cuando se modelaron las estructuras de los nanotubos de carbono, en la siguiente tabla 3.2 se agrupan los parámetros de acuerdo al tipo de quiralidad de los nanotubos de carbono.

Quiralidad	Diámetro Angstrom (Å)	Separación entre átomos (Å)	Parámetros de Red
(6,0)	5.526	14.0725	$A=B=18.6278 \text{ Å}$ $C=4.260 \text{ Å}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ .
(8,0)	6.283	14.144	$A=B=20.1936 \text{ Å}$ $C=4.260 \text{ Å}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
(9,0)	6.502	14.144	$A=B=20.9765 \text{ Å}$ $C=4.260 \text{ Å}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$

**Tabla 3.2** Parámetros de red considerados para la optimización de las estructuras.

Se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para expresar la energía de correlación e intercambio en una forma local en términos de la densidad y su gradiente. Una amplitud de onda plana de energía de corte a 750 eV fue considerada. Para la integración de la zona de Brillouin se consideró la suma ponderada sobre 24 puntos K.

El esquema de supercelda se muestra en la figura 3.3 donde se observa el arreglo ordenado de los átomos de carbono de los nanotubos. Los datos obtenidos es de 3d cristal triclinico y los parámetros de red fueron mencionados en la tabla 3.2.



**Figura 3.3** El esquema de supercelda del nanotubo de carbono de pared simple de quiralidad (6,0).

### 3.2.1 Dopaje de los nanotubos de carbono de pared simple.

Para observar si existen cambios en las propiedades tanto eléctricas como ópticas de los nanotubos de pared simple modelados, se consideró doparlos con nitrógeno a cantidades pequeñas, dependiendo de su quiralidad y del tipo de propiedades eléctricos en los nanotubos puro.

Para el dopaje de los nanotubos de carbono, se sustituyo un átomo de carbono de cada estructura modelada, por un átomo de nitrógeno. Por lo que, el porcentaje de dopaje para cada estructura fue diferente, en la tabla 3.3. Muestra la cantidad de dopaje dependiendo el número de átomos de cada estructura.

Quiralidad	Porcentaje de Dopaje (%)	Número de átomos	Comportamiento sin dopar
(6,0)	4.16	24	Metálico o conductor
(8,0)	3.125	32	Semiconductor
(9,0)	5.5	36	Metálico o conductor

**Tabla 3.3** Porcentaje de dopaje con nitrógeno según el tipo de quiralidad de los nanotubos de carbono.

La energía de corte, el número de puntos K, la geometría y la aproximación (GGA) pseudopotenciales fueron los mismos para todas las estructuras puras y dopadas con nitrógeno.

### 3.3 Cálculos de las propiedades ópticas.

Con respecto a la parte teórica, se sabe que de igual manera que las propiedades eléctricas, las propiedades ópticas dependen del diámetro y de la quiralidad. En esta parte las propiedades ópticas de cualquier sistema son generalmente estudiadas a partir de la función dieléctrica compleja dada por la siguiente expresión:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\omega) = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)] \quad (3.1)$$

Donde  $\varepsilon_1(\omega)$  y  $\varepsilon_2(\omega)$ , no son independientes una de la otra. En simulaciones numéricas la parte imaginaria de la función dieléctrica ha sido obtenida usando aproximaciones con el código CASTEP [5], donde la parte imaginaria está dada por:

$$\varepsilon_2(q \rightarrow 0, \vec{u}, \hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,V,C} |\langle \psi_k^C | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^V \rangle|^2 \delta(E_k^C - E_k^V - E) \quad (3.2)$$

Donde  $\Omega$  y  $\varepsilon_0$  son respectivamente el volumen de la supercelda y la constante dieléctrica del espacio libre. La suma de k es un punto crucial en cálculos numéricos. Esta expresión es similar a la regla de oro de Fermi para perturbaciones dependientes del tiempo y  $\varepsilon_2(\omega)$  se puede considerar como un detalle de las transiciones reales entre estados electrónicos ocupados y desocupados. Dado que la constante dieléctrica describe una respuesta causal, las partes real e imaginaria están unidas por una transformación de Kramers-Kronig. Esta transformación se utiliza para obtener la parte real de la función dieléctrica  $\varepsilon_1(\omega)$  [6]

Los vectores  $\vec{u}$  y  $\vec{r}$ , representan respectivamente el vector de polarización del campo eléctrico incidente y el vector de posición. El elemento de la matriz de este producto escalar de estos

dos vectores se calcula entre el electrón energía estados eigen. Dado que el efecto del campo magnético es más débil por un factor de  $v / c$ , los elementos de la matriz de transición entre la estados propios de CB y VB se han calculado sólo por el campo eléctrico [9].

### 3.3.1 Coeficiente de absorción

En general, la diferencia en la propagación de la onda electromagnética a través del vacío y algunos otros materiales puede ser descrito por el índice refractivo complejo (N) como:

$$N = n + ik \quad (3.3)$$

En el vacío N es real, y es igual a la unidad. Para materiales transparentes es puramente real, la parte imaginaria está relacionado con el coeficiente de absorción por:

$$\eta = \frac{2k\omega}{c} \quad (3.4)$$

El coeficiente de absorción indica la fracción de la energía perdida por la onda cuando pasa a través del material.

### 3.3.2 Coeficiente de reflexión.

El coeficiente de reflexión se puede obtener por el simple caso de incidencia normal sobre una superficie plana, haciendo coincidir tanto los campos eléctricos y magnéticos en la superficie

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (3.5)$$

Sin embargo, al realizar cálculos de propiedades ópticas es común para evaluar la constante dieléctrica compleja y, a continuación expresar otras propiedades en términos de la misma. La constante dieléctrica compleja  $\varepsilon(\omega)$ , viene dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad (3.6)$$

y por lo tanto la relación entre las partes real e imaginaria del índice de refracción y constante dieléctrica es:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \varepsilon_2 = 2nk \quad (3.7)$$

Otra cantidad que se usa con frecuencia para expresar propiedades ópticas es la conductividad óptica.

### 3.3.3 Conductividad Óptica

Conductividad óptica se utiliza generalmente para caracterizar metales, sin embargo CASTEP se dirige más hacia las propiedades ópticas de los aislantes y semiconductores. La principal diferencia entre los dos es que las transiciones intrabanda desempeñan un papel importante en la parte de IR de los espectros ópticos de metales y estas transiciones no se consideran en absoluto en CASTEP. La expresión utilizada esta dada por:

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon - 1) \quad (3.8)$$

Como se observo, las propiedades ópticas depende de los parámetros de la constante dieléctrica, en algunos estudios realizados, se ha corroborado que al variar el diámetro de los nanotubos, cambiar la dirección de la polarización de la luz y también la cantidad de dopaje, podemos obtener cambios significantes en el comportamiento de los nanotubos de carbono de pared simple [5].

Una propiedad adicional que se puede calcular a partir de la constante dieléctrica compleja es la función de pérdida de energía. En él se describe la energía perdida por un electrón que pasa a través de un material dieléctrico homogéneo y viene dada por:

$$Im\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right) \quad (3.9)$$

Una vez obtenidas las propiedades ópticas, se analizan los resultados en el capítulo 5..

## Referencias

1. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1996). *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Academic Press.
2. Darabont, A., Nemes-Incze, P., Kertész, K., Tapasztó, L., Koós, A. A., Osváth, Z. & Biró, L. P. (2005). Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their investigation by electron microscopy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(2), 631-636.
3. <http://accelrys.com/resource-center/downloads/updates/materials-studio/index.html>.
4. Samantaray, C. B., Sim, H., & Hwang, H. (2004). Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ) using first-principles method. *Physica B: Condensed Matter*, 351(1), 158-162.
5. <http://www.castep.org/>.
6. Brik, M. G. (2009). First-principles study of the electronic and optical properties of  $\text{CuXS}_2$  (X= Al, Ga, In) and  $\text{AgGaS}_2$  ternary compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(48), 485502.
7. <http://en.wikipedia.org/wiki/CASTEP>.
8. Chigo-Anota, E., Rivas-Silva, J. F., Bautista, H. A., & Riveros, F. A. (2003). Estructura Electrónica del compuesto intermetálico  $\text{CeFeGe}_3$ . *Superficies y vacío*, 16(3), 17-21.
9. Jana, D., Chen, L. C., Chen, C. W., Chattopadhyay, S., & Chen, K. H. (2007). A first principles study of the optical properties of  $\text{B}_x\text{C}_y$  single wall nanotubes. *Carbon*, 45(7), 1482-1491.

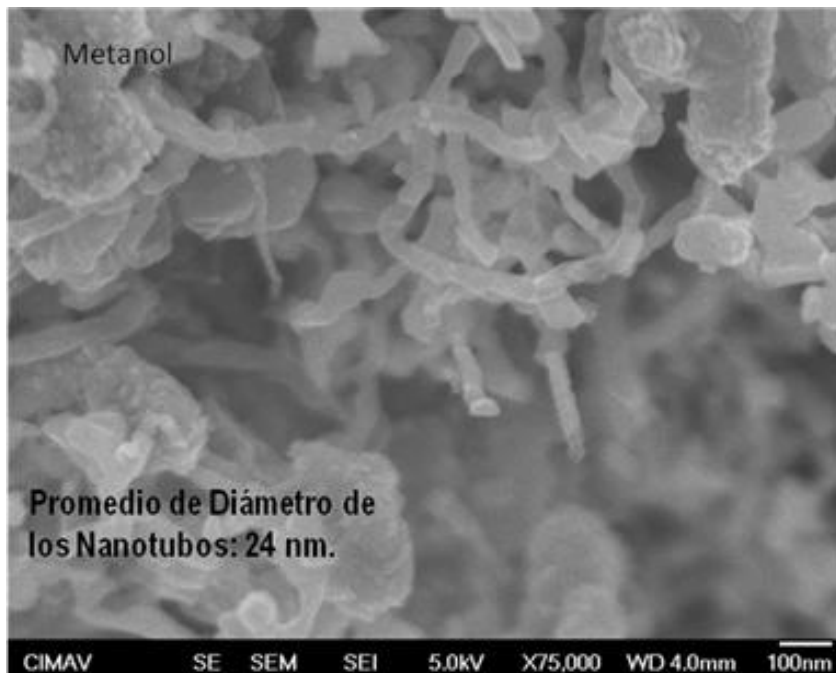
# CAPITULO IV

## Resultados y discusiones experimentales

*Se presentan los resultados experimentales de los nanotubos de pocas paredes sintetizados por spray pyrolysis, el uso de microscopia de barrido (SEM), microscopia de transmisión (TEM) y espectroscopía RAMAN fueron las principales herramientas para la caracterización y análisis de los resultados.*

### 4.1 Caracterización por microscopia de barrido (SEM).

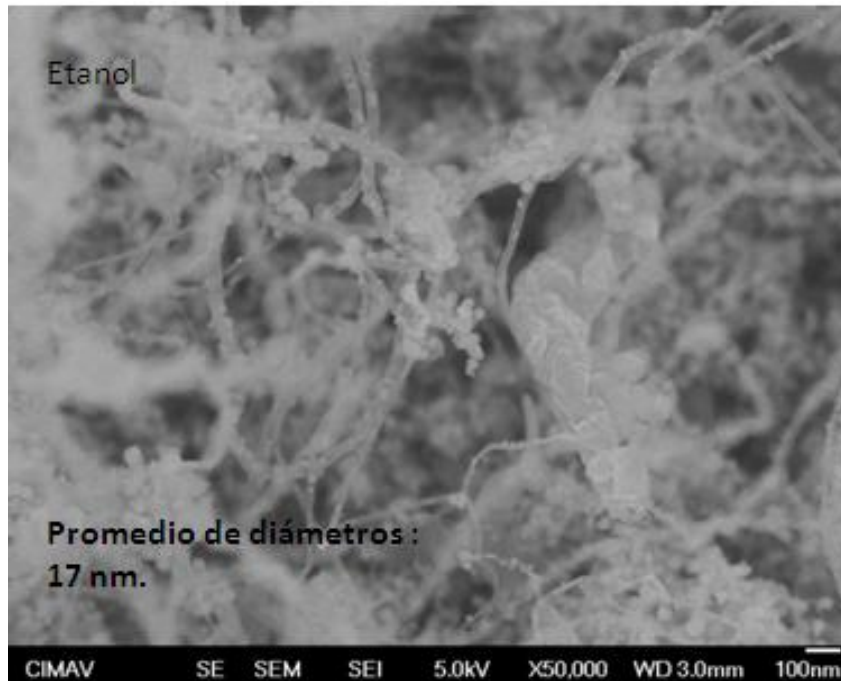
Para observar el crecimiento de los nanotubos de carbono utilizamos el microscopio de barrido JSM-7401F operado a 3-5 kV. Las muestras se tomaron de la parte central de los tubos de cuarzo, obteniendo los siguientes resultados:



**Figura 4.1** Imagen SEM de la muestra con Metanol



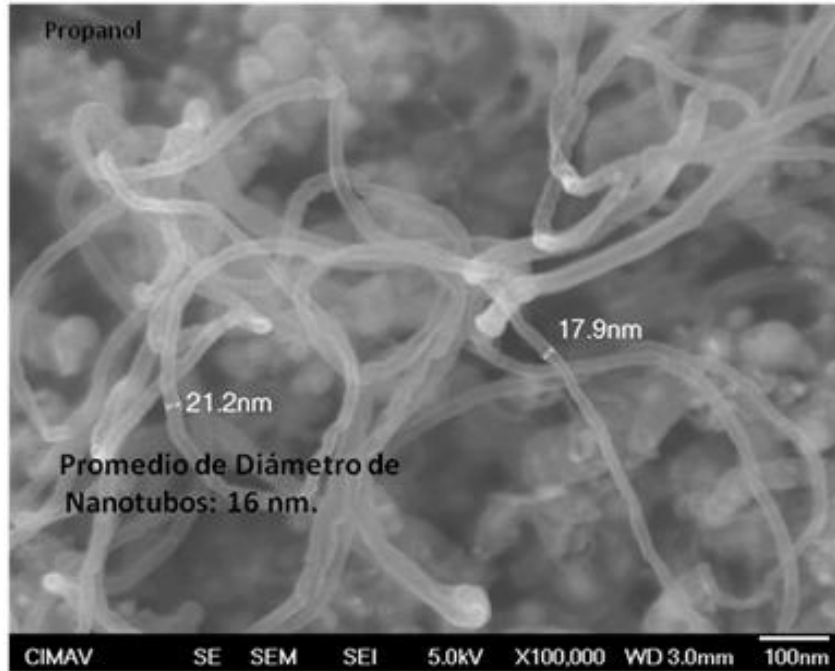
La figura 4.1 muestra los resultados obtenidos utilizando como fuente de carbono Metanol, en esta muestra los nanotubos son cortos con una longitud promedio de 500nm y diámetro exterior aproximado de 24nm. La muestra presentaron muchas impurezas y nanopartículas posiblemente de carbono o ferroceno, todas las imágenes se obtuvieron a 100nm.



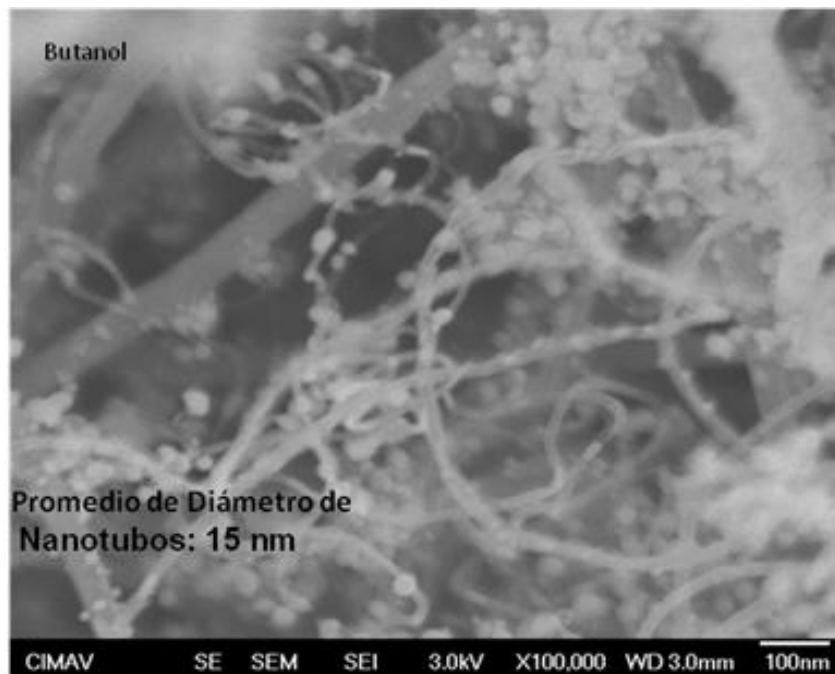
**Figura 4.2** Imagen SEM de la muestra con Etanol.

En la Figura 4.2 se observa los resultados obtenidos utilizando etanol, en esta imagen los nanotubos tienen una longitud promedio de 500nm y diámetro exterior aproximado de 17nm. De igual manera, se muestran se presentan con muchas impurezas.

Las Figura 4.3 y 4.4 muestran los resultados obtenidos de propanol y butanol, estas dos muestras, en comparación con las anteriores, se aprecian mas limpia con poca presencia de impurezas, las longitudes promedio de los nanotubos son 800 nm para ambas muestras ,siendo mas largos que los anteriores y los diámetros aproximados son de 16nm y 15nm respectivamente.

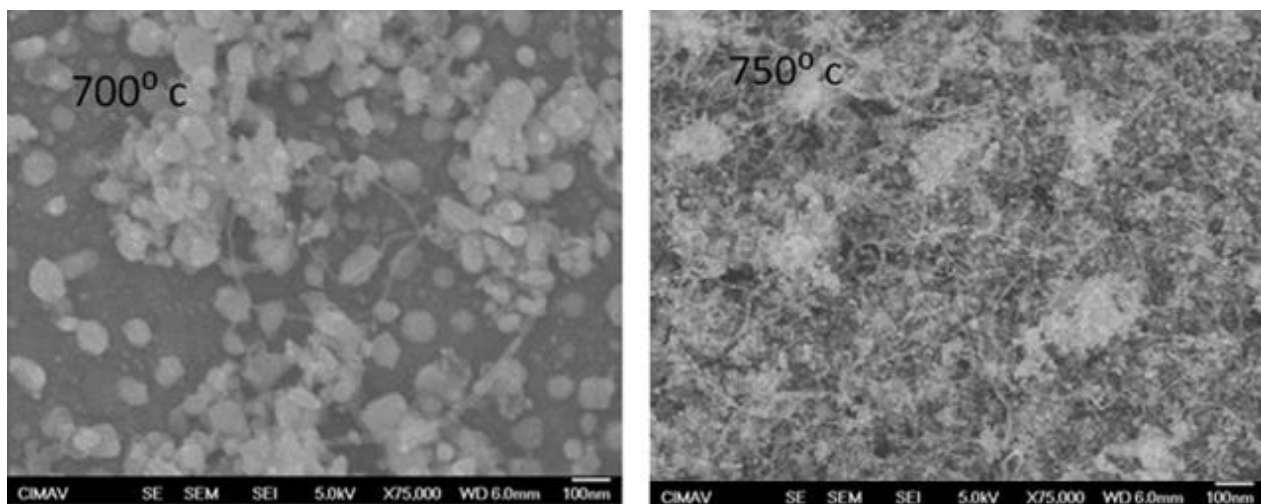


**Figura 4.3** Imagen SEM de la muestra con Propanol



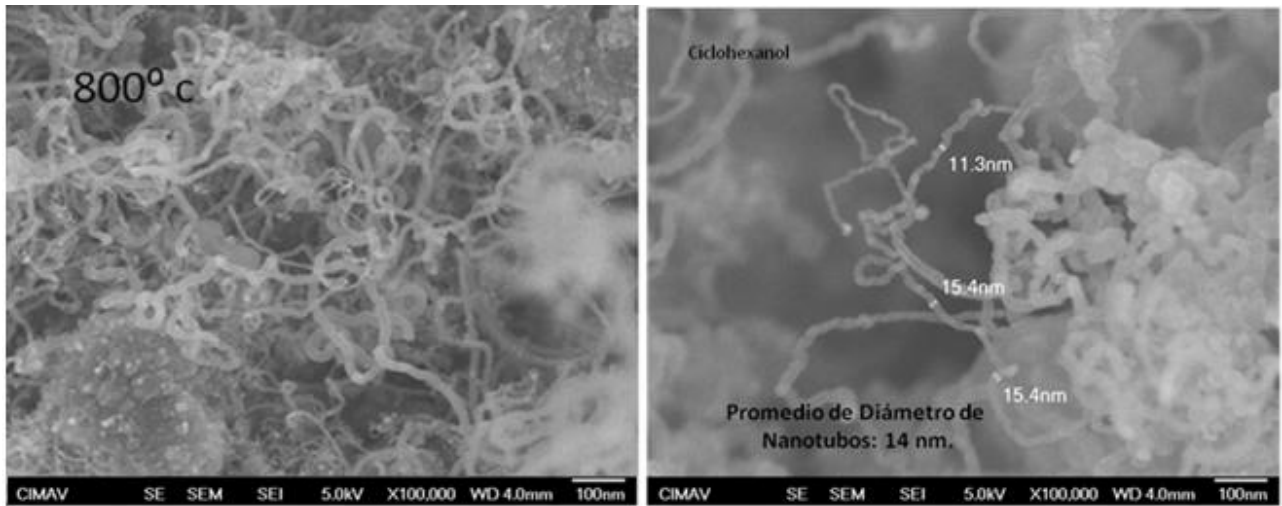
**Figura 4.4** Imagen SEM de la muestra con Butanol.

En el caso de ciclohexanol se caracterizaron las muestras de 700 ° C, 750 ° C, 800 ° C, 850 ° C, 900° C y 1000° C, al igual que las muestras con alcoholes alifáticos se tomaron las partes centrales de los tubos de cuarzo. En las primeras figuras 4.5 y 4.6 las imágenes fueron obtenidas a temperaturas de 700 ° C y 750 ° C, en ellas se aprecian muy poca presencia de nanotubos de carbono y mayor de impurezas y nanopartículas posiblemente de hierro o carbono amorfo. Por lo que a consideración, no fueron caracterizadas por microscopia electrónica de transmisión (TEM).



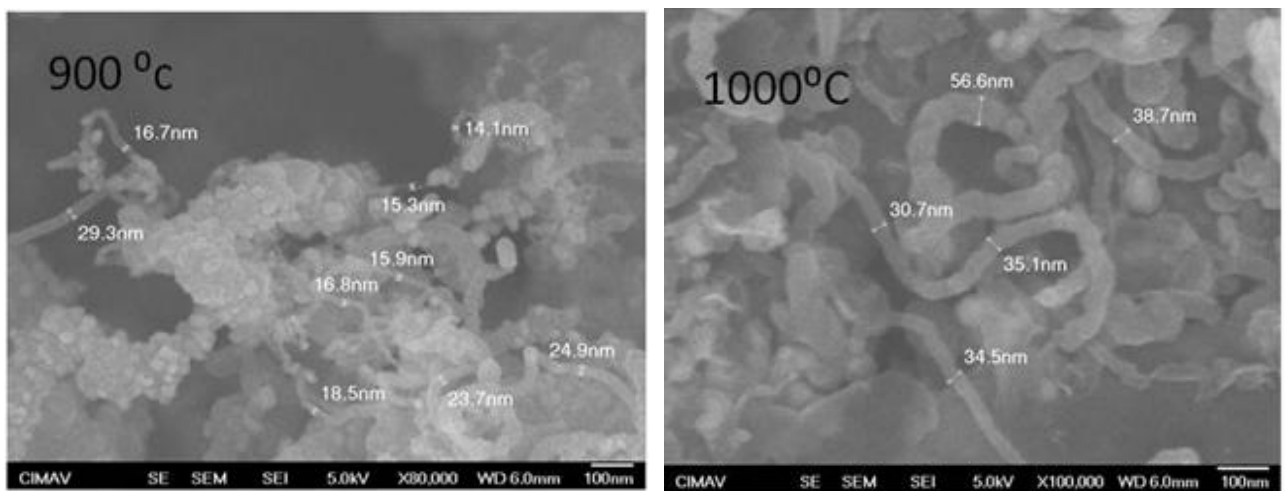
**Figura 4.5 y 4.6** Muestras de ciclohexanol a temperatura de 700 ° C y 750 ° C respectivamente

En las figuras 4.7 y 4.8 las imágenes fueron de 800 °C y 850 °C, en estas temperaturas se puede observar que existen nanotubos de carbono con diámetros de 14nm y 15nm en ambas muestras, la presencia de nanopartículas de hierro es menor y la longitud de los diámetros en promedio es de 1.2  $\mu\text{m}$  y 1.3  $\mu\text{m}$  respectivamente.



**Figura 4.7 y 4.8** Muestras de ciclohexanol a temperatura de 800 ° C y 850 ° C Respectivamente.

Las figuras 4.9 y 4.10 presentan las imágenes a 900 ° C y 1000 ° C, los nanotubos presentes en estas muestras tienen un diámetro exterior promedio de 20nm y 40nm respectivamente, con respecto a la longitud se hacen mas cortos a 600nm y 700nm respectivamente.

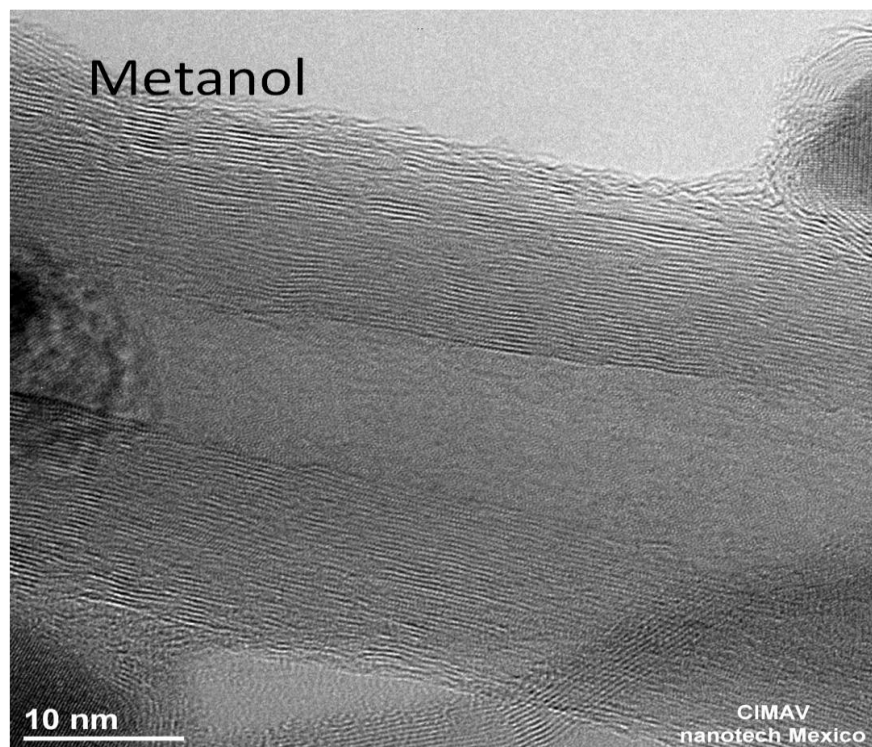


**Figura 4.9 y 4.10** Muestras de ciclohexanol a temperatura de 900 ° C y 1000 ° C respectivamente.

Con los resultados obtenidos de Ciclohexanol, se seleccionaron solo las temperaturas de 800 y 850 para ser caracterizadas por TEM. Con el objetivo de encontrar nanotubos de pocas paredes.

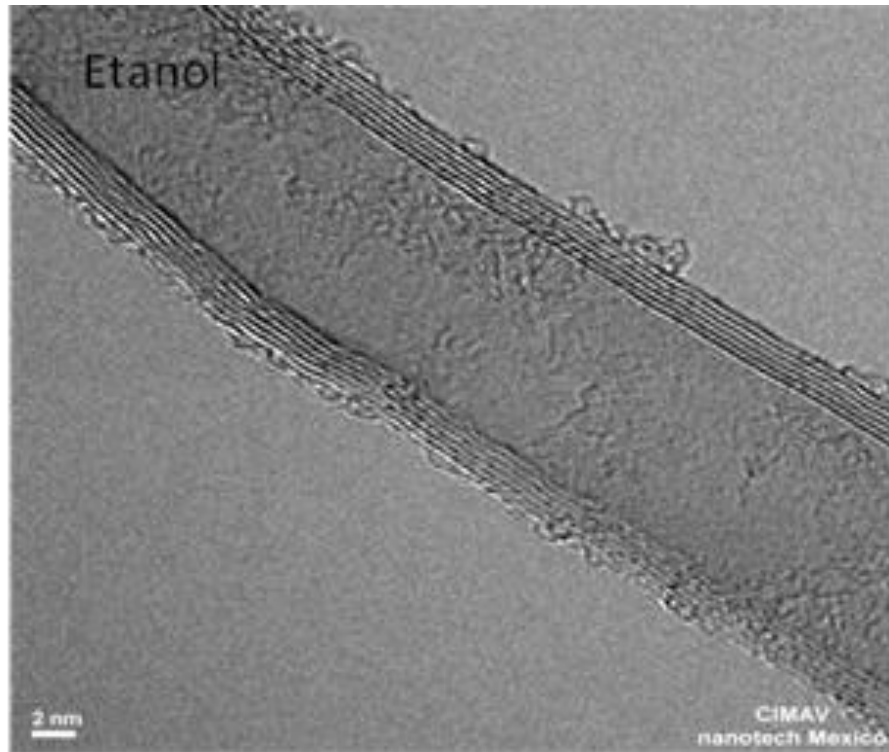
#### 4.2 Caracterización por microscopia de Transmisión (TEM)

Las imágenes fueron obtenidas por el microscopio de transmisión de alta resolución (HRTEM) JEM-2100FS con haz Cs-corrector operado a 200 KV a una resolución espacial cerrada de 0.13nm. El objetivo de caracterizar las muestras obtenidas por TEM, es para observar a detalle la presencia del número de capas de los nanotubos de carbono y sus defectos tales como, doblamientos, existencia de carbono encapsulado o mayor presencia de nanopartículas de hierro. La figura 4.11 muestra los nanotubos obtenidos usando como fuente de carbono, metanol, los nanotubos presentan muchas capas aproximadas de entre 10 a 40 capas y se observa que las últimas capas tienen defectos, como capas doblas o rotas.



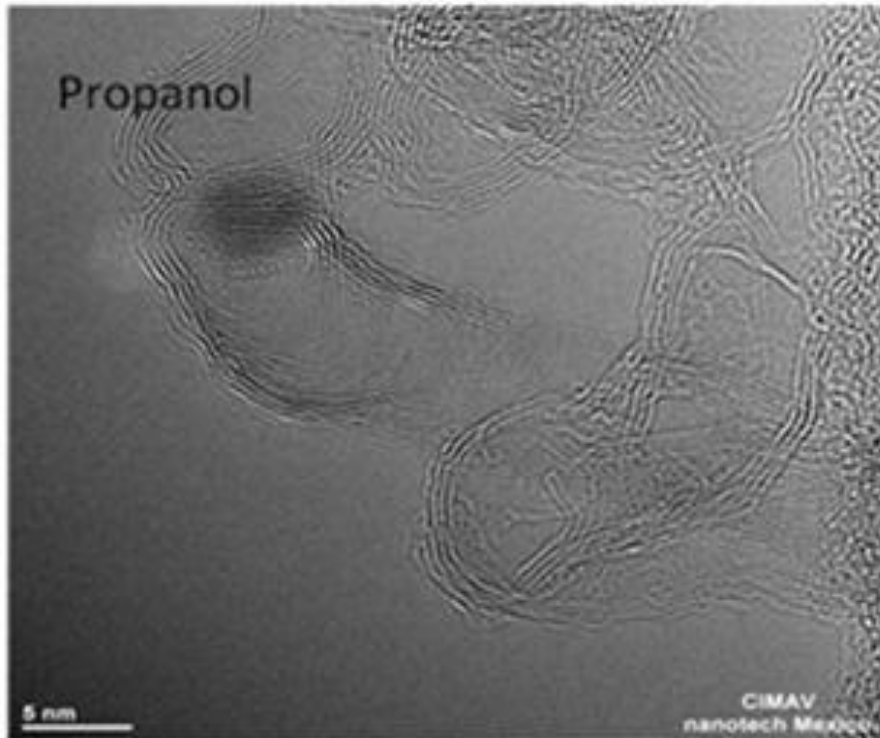
4.11 Imagen de TEM obtenidas de metanol

La figura 4.12 muestra los nanotubos obtenidos de etanol, el promedio de las capas de los nanotubos de carbono obtenidos fueron de 8 a 6 capas, al igual que en el caso de metanol se observaron que las últimas capas existe posible defectos de doblamiento.

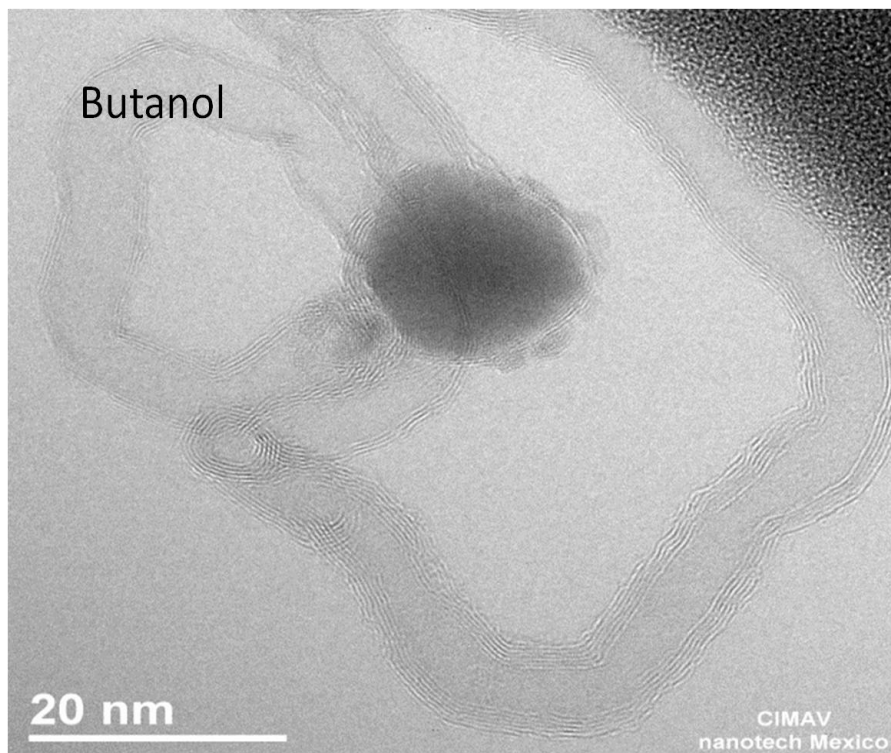


**4.12** Imagen de TEM obtenidas de Etanol.

La figura 4.13 y 4.14 muestra los nanotubos obtenidos de propanol y butanol, es estos dos casos el promedio de las capas de los nanotubos de carbono obtenidos fueron de 5 a 4 capas, a diferencia de las muestras anteriores los nanotubos presentan defectos de doblamiento en toda su estructura y encapsulamiento de carbono en la mayoría de los imágenes. Por lo que las muestras con menor número de capas fueron las de propanol y butanol, aunque con muy poca calidad. Para confirmar, la existencia del número de capas utilizaremos el análisis de los espectros de RAMAN

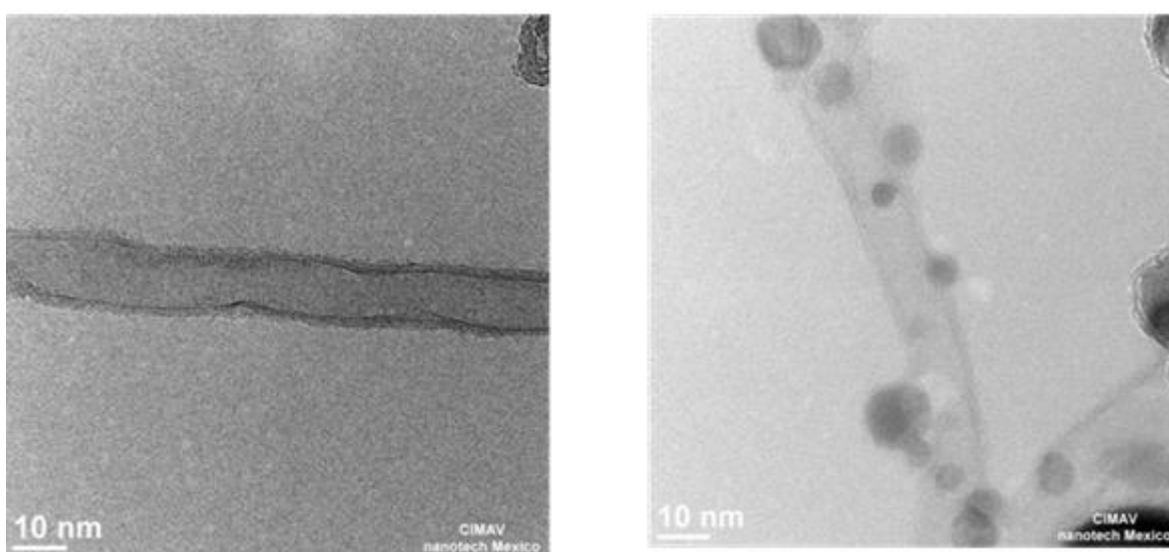


**4.13** Imagen de TEM obtenidas de propanol



**4.14.** Imagen de TEM obtenidas de butanol.

En el caso de ciclohexanol se presentan las imágenes obtenidas de 800°C y 850 °C figura 4.15, que por selección en SEM, fueron las muestras que presentaban mejor calidad, con menores cantidades de nanopartículas de impurezas y eran más delgadas que las otras muestras. En las imágenes TEM, se puede observar que los nanotubos tienen en promedio de 4 a 5 capas, sin embargo el carbono encapsulado es mayor que en los alcoholes alifáticos. Un posible explicación, es que el evaporizador se quedo fijo a 180° C y el punto de ebullición del ciclohexanol es a 160°C, un aumento de temperatura en la fase vapor podría haber evaporado mas rápido la solución de ferroceno/ciclohexanol evitando el exceso de partículas de hierro.



**Figura 4.15** Imágenes TEM de la muestra de ciclohexanol a 850° C.

En la siguiente tabla 4.1, se agrupan los valores de los diámetros obtenidos de las imágenes SEM y TEM de acuerdo con el tipo de alcohol utilizado como fuente de carbono. En esta tabla podemos observar que existe una relación entre el número de átomos de carbono de los alcoholes y la cantidad de paredes o capas de los nanotubos de carbono obtenidos, así como de valor de los diámetros y la longitud promedio.



Tipo de Alcoholes/Fuente de carbono	No. de átomos/Carbon	Número de capas	Diámetros promedio	Longitud promedio
Metanol	1	Multicapas 10 o más	24 - 20 nm	500 (nm)
Etanol	2	Multicapas de 6	17 nm	1.2 (µm)
propanol	3	Multicapa de 4 a 5	17- 14 nm	2.0 (µm)
Butanol	4	Multicapa de 4 a 5	16-13 nm	2.2 (µm)
Ciclohexanol	6	Multicapa de 4 a 5	14 nm	2.6 (µm)

**Tabla 4.1** Valores de los diámetros y longitudes de los nanotubos de carbono, obtenidos de SEM y TEM.

### 4.3 Análisis de espectroscopía Raman.

Los espectro Raman fueron adquiridos con LabRam Horiba HR system, usando un laser He-Ne a 632.8 nm y 14.2 mW, equipado con una columna de detectores CCD a 75°C. La resolución obtenida es de alrededor de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Como se menciona en el capítulo I, las principales características de la espectroscopía Raman obtenida de nanotubos de carbono son:

1. Los picos presenten en baja frecuencia  $<200 \text{ cm}^{-1}$  son característicos solo en nanotubos de carbono de pared simple asignadas al modo RBM (Radial Breathing mode), cuya frecuencia depende esencialmente del diámetro del nanotubos.
2. El pico en  $1340 \text{ cm}^{-1}$  es asignado al grafito residual mal organizado, en esta región el pico es relacionado con la llamada banda D (Band Disorder).
3. Las frecuencias entre  $1500 \text{ cm}^{-1}$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , se relaciona con la banda G y es muy característica de los nanotubos de pared simple y múltiple, esta correspondiente a un desdoblamiento del modo de extensión del grafito (stretching mode).

4. Un modo de segundo orden de vibración entre  $2450\text{ cm}^{-1}$  y  $2650\text{ cm}^{-1}$  asignado al primer sobre tono del modo D y a veces llamado modo G'.

### 4.3.1 Diámetro de los nanotubos

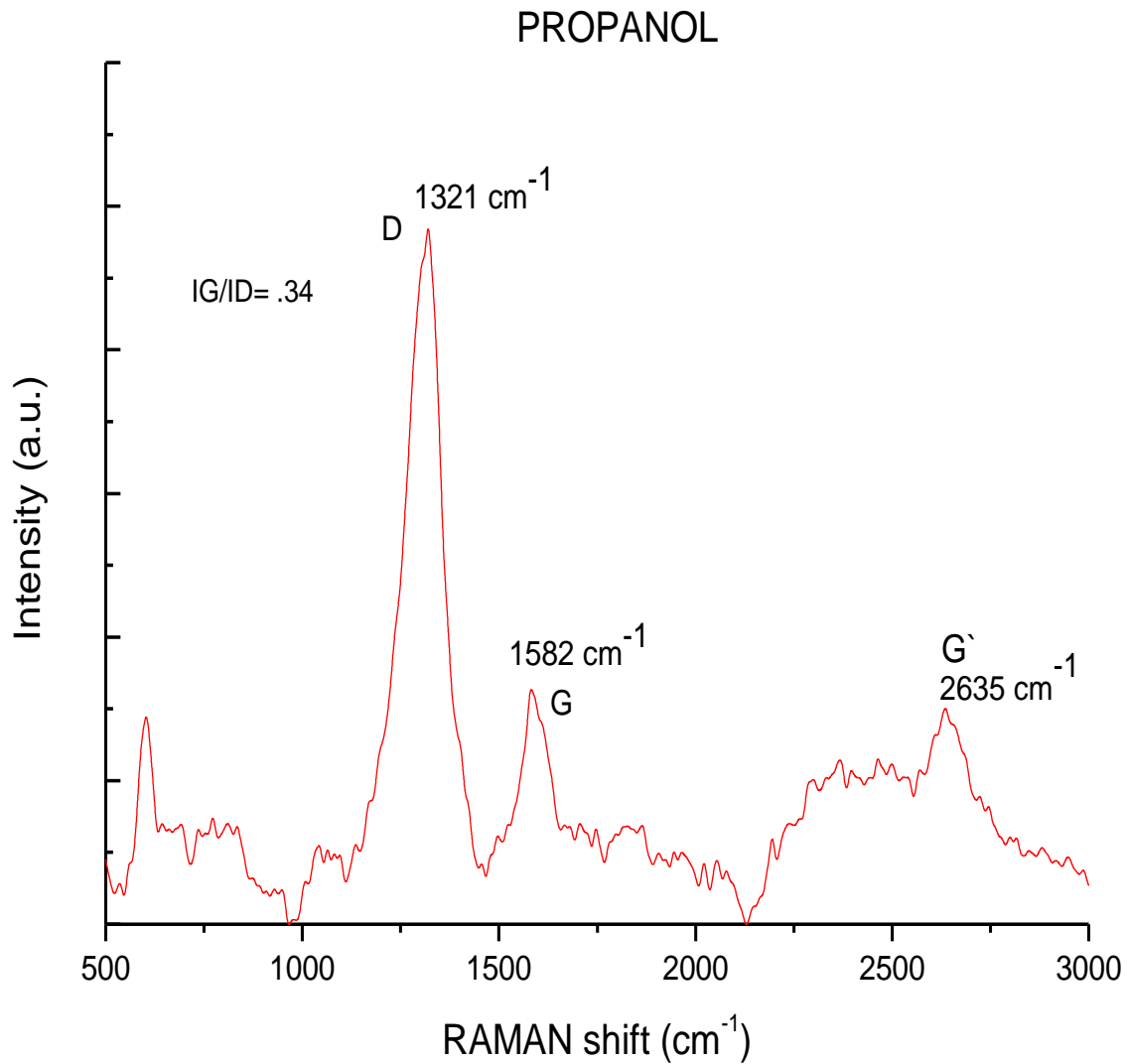
Para determinar el diámetro de los nanotubos de carbono se considera la frecuencia en la región de bajas energía (RBM) [1-4], donde se considera la relación (4.1) para obtener dicho valor:

$$\omega_{RBM} = A/(d_t + B); \quad (4.1)$$

Donde A y B son determinados experimentalmente. Típicamente para nanotubos de pared simple en diámetros entre  $1.5 \pm 0.2\text{nm}$ , el valor de  $A=248\text{ cm}^{-1}$  y  $B=10\text{ cm}^{-1}$  para sustratos Si o  $\text{SiO}_2$  [5-6]

Con la información anterior podemos encontrar los picos de frecuencia de las muestras obtenidas y el diámetro en caso de la presencia de nanotubos de pared simple. De acuerdo con las imágenes obtenidas en SEM, TEM y con nuestro objetivo de encontrar nanotubos de pocas paredes, seleccionamos las muestras de propanol y butanol que son las que presentaban nanotubos delgados y de pocas paredes o capas.

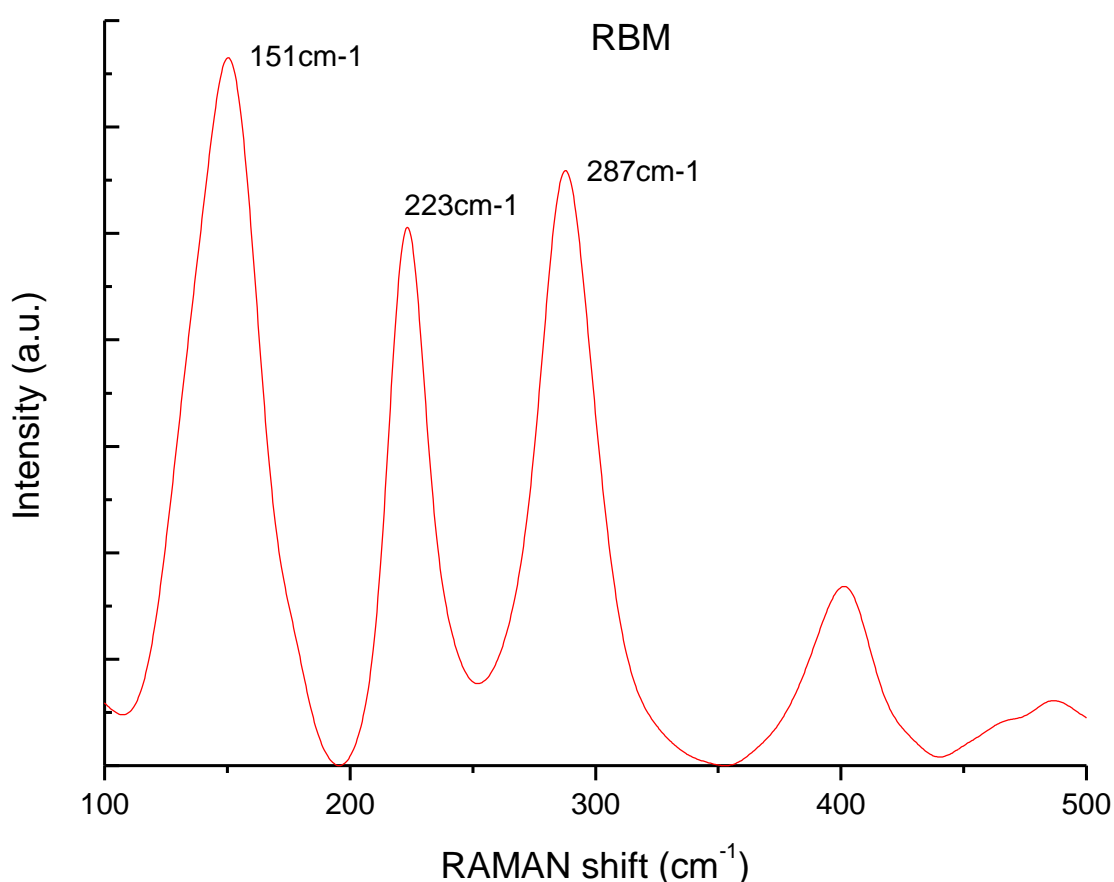
En la figura 4.16, se muestra el espectro RAMAN de la muestra de propanol en alta frecuencias de  $500$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Se observa los picos característicos de la banda D, banda G y banda G'. La banda D se encuentra en  $1321\text{ cm}^{-1}$  y es mas intensa que la banda G dada en  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Lo que indica la presencia de grafito mal organizado y la presencia de posibles defectos en los nanotubos de carbono.



**Figura 4.16** Espectro Raman de propanol en altas frecuencias

La presencia de la banda G' en  $2635 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde a procesos dispersivos de segundo orden [6], en este proceso de dispersión pueden estar involucrado dos fonones del mismo modo (sobretono) o fonones de diferentes modos (combinación). Dado que la banda G' se origina por procesos de dispersión de dos fonones, es posible obtener una serie de sobretonos y combinaciones de los diferentes. El hecho que ambas bandas D y G' presentan alta intensidad en sus picos indica alta densidad de imperfecciones estructurales en la muestra.

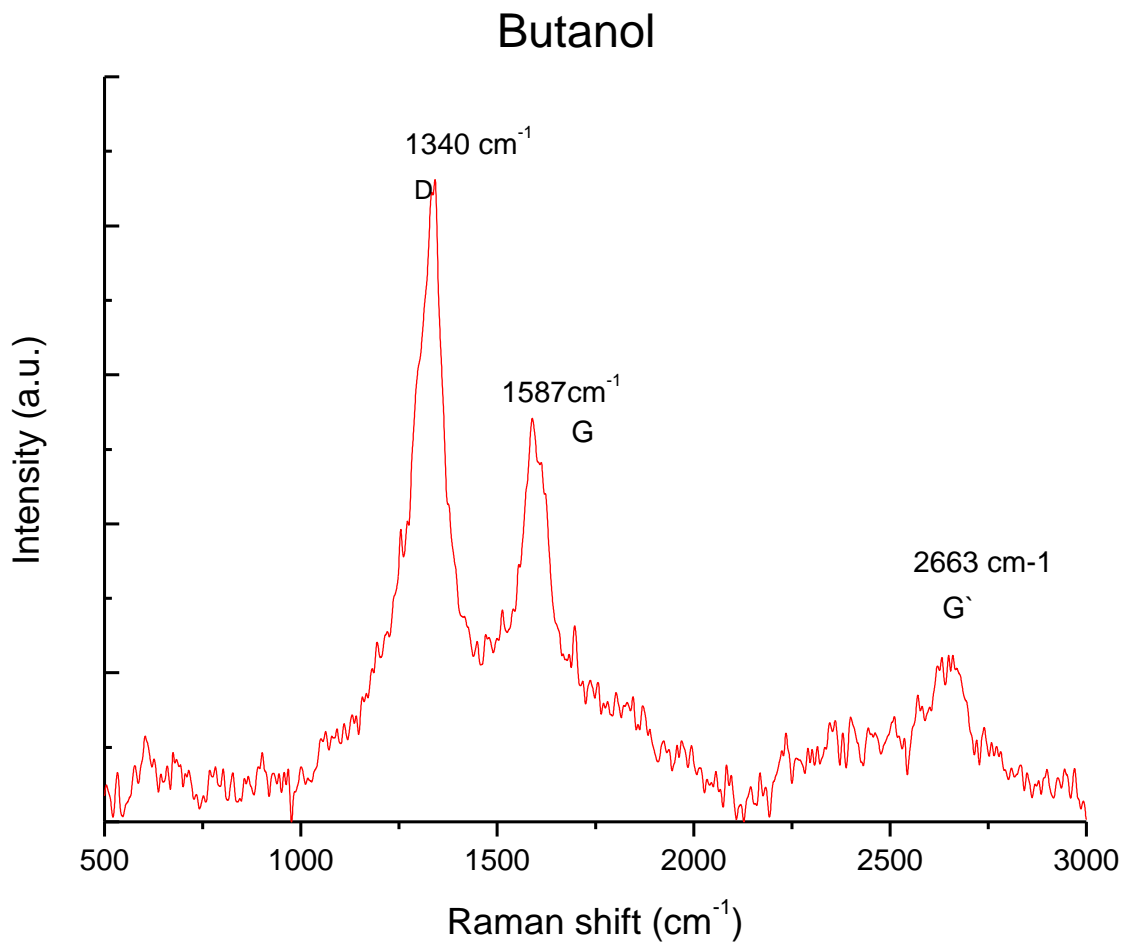
La muestra de propanol presenta picos de frecuencias en bajas de energía, en la figura 4.17, se pueden considerar estos picos en  $161\text{ cm}^{-1}$ ,  $223\text{ cm}^{-1}$  y  $267\text{ cm}^{-1}$ , considerando los dos picos primeros, es posible afirmar la presencia de nanotubos de pared simple con diferente quiralidad. El pico alrededor de  $267\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la respuesta del sustrato de cuarzo utilizado para el crecimiento de los nanotubos [7].



**Figura 4.17** Espectro Raman de nanotubos de carbono a bajas frecuencia de propanol.

Los espectros Raman de la muestra de butanol se muestran en la figura 4.18 de la región de alta frecuencias. De igual manera se observan los picos característicos de la banda D, banda G y banda G'. En este caso, la banda D se encuentra en  $1340\text{ cm}^{-1}$ , la banda G esta dada en

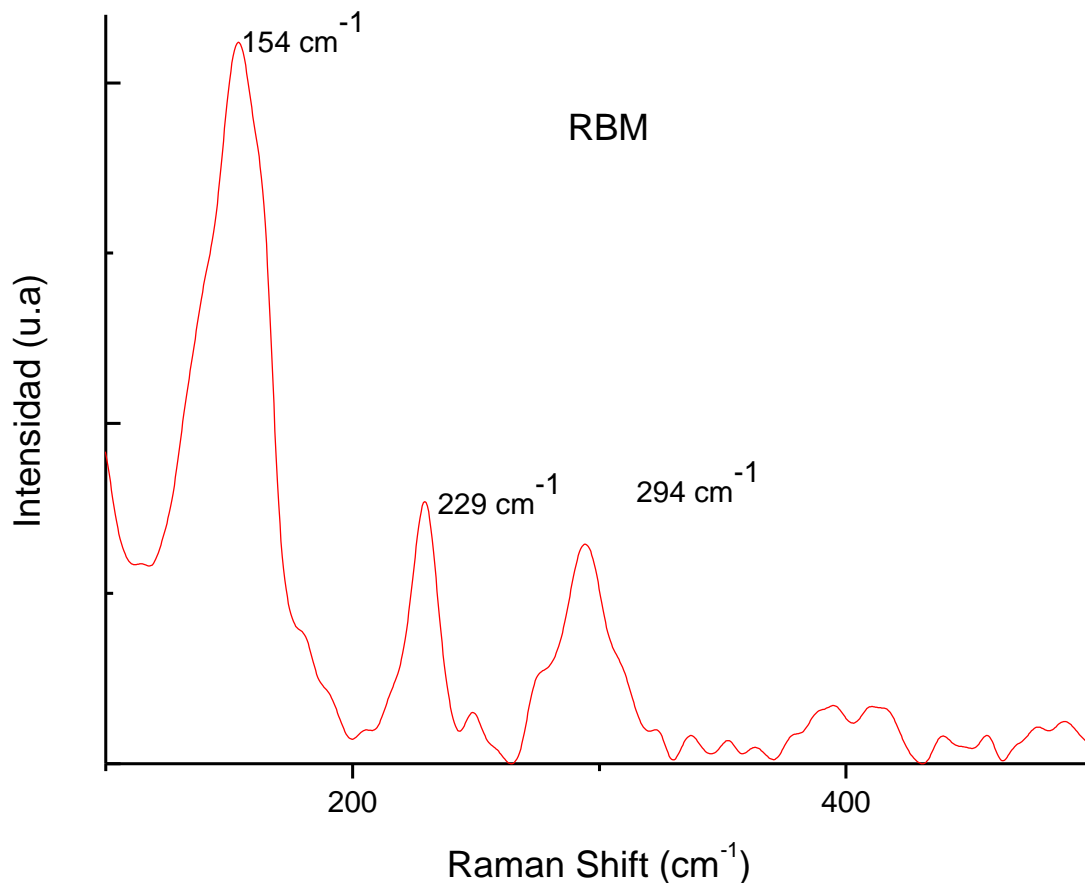
1587  $\text{cm}^{-1}$  y la banda G' en 2663  $\text{cm}^{-1}$ . La banda D, al igual que propanol, es mas intensa que la banda G, indicando la presencia de alta densidad de imperfecciones estructurales del grafito posiblemente mal organizado. Algunos de los defectos presenten pueden ser doblamientos y encapsulamiento de nanopartículas de carbono o hierro. Estos defectos ya se habían observado en las imágenes obtenidas por SEM y TEM.



**Figura 4.18** Espectro RAMAN de la muestra de butanol a altas frecuencias.

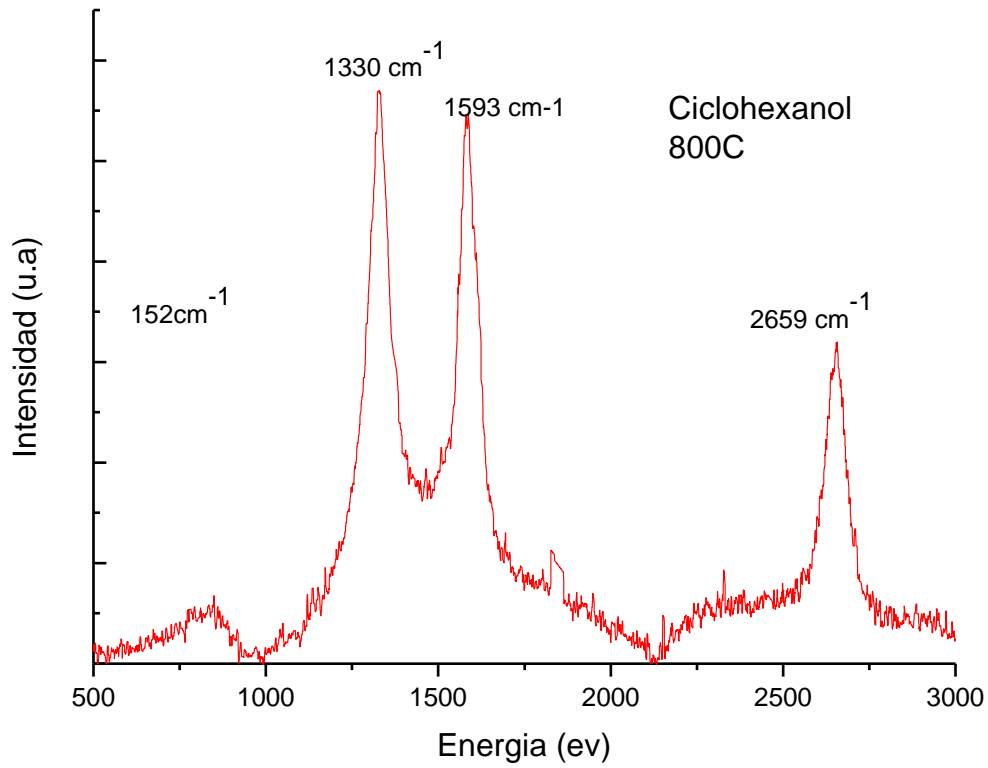
En la región de bajas frecuencias se pueden observar picos en 154  $\text{cm}^{-1}$ , 229  $\text{cm}^{-1}$  y 294  $\text{cm}^{-1}$ , figura 4.19. Considerando solo los dos primeros picos a 154 y 229  $\text{cm}^{-1}$ , volvemos a confirmar

la posible presencia de nanotubos de pared simple de varios tipos de quiralidad, el pico alrededor de  $294\text{ cm}^{-1}$ , se relaciona con el sustrato



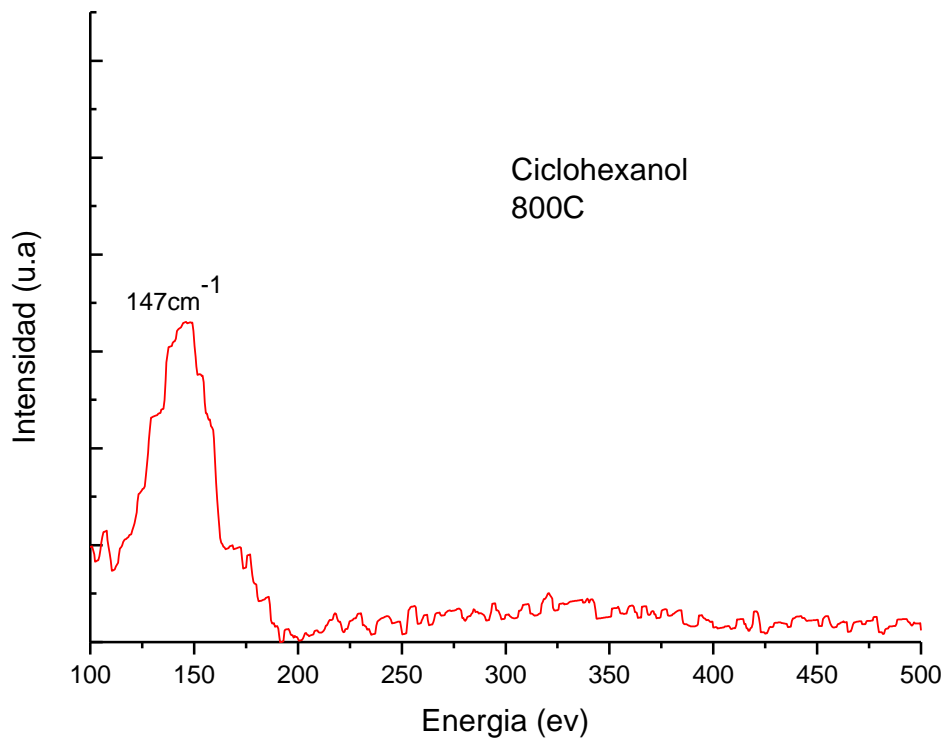
**Figura 4.19** Espectro RAMAN de la muestra de Butanol a bajas energías.

En el caso de las muestras obtenidas utilizando ciclohexanol como fuente de carbono, se analizaran los casos a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seleccionados previamente. En el primer caso, figura 4.20, las respuestas vibracionales se localizan en  $1330\text{ cm}^{-1}$  para la banda D,  $1593\text{ cm}^{-1}$  para banda G y  $2659\text{ cm}^{-1}$  correspondiente banda G'. La intensidad de la banda D es un poco mayor en  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  indicando que la muestra tiene imperfecciones estructurales.



**Figura 4.20** Espectro RAMAN de la muestra de ciclohexanol a 800°C en altas energías.

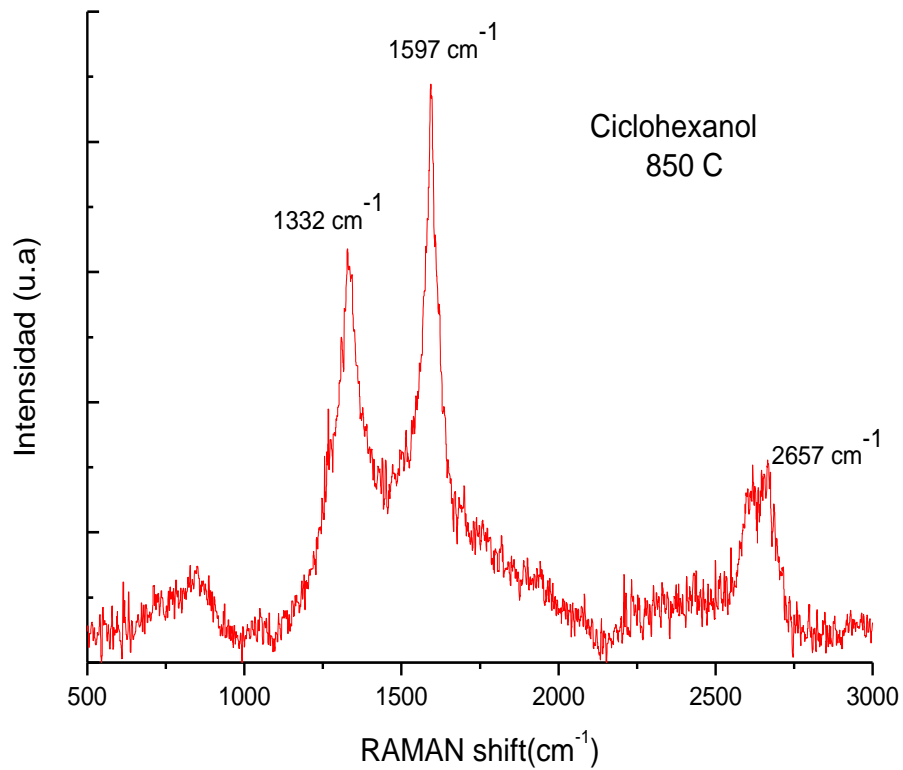
En la región de bajas energías, se observa una curva predominante alrededor de 147 cm<sup>-1</sup>, indicando la posibilidad de que la muestra tenga nanotubos de pared simple de un solo tipo de quiralidad.



**Figura 4.21** Espectro RAMAN de la muestra de ciclohexanol a 800°C en bajas energías.

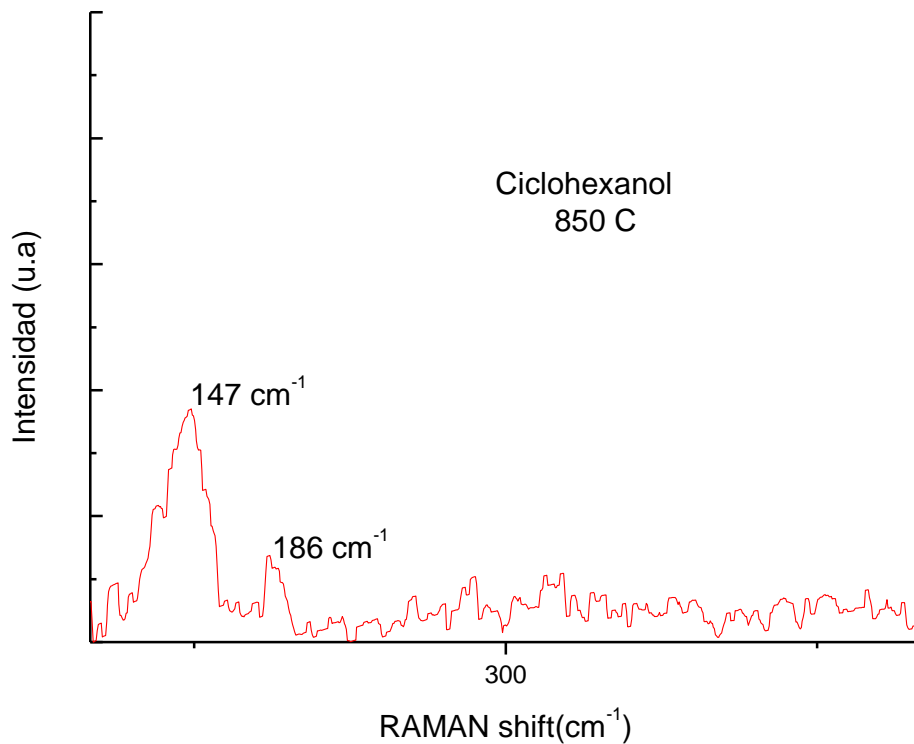
Para la temperatura a 850 °C, figura 4.22, la banda D se localiza en  $1332\text{ cm}^{-1}$ , en  $1597\text{ cm}^{-1}$  esta banda G y  $2657\text{ cm}^{-1}$  la banda G`. Se observa que la intensidad de la banda D es un menor indicando que la muestra tiene baja densidad de imperfecciones estructurales y grafito mal organizado.





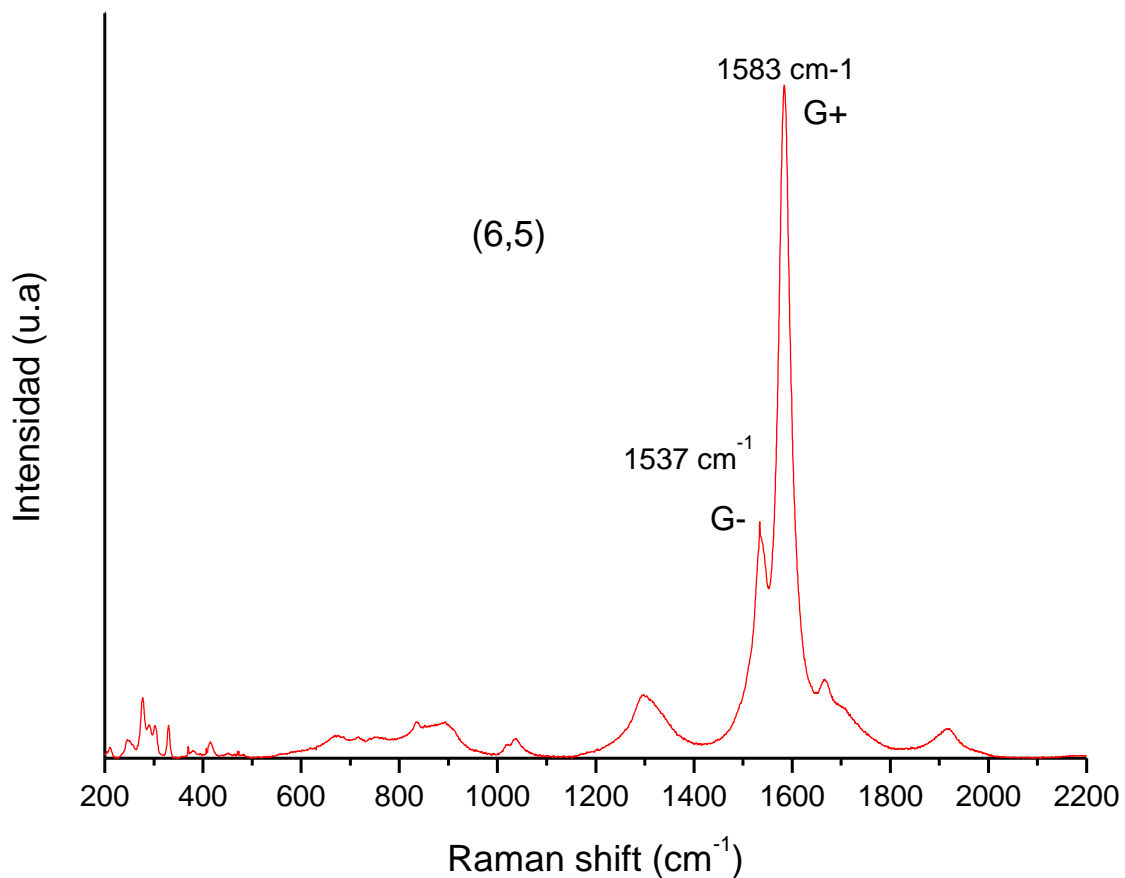
**Figura 4.22** Espectro RAMAN de la muestra de ciclohexanol a 850°C en altas energías.

En bajas energías, a 850 ° C, se observa dos curva predominante alrededor de 147 cm<sup>-1</sup> y 186 cm<sup>-1</sup>, indicando dos posibles tipos de nanotubos de pared simple. Los demás picos presenten se relacionan con el sustrato de cuarzo.



**Figura 4.23** Espectro RAMAN de la muestra de ciclohexanol a 850°C en bajas energías

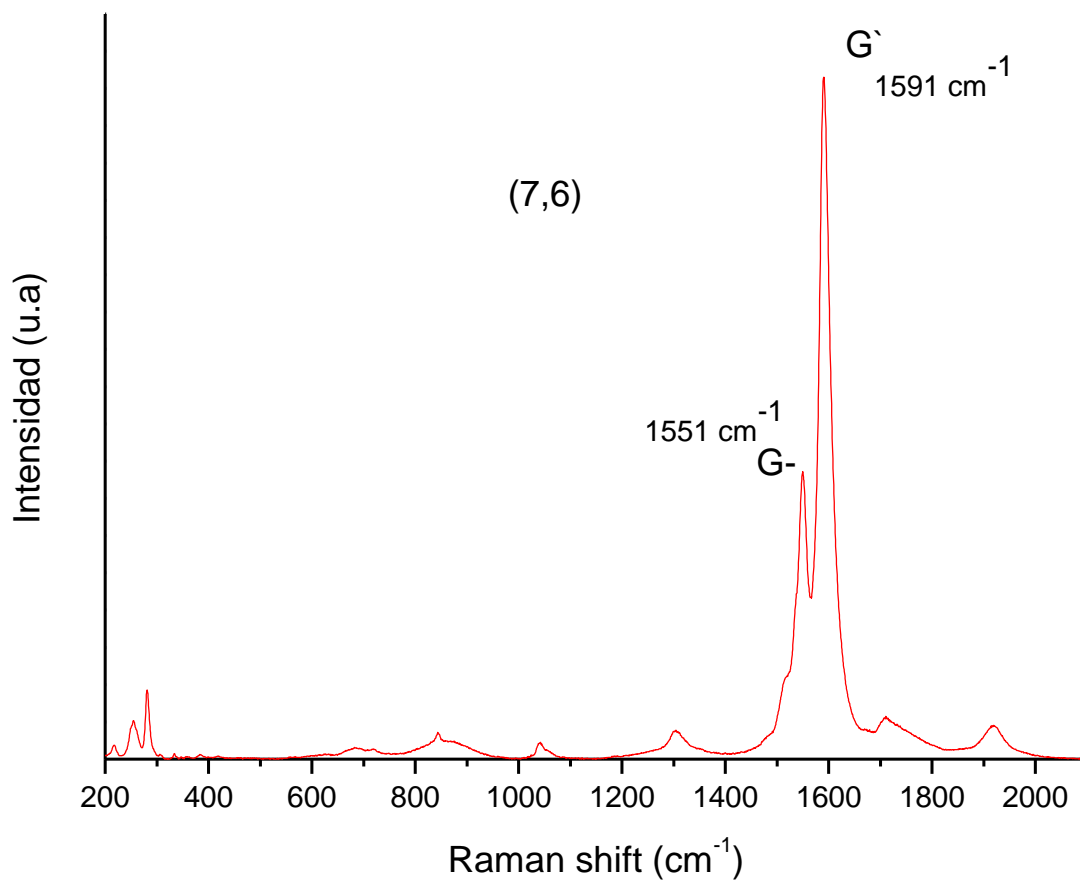
Para corroborar los datos de las muestra obtenidas con propanol, butanol y ciclohexanol, se adquirieron de forma comercial nanotubos de pared simple con quiralidad definida de (6,5) y (7,6), ambos tienen comportamiento semiconductor. En la figura 4.24 y 4.25 se muestras los espectros RAMAN obtenidos para ambas quiralidades respectivamente.



**Figura 4.24.** Espectro RAMAN quiralidad (6,5) nanotubos de pared simple semiconductores.

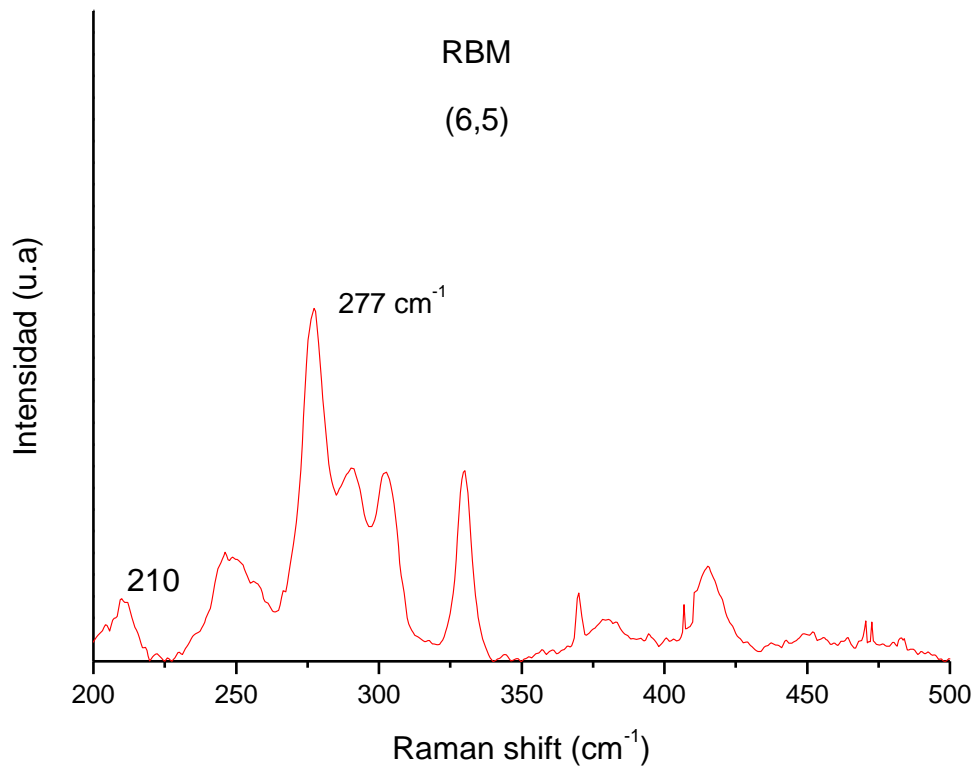
En ambas muestras (6,5) y (7,6), se puede observar los picos característicos de las estructuras de carbono en altas frecuencias la banda G, con sus curvas denominadas G+ y G- , con ellas se pueden analizar el comportamiento eléctrico de los nanotubos de carbono de pared simple.

La presencia de la banda D es tenue lo que indica que existen pocos defectos en los nanotubos debido a que el tipo de síntesis no fue hecha por spray pyrolysis y no existe presencia de nanopartículas de metal utilizado como catalizadores.

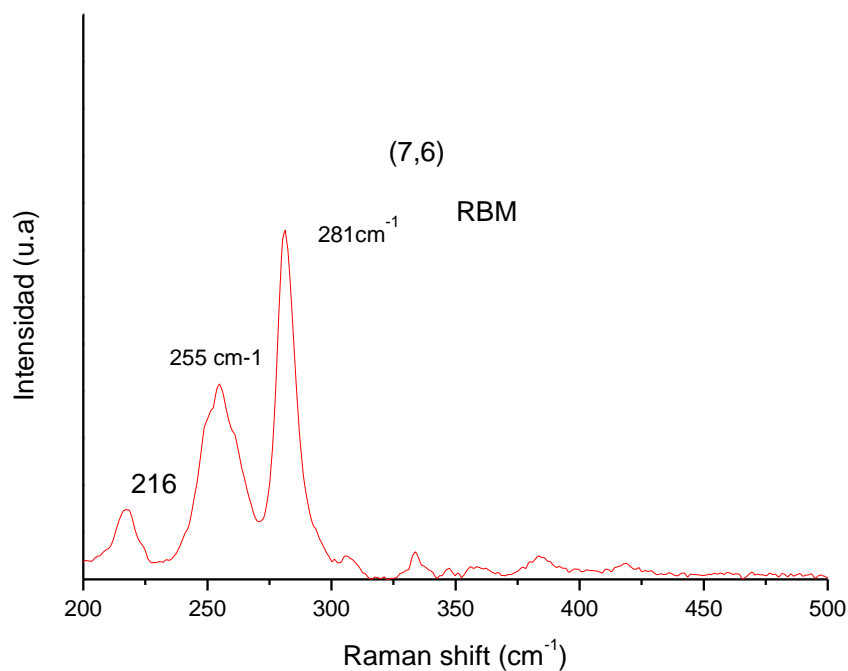


**Figura 4.25** Espectro RAMAN de altas frecuencias de la quiralidad (7,6)

En la región de bajas frecuencias la presencia de picos en  $210 \text{ cm}^{-1}$  y  $277 \text{ cm}^{-1}$  en (6,5) y  $216 \text{ cm}^{-1}$ ,  $255 \text{ cm}^{-1}$  y  $281 \text{ cm}^{-1}$  en (7,6), confirma la presencia de los nanotubos de pared simple de diámetros pequeños. Utilizamos la fórmula dada (4.1).



**Figura 4.26** Espectro RAMAN de bajas frecuencias de la quiralidad (6,5).



**Figura 4.27** Espectro RAMAN de bajas frecuencias de la quiralidad (7,6)

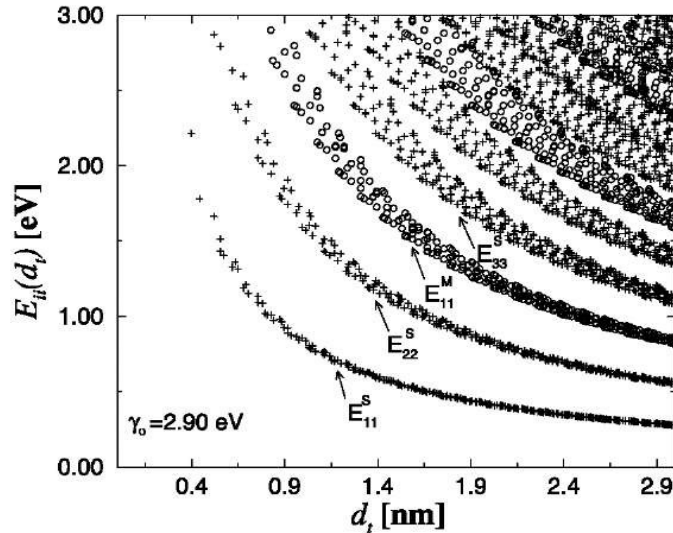
Utilizando la relación 4.1 calculamos los diámetros de los nanotubos de carbono para todas las muestras, agrupadas en la tabla 4.2

Muestra	Diámetro	Comportamiento
Propanol	1.08 nm y 1.16 nm	
Butanol	1.12 nm y 1.16 nm	
Ciclohexanol 800° C	1.68 nm	
Ciclohexanol 850° C	1.68 y 1.33 nm	
(6,5)	1.1 nm	Semiconductor
(7,6)	1.13 nm	Semiconductor

**Tabla 4.2** Valores de los diámetros de pared simple

Se deduce que todas las muestras obtenidas experimentalmente contienen nanotubos de pared simple con diámetro internos pequeños. De acuerdo a la figura 4.28 podemos indicar el comportamiento metálico o semiconductor, la gráfica dada por Kataura [8], es ampliamente

usada para interpretar los espectros de los nanotubos de carbono, los subíndices S y M indican las energías transiciones electrónicas entre la banda de valencia y conducción con las mismas simetría  $E_{ii}$ , con subíndices  $i=1,2,3,\dots$  etiquetando los valores a medida que aumenta la energía.



**Figura 4.28** Diagrama de Kataura. Los nanotubos semiconductores (S) y metálicos (M) están indicados con cruces y circunferencias, respectivamente. Cada una de estas cruces y circunferencias se corresponde con unos determinados índices (n, m). [9]

Debido a la geometría de los nanotubos, cada par de índices (n, m) da puntos aislados en el diagrama de Kataura Figura 4.28, a unas energías  $E_{ii}$  definidas. Por tanto, si se combinan datos Raman obtenidos de varias energías de excitación del láser con los datos del diámetro de los nanotubos de pared simple, se puede llegar a obtener los índices (n, m), pero solo en nanotubos aislados. En muestras en las que hay una mezcla de varios diámetros y diferentes quiralidades la determinación de los índices (n, m) de los nanotubos de pared simple es difícil, pero en muchos casos es posible realizar algunas buenas estimaciones.

El uso de la relación de las bandas D y G, denotada como  $I_{D/G}$ , nos ayuda para la obtener del grado de desorden estructural presente en las muestras analizadas. Las relaciones de intensidades de estas bandas, así como las posiciones específicas de las mismas se presentan en la Tabla 4.3

Muestras	Relación $I_D/I_G$
Propanol	2.93
Butanol	1.57
Ciclohexanol 800° C	1.03
Ciclohexanol 850° C	0.71

**Tabla 4.3** Intensidades asociadas a los picos visibles en el espectro Raman de los nanotubos de carbono obtenidos.

Como se menciona anteriormente la muestra con mayores defectos estructurales es Propanol y la menor densidad es Ciclohexanol, esto podría ser asociado con el número de átomos de carbono de las muestras, a mayor numero de átomos presentes menores defectos.

#### 4.4 Conclusiones

1. Se analizaron por microscopia SEM todas las muestras seleccionando las que presentaban nanotubos de carbono con diámetros exteriores menores para caracterizarlos por TEM.
2. En microscopia TEM, se confirmaron la presencia de nanotubos de pocas paredes, logrando nuestro objetivo, principalmente en muestras de propanol. butanol y ciclohexanol a temperaturas de 800 °C y 850 °C.
3. Al obtener los espectros RAMAN de las muestras de propanol, butanol y ciclohexanol a temperaturas de 800 °C y 850 °C, se observaron picos en las regiones de bajas frecuencias confirmando que las muestras contienen nanotubos de paredes simples de diámetro pequeños.



4. Además, se analizaron la calidad de los nanotubos de carbono, esto a partir de la intensidad de las bandas que indican los defectos estructurales, indicando que la muestra con mejor calidad es la de ciclohexanol a 850 °C.
5. Observando las curvas de los picos de cada una de las muestras en la región de altas energías, se puede deducir que los nanotubos tienen carácter semiconductor, verificando con la grafica dada por Kataura.

## Referencias

1. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2), 47-99.
2. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A. G., & Saito, R. (2002). Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40(12), 2043-2061.
3. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2008). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, 3, 83-108.
4. Bachilo, S. M., Strano, M. S., Kittrell, C., Hauge, R. H., Smalley, R. E., & Weisman, R. B. (2002). Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602), 2361-2366.
5. Bergstrom Jr, R., & Knoesel, E. (2007). Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Bulletin of the American Physical Society*, 52.
6. Kastner, J., Pichler, T., Kuzmany, H., Curran, S., Blau, W., Weldon, D. N., & Zandbergen, H. (1994). Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 221(1), 53-58.
7. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Jorio, A. (2007). Raman spectroscopy of carbon nanotubes in 1997 and 2007. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(48), 17887-17893.
8. Chen, J., Hamon, M. A., Hu, H., Chen, Y., Rao, A. M., Eklund, P. C., & Haddon, R. C. (1998). Solution properties of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 282(5386), 95-
9. Belandria Edgar, Propiedades Vibracionales de Nanotubos de Carbono de Doble Pared Vacíos y Rellenos con Se, Te, Fe, HgTe, PbTe, CdSe y Pbl<sub>2</sub>. Tesis Doctoral Universidad de Toulouse. 2008.

# CAPITULO V

## Resultados Teóricos

*Los resultados obtenidos teóricamente se muestran en este capítulo, los cuales se llevaron a cabo por técnicas DFT, esta técnica nos permite predecir el comportamiento de los electrones en estructura, tales como los nanotubos de carbono de pared simple. Puesto que las aplicaciones de los nanotubos incluyen su implementación en dispositivos electrónicos, es importante observar cómo pueden ser cambiadas sus propiedades conductoras. Una forma de realizarlas, es modificando sus orbitales mediante la sustitución por átomos de nitrógeno. Los resultados obtenidos de las simulaciones computacionales mediante el uso de CASTEP se compararon cuando fueron dopados por nitrógeno observando su comportamiento eléctrico y óptico.*

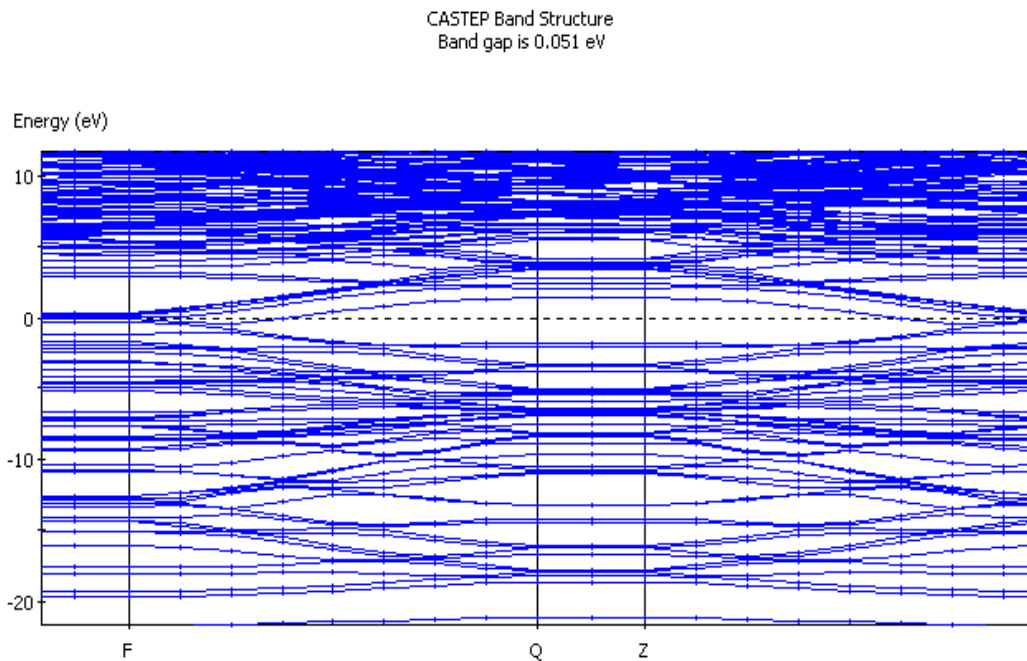
### **5.1 Estudio de las propiedades eléctricas.**

Uno de los motivos de estudiar los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno son los cambios en su comportamiento primigenio, siendo una interesante alternativa para los fabricantes de nuevas nanotecnologías.

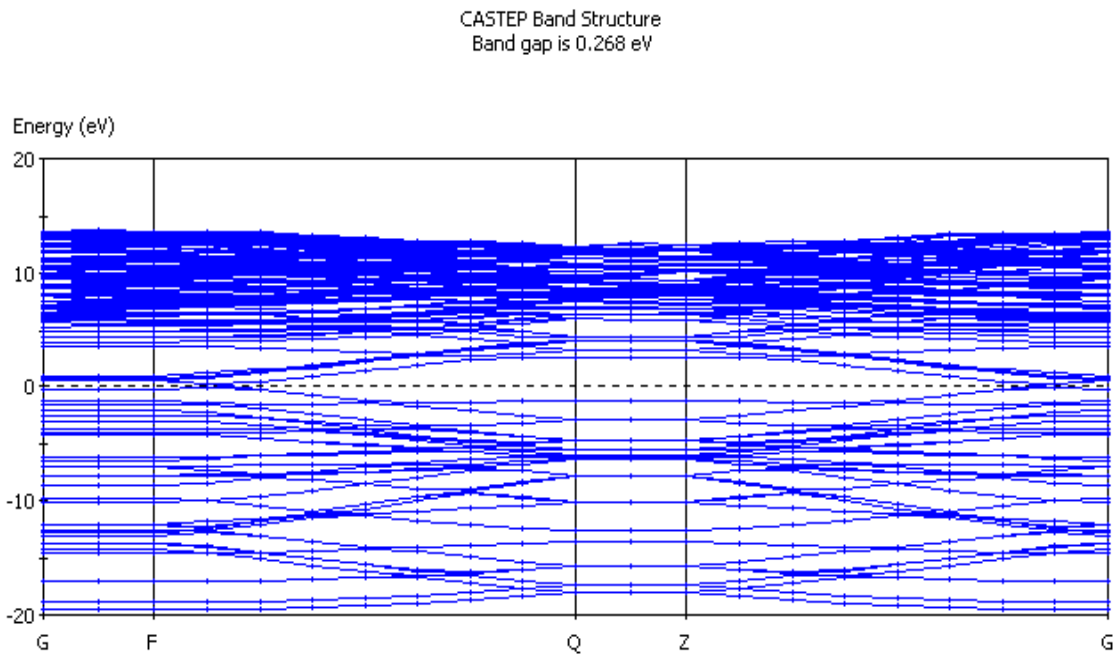
El primer paso, después de optimizar las estructuras utilizando las aproximaciones GGA y LDA, es describir el comportamiento eléctrico de los nanotubos de pared simple dopados y no dopados con nitrógeno, partiendo del estudio de las bandas de energía o niveles de energía y de la densidad de estados (DOS). Con ello, se puede observar si existe un cambio significativo en los nanotubos de carbono de pared simple al sustituir un átomo de carbono por uno de nitrógeno, en cada uno de las quiralidades seleccionadas (6,0), (8,0) y (9,0).

### 5.1.1. Bandas de Energía

Las estructuras de bandas de los nanotubos de pared simple con quiralidad (6,0), son mostradas en las figuras; 5.1.a cuando el nanotubos de carbono no es dopado con nitrógeno y 5.1.b cuando se dopa. Al analizar la estructura de banda, del nanotubo no dopado 5.1.a, partiendo del nivel de Fermi se confirma que tiene un comportamiento metálico, que es corroborado con la literatura [1]. En el caso de la estructura de bandas cuando se dopa con un porcentaje pequeño de nitrógeno a 4.16%, el comportamiento sigue siendo metálico o conductor, aunque la energía de banda GAP, se reduce.



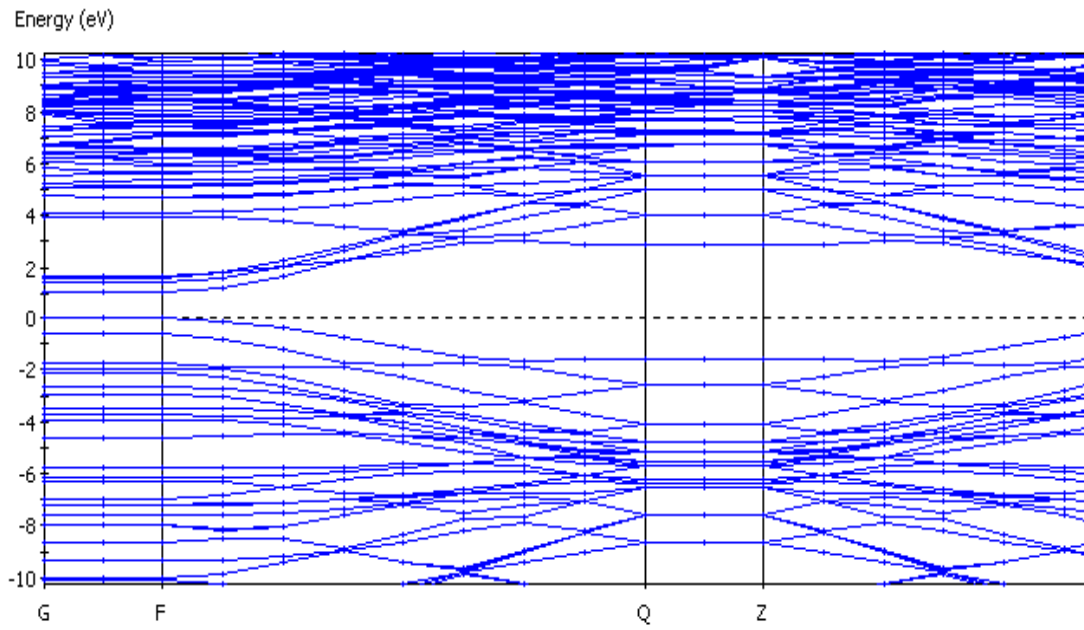
**Figura 5.1.a.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (6,0) sin dopar.



**Figura 5.1.b.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (6,0) dopado.

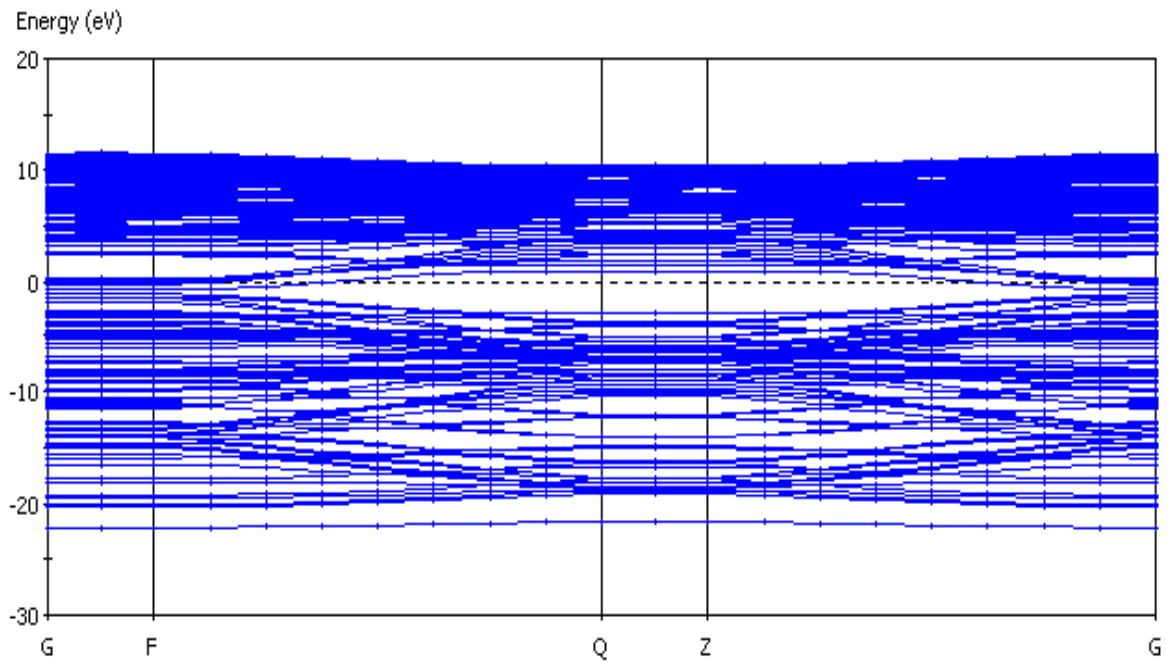
Las figuras 5.2.a y 5.2.b, corresponden a las estructuras de bandas de los nanotubos de carbono con quiralidad (8,0). Se observa que las estructura de bandas 5.2.a tienen un comportamiento conductor, que de acuerdo con la literatura [1-2] no corresponde. Con respecto a la estructura de bandas del nanotubo dopado con un porcentaje de nitrógeno de 3.125%, figura 5.2.b, el comportamiento es conductor, debido a que en un punto las bandas de energía convergen considerando como punto de origen el nivel de Fermi y reduciendo la banda prohibida

CASTEP Band Structure  
Band gap is 1.071 eV



**Figura 5.2.a.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (8,0) sin dopar.

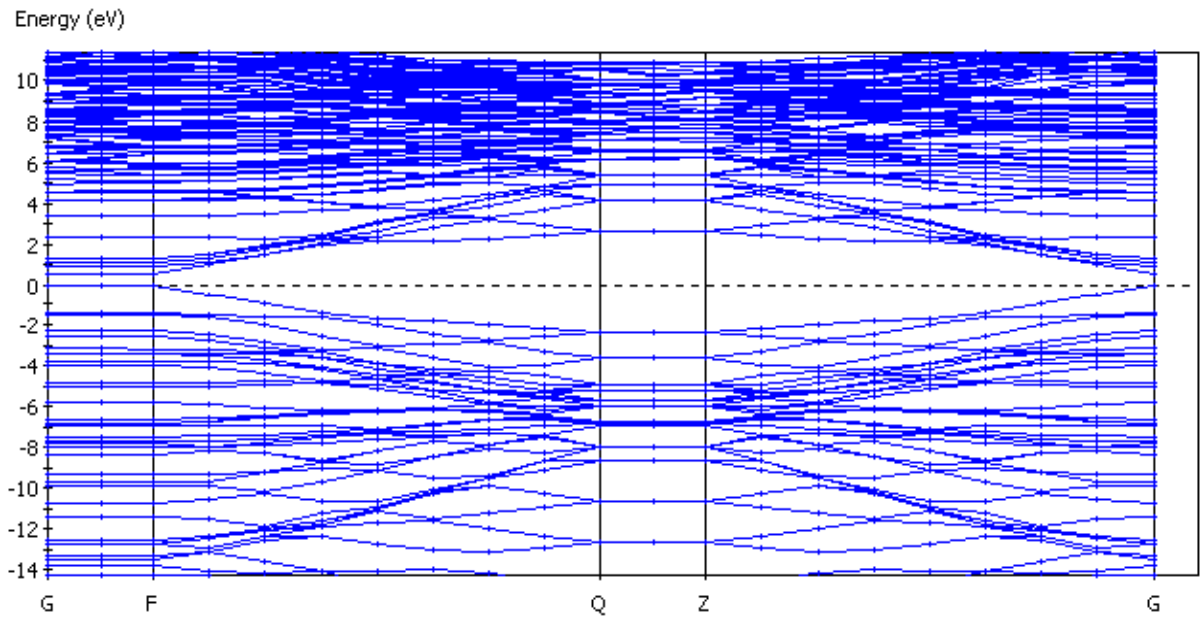
CASTEP Band Structure



**Figura 5.2.b.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (8,0) dopado.

Para el caso de las estructuras de bandas de los nanotubos de carbono con quiralidad (9,0), figura 5.3.a y 5.3.b. Se puede observar que la estructura de bandas no dopadas tiene un comportamiento conductor. En caso de la estructura de banda del nanotubo dopado con un porcentaje de nitrógeno de 2.77%, figura 5.3.b, el comportamiento es conductor, reduciendo la banda GAP o prohibida y debido a que en un punto las bandas de energía convergen considerado como punto de origen el nivel de Fermi.

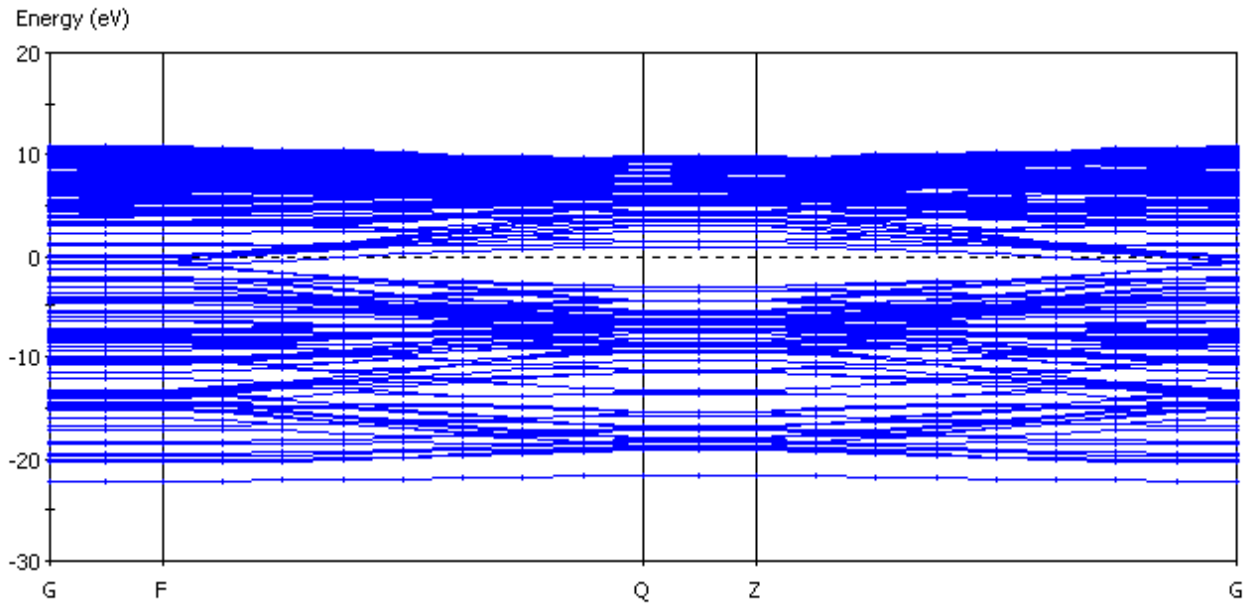
CASTEP Band Structure  
Band gap is 0.544 eV



**Figura 5.3.a.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (9,0) no dopado.



CASTEP Band Structure



**Figura 5.3.b.** Estructura de bandas del nanotubo de carbono (9,0) dopado.

En resumen podemos reclasificar de acuerdo a su comportamiento eléctrico nuestros nanotubos de pared simple dopados como:

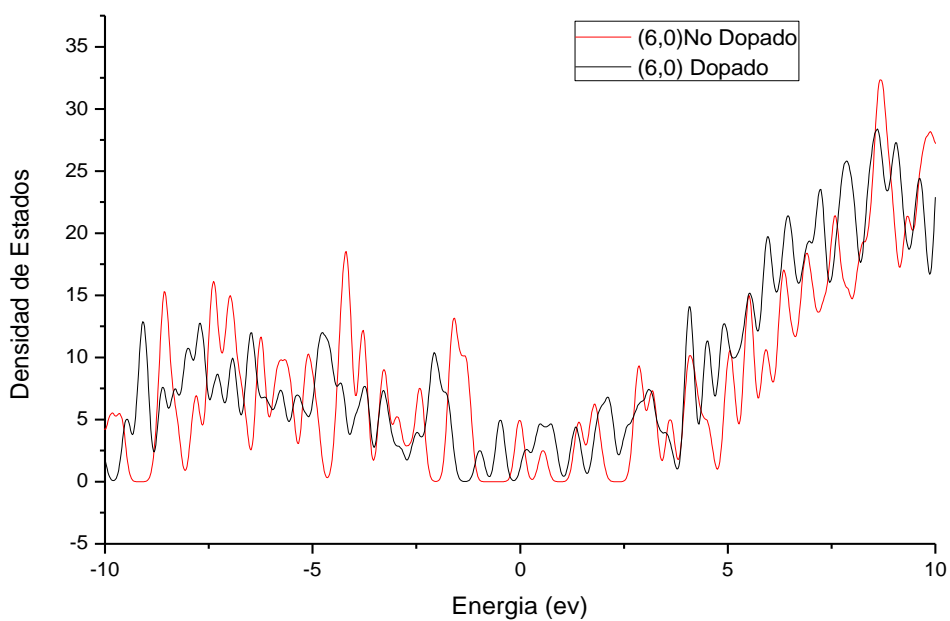
Tipo de Quiralidad	Energía Gap (eV)		% Dopaje	Cambia su comportamiento eléctrico al doparse	En la literatura [1-4]
	No dopado	Dopado con Nitrógeno			
(6,0)	0.26	0.093	4.16	SI/ Conductor	Conductor
(8,0)	0.570	0.094	3.155	SI/ Conductor	Semiconductor
(9,0)	0.037	0.052	2.77	SI/ Conductor	Conductor

Tabla 5.1 Esquema del comportamiento eléctrico de los nanotubos de carbono dopados y no dopados.

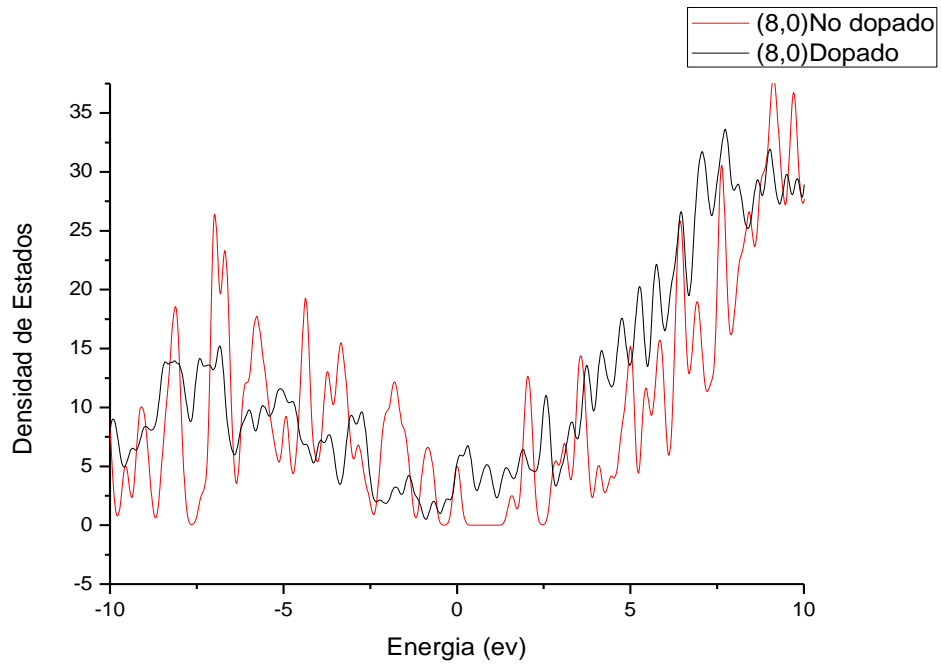
En todos los caso se reduce la energía de la banda prohibida, convirtiendo todos los nanotubos en conductor o metálico. Debido a que, los posibles enlaces C-N están fuertemente polarizados hacia el nitrógeno, ya que es más electronegativo [1]

### 5.1.2. Densidad de Estados (DOS)

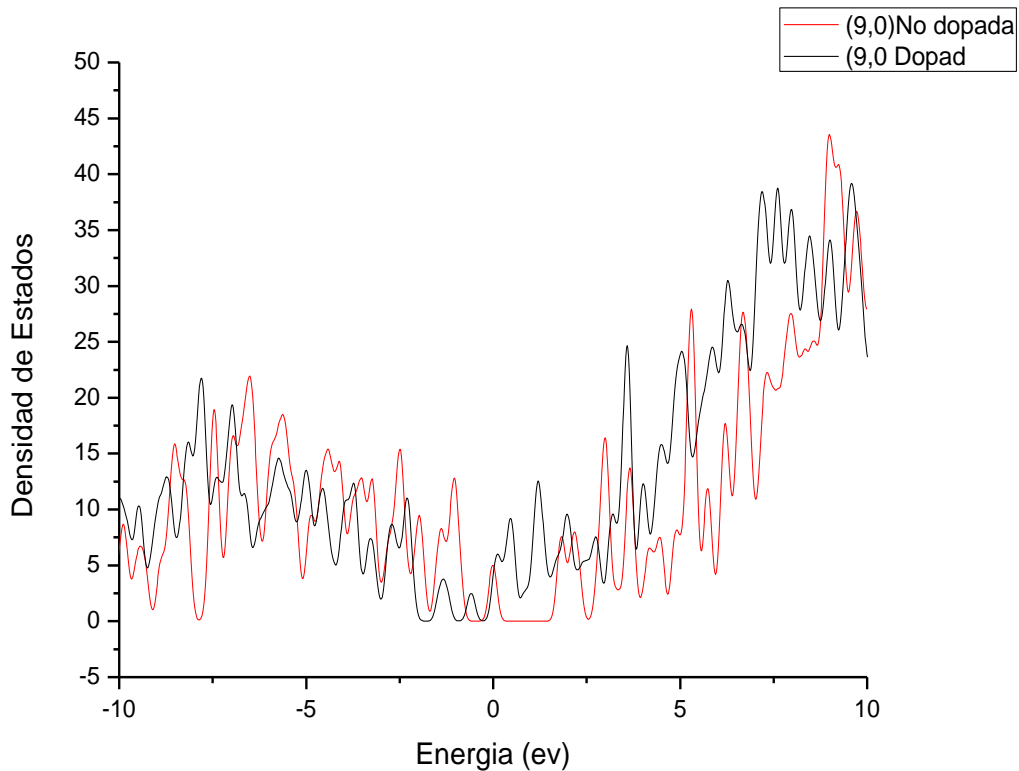
En el nivel de energía de Fermi (el nivel de energía ocupado más alto), la densidad de estados (DOS) es finita para un tubo metálico (aunque muy pequeña), y cero para un tubo semiconductor [4]. En las siguientes figuras 5.4 (a,b); 5.5 (a,b);5.6 (a,b); se muestran cada uno de las graficas de DOS para los nanotubos dopados y no dopados.



**Figura 5.4** Densidad de estados (DOS) del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (6,0).



**Figura 5.5** Densidad de estados (DOS) del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (8,0).



**Figura 5.6** Densidad de estados (DOS) del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (9,0).

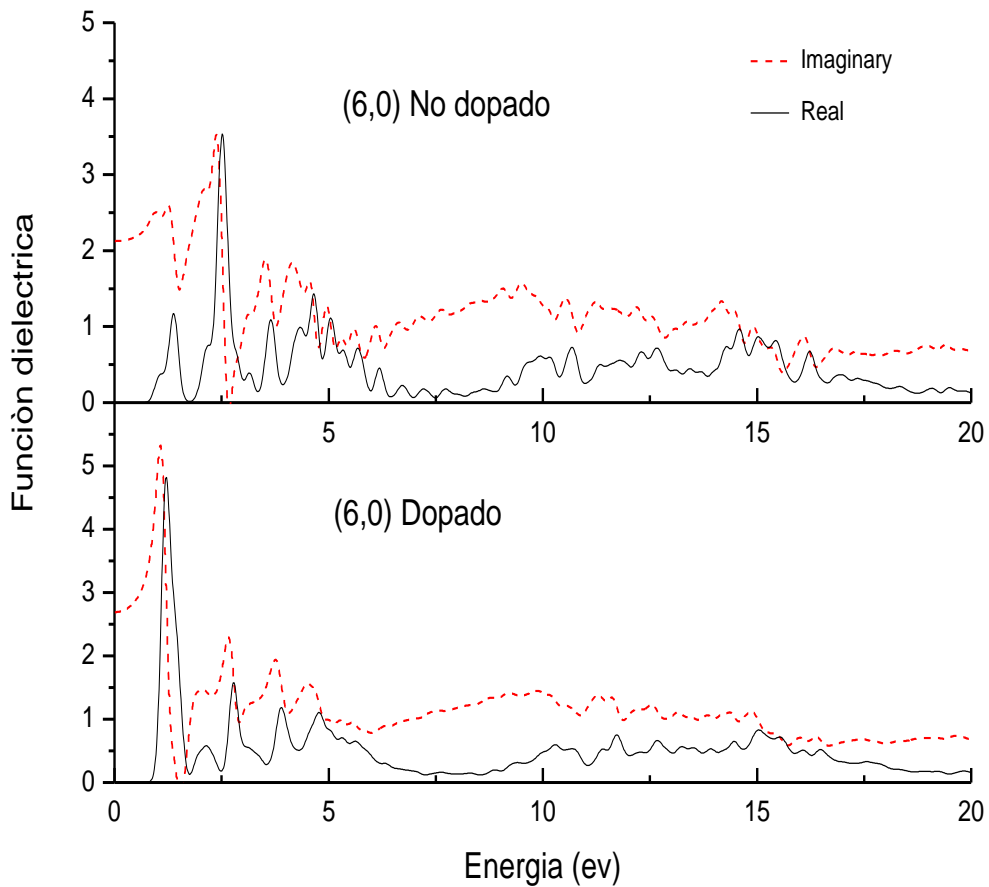
En las graficas DOS, se puede observar que todas las estructuras de los nanotubos tienen un comportamiento metálico cuando son dopados con nitrógeno, confirmando con las gráficas de estructuras de bandas la energía de la banda prohibida (GAP) se reduce.

## 5.2 Estudio de las propiedades ópticas.

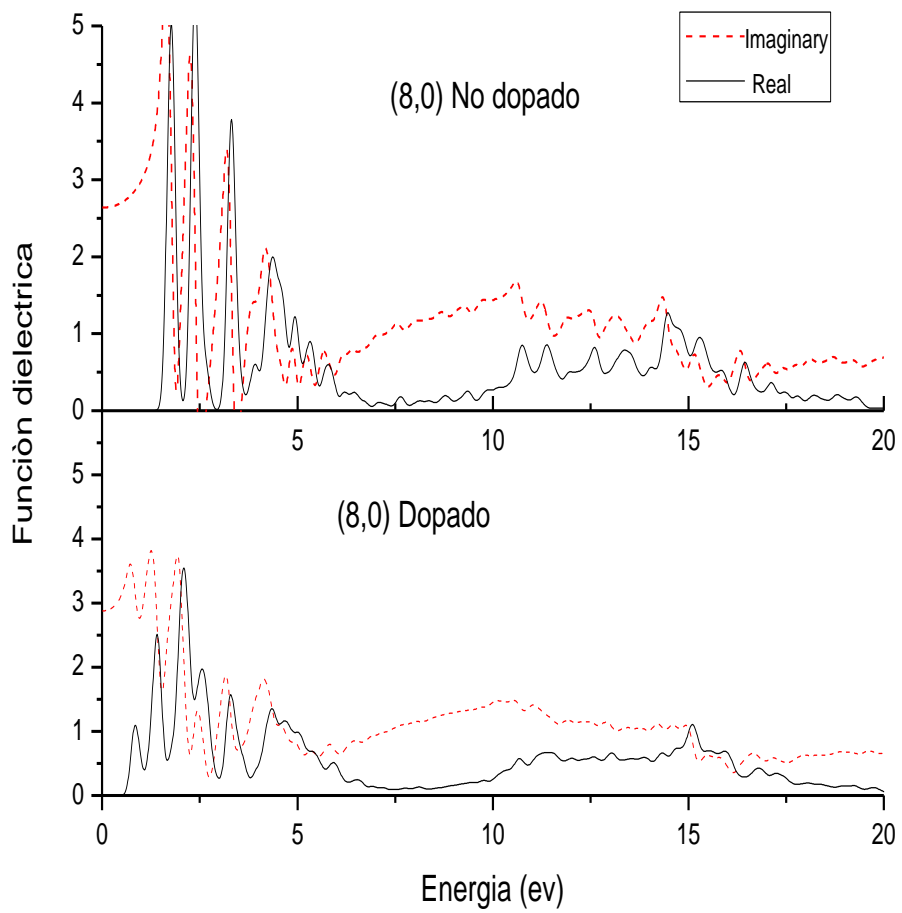
La función dieléctrica de un material describe las propiedades eléctricas y ópticas en función de la frecuencia, longitud de onda, o de energía. La dependencia de la función dieléctrica, conductividad óptica con la frecuencia está directamente relacionada con la estructura de bandas de los sólidos. A partir de estas, se analizarán las principales propiedades de reflectividad, absorción y pérdida de energía. [2].

### 5.2.1 Función dieléctrica.

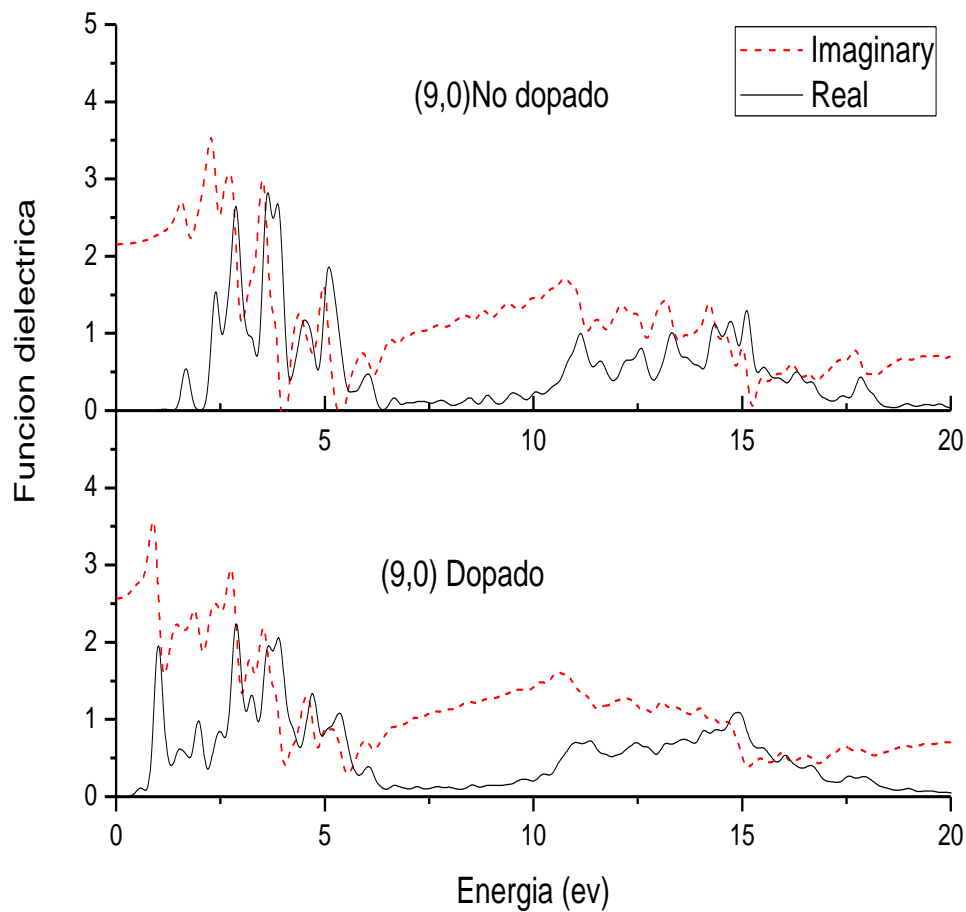
Las gráficas de la función dieléctrica de la parte real e imaginaria de cada una de las estructuras de los nanotubos dopadas y no dopadas, se muestran en las figuras 5.7, 5.8 y 5.9.



**Figura 5.7** Función dieléctrica del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (6,0).



**Figura 5.8** Función dieléctrica del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (8,0).



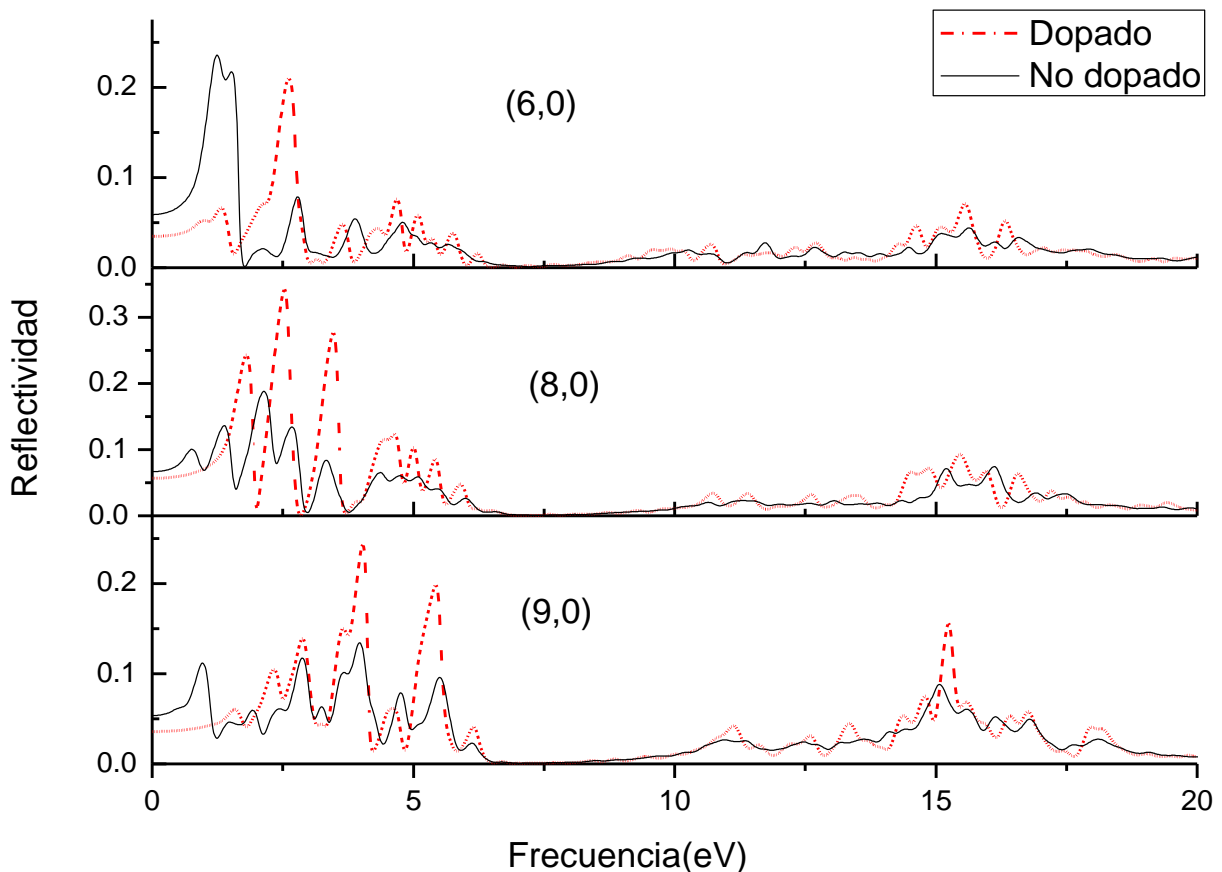
**Figura 5.9** Función dieléctrica del nanotubo de carbono de pared simple con quiralidad (9,0).

Cada estructura dopada vuelve a confirmar su comportamiento metálico. Observando que al aumentar el número de átomos de las estructura, se reduce la energía de la banda prohibida, por lo que la estructura del nanotubo de carbono con quiralidad (9,0) es menor que en la quiralidad (6,0). Este punto debe de influir en las propiedades ópticas, a continuación mostradas.

## 5.2.2 Reflectividad

La figura 5.10 muestra el espectro de reflectividad de todas las quiralidades dopadas y no dopadas. En las regiones de 0 a 5 eV y de 10 a 20 eV se presentan picos de reflectividad, siendo en zona de baja región donde se presenta con más intensidad.

Se observa que las respuestas de mayor intensidad de reflectividad se encuentran en la región de UV cercano para todas las quiralidades cuando las estructuras no son dopadas. Al ser dopadas las estructuras continúan con reflectividad en esta región variando solo en la intensidad de los picos, que a mayor quiralidad y a disminuir la cantidad de porcentaje de dopaje disminuye. Es decir, la estructura con quiralidad (9,0) tiene menor intensidad de reflectividad que la estructura (6,0).



**Figura 5.10** Comparación de las gráficas de reflectividad de todas las quiralidades.

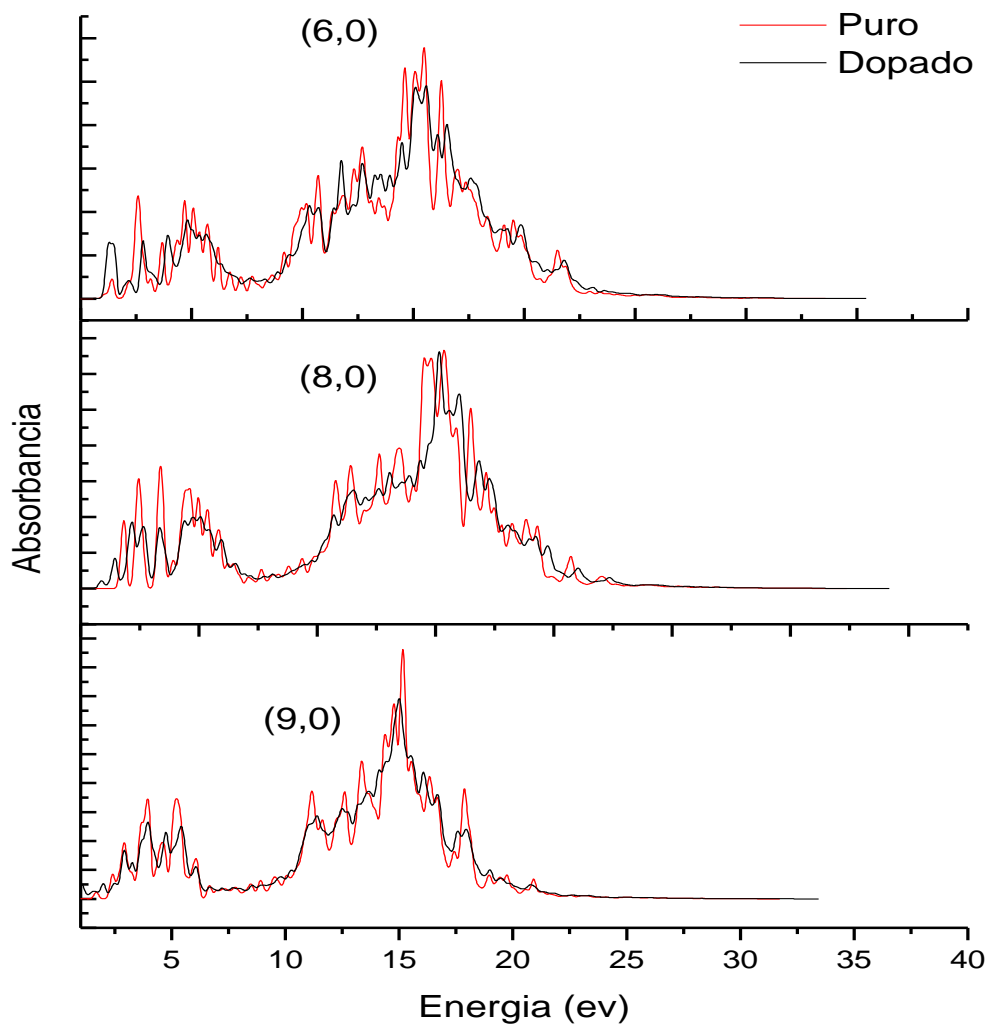


Quiralidad	Región de Reflectividad		Reflectividad(%) pico máximo	
	No dopado	Dopado	No dopado	Dopado
( 6, 0 )	UV Cercano	IUV Cercano	21	23
( 8 ,0 )	UV Cercano	UV Cercano	24	14
( 9, 0 )	UV Cercano	UV Cercano	34	24

**Tabla 5.2.** Comportamiento de la reflectividad en los nanotubos dopados y no dopado con nitrógeno.

### 5.2.3. Coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción indica la fracción de la energía perdida por la onda cuando pasa a través del material. En la figura 5.11 se muestran las graficas de absorción de todas las estructuras dopadas y no dopadas.



**Figura 5.11.** Respuesta de absorción de los nanotubos dopados y no dopados.

En el caso de absorción de puede observar un ligero cambio menor en la intensidad del pico en la estructura con quiralidad (9,0), aunque según los cálculos la absorción es mayor en esta estructura. La estructura con menor absorción es la quiralidad (6,0), sea dopada o no dopada.

Quiralidad	Absorción	
	No dopado	Dopado
( 6, 0 )	UV extremo	UV extremo
( 8 ,0 )	UV extremo	UV extremo
( 9, 0 )	UV extremo	UV extremo

**Tabla 5.3** Comportamiento de absorción de los nanotubos dopados y no dopados.

Por ultimo, en la siguiente tabla se presenta el valor de las energías totales de las estructuras:

<b>Energías totales.</b>		
Quiralidad	No dopado	Dopado
(6,0)	-3737.65	-3854.65
(8,0)	-4690.24	-5105.63
(9,0)	-5615.55	-5703.89

**Tabla 5.4** Comportamiento de absorción de los nanotubos dopados y no dopados.

La energía total resultante se hace más negativa cuando aumenta la cantidad de átomos de los nanotubos. La introducción de átomos de nitrógeno en las estructuras simuladas de pared simple modifica esencialmente las propiedades electrónicas mostrando nanotubos con características únicamente metálicas

### 5.3 Conclusiones

1. Se doparon los nanotubos de carbono con nitrógeno y se observaron que las estructuras de bandas para todas las quiralidades tienen comportamiento metálico.

2. En el caso de la densidad de estados (DOS), se observa el mismo comportamiento que en estructura de bandas, es decir que al doparse con nitrógeno los nanotubos se hicieron metálicos.
3. Se analizaron las gráficas de las funciones dieléctricas, para encontrar las propiedades ópticas de los nanotubos como reflectividad y absorción.
4. Los resultados de la reflectividad y absorción, muestran un comportamiento de menor intensidad en los picos de reflectividad y absorción cuando son dopados. Aunque la intensidad varia según la quiralidad. Siendo de mayor a mayor diámetro interno.
5. La energía total resultante se hace más negativa cuando aumenta la cantidad de átomos de los nanotubos.

## Referencias

1. Veloso M, Souza A.G., et. al. *ab initio* study covalently functionalized carbon nanotubes . Chemical physics letter, 430 (2006) 71-74.
2. Debnarayan Jana, Chakraborti A. Chun Wei C. A first principles calculations of the optical properties of C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Single wall nanotubes, *Nanotechnology* 20 (2009) (12pp)
3. De Souza Leonardo A ;. Da Silva Jr Antônio M,; et.al .*Theoretical study of structure and non-linear optical properties of Zn(II) porphyrin adsorbed on carbon nanotubes*; Journal of Molecular Structure: THEOCHEM; Volume 959, Issues 1–3, 15 (2010), Pages 92–100.
4. Jana Debnarayan, Chakraborti Anirban, Chyong Chen Li. et. al .*First principles calculations of the optical properties of C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> single walled nanotubes Diamond and Related Materials, Volume 18, Issues 5–8, May–August 2009, Pages 1002-1005.*
5. SS Yu,QB Wen, WT Zheng and Q Jiang; *Effects of doping nitrogen atoms on the structure and electronic properties of zigzag single-walled nanotubes through first principles calculations.* Nanotechnology 18 (2007) 165702 (7pp).
6. Chen L-C et al; *Controlling steps during early stage of the aligned growth of carbon nanotubes using microwave plasma enhanced chemical vapor deposition .* Advance Funct. Mater 12 687-92.
7. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert et al., “First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2717–2744, 2002
8. Stewart J. Clark, I, Matthew D. Segall, et. al; *First principles methods using CASTEP* ; Zeitschrift für Kristallographie, 220 . pp. 567-570.
9. Bosenick, M. T, Dove, et. al. *Methods for the study of energies of caption distributions: applications location-ordering phase transitions and solid solutions* ;Mineralogical Magazine, April 2001, Vol. 65(2), pp. 193–219.
10. M D Segall, Philip J D Lindan; et. al; *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code* J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717–2744.
11. Guo G Y, Chu C- Linear and nonlinear optical properties of carbon nanotubes from first- principles calculations. 2001.

# Capítulo VI

## Conclusiones generales

En este trabajo de tesis, se analizaron por microscopia SEM todas las muestras obtenidas por el método de spray pyrolysis con el objetivo de obtener nanotubos de pocas paredes. Donde se clasificaron las muestras según el tipo de alcohol y el número de átomos de carbono que contienen, a su vez se obtuvieron los diámetros promedios exteriores y longitudes para seleccionar cuales muestras presentaban los diámetros menores para caracterizarlos por TEM.

En microscopia TEM, se confirmó la presencia de nanotubos de pocas paredes, principalmente en muestras de propanol, butanol y ciclohexanol a temperaturas de 800 °C y 850 °C. Después se analizaron los espectros RAMAN de las muestras seleccionadas, donde se apreciaron picos en las regiones de bajas frecuencias confirmando que las muestras contienen nanotubos de paredes simples de diámetro pequeños. Además, se analizaron la calidad de los nanotubos de carbono obtenidos, esto a partir de la intensidad de las bandas en los espectros RAMAN que indican los defectos estructurales, la muestra con mejor calidad fue la de ciclohexanol a 850 °C. Observando las curvas de los picos de cada una de las muestras en la región de altas energías, se puede deducir que los nanotubos tienen carácter semiconductor, verificando con la grafica dada por Kataura.

Como complemento, se lograron simular nanotubos de carbono con nitrógeno cantidades pequeñas y se observaron que las estructuras de bandas para todas las quiralidades tienen comportamiento metálico. En el caso de la densidad de estados (DOS), se observó el mismo comportamiento que en estructura de bandas, es decir que al doparse con nitrógeno los nanotubos se hicieron metálicos, confirmando que el electrón libre del nitrógeno produce este comportamiento, no importando la cantidad de dopaje. En el análisis óptico, se obtuvieron primero las gráficas de las funciones dieléctricas para encontrar las propiedades ópticas de reflectividad y absorción. Los resultados de la reflectividad y absorción, muestran un comportamiento de menor intensidad en los picos de reflectividad y absorción cuando son dopados. Aunque se la intensidad varia según la quiralidad

## Publicaciones

Las publicaciones generadas de esta tesis son:

1. Elsa G. Ordoñez Casanova, Manuel Román Aguirre, Alfredo Aguilar Elguezabal and Francisco Espinosa Magaña. Synthesis of Carbon Nanotubes of Few Walls Using Aliphatic Alcohols as a Carbon Source. *Materials* 2013. Vol.6. No.6. pp2534-2542 (2013).
2. Elsa G. Ordoñez Casanova, Manuel Román Aguirre, Alfredo Aguilar Elguezabal and Francisco Espinosa Magaña. Characterization of few walled carbon nanotubes using alcohols aliphatic as carbon source. Diot: 10.1017/s14319276136110009. *Microanalysis and microscopy* 2013.

Article

## Synthesis of Carbon Nanotubes of Few Walls Using Aliphatic Alcohols as a Carbon Source

Elsa G. Ordoñez-Casanova, Manuel Román-Aguirre, Alfredo Aguilar-Elguezabal and Francisco Espinosa-Magaña \*

Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31109 Chihuahua, Chih., Mexico; E-Mails: gabriela.ordonez@cimav.edu.mx (E.G.O.-C.); manuel.roman@cimav.edu.mx (M.R.-A.); alfredo.aguilar@cimav.edu.mx (A.A.-E.)

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: francisco.espinosa@cimav.edu.mx; Tel.: +52-614-4391128; Fax: +52-614-4394884.

Received: 19 April 2013; in revised form: 4 June 2013 / Accepted: 9 June 2013 /

Published: 20 June 2013

---

**Abstract:** Carbon nanotubes with single and few walls are highly appreciated for their technological applications, regardless of the limited availability due to their high production cost. In this paper we present an alternative process that can lead to lowering the manufacturing cost of CNTs of only few walls by means of the use of the spray pyrolysis technique. For this purpose, ferrocene is utilized as a catalyst and aliphatic alcohols (methanol, ethanol, propanol or butanol) as the carbon source. The characterization of CNTs was performed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The study of the synthesized carbon nanotubes (CNTs) show important differences in the number of layers that constitute the nanotubes, the diameter length, the quantity and the quality as a function of the number of carbons employed in the alcohol. The main interest of this study is to give the basis of an efficient synthesis process to produce CNTs of few walls for applications where small diameter is required.

**Keywords:** carbon nanotubes (CNT); aliphatic alcohols; spray pyrolysis

---



## 1. Introduction

Compared to multi wall carbon nanotubes (MWCNT), production of single and few walls nanotubes is still a challenge and, as a consequence, the price of this type of material is around 20 times higher than the multiwall counterpart. This significant difference in the production cost is in part due to the high energy consumption for the available production methods such as HiPco, Thermal Plasma Synthesis, Arc Discharge Process, etc. [1–3] and the low production rate of these processes. For material reinforcement, sensor developments, and other applications, CNTs of small diameter and high surface science are required, however SWCNTs could be substituted by CNTs of similar morphology, with few walls, with the advantage of a significant lower price.

Previous MWCNT synthesis research [4,5] showed that under the presence of heterogeneous atoms, different from carbon and hydrogen, the morphological characteristics of produced CNTs differ greatly from the ones obtained from sources like benzene, toluene or xylene. Thus, we study the use of aliphatic alcohols as the carbon source despite the presence of oxygen on the precursor molecule, which could suggest that under temperature of synthesis, some oxidation is possible during the synthesis, with the consequent formation of CO, CO<sub>2</sub>, iron oxides and/or structural deformities and so, lower yield.

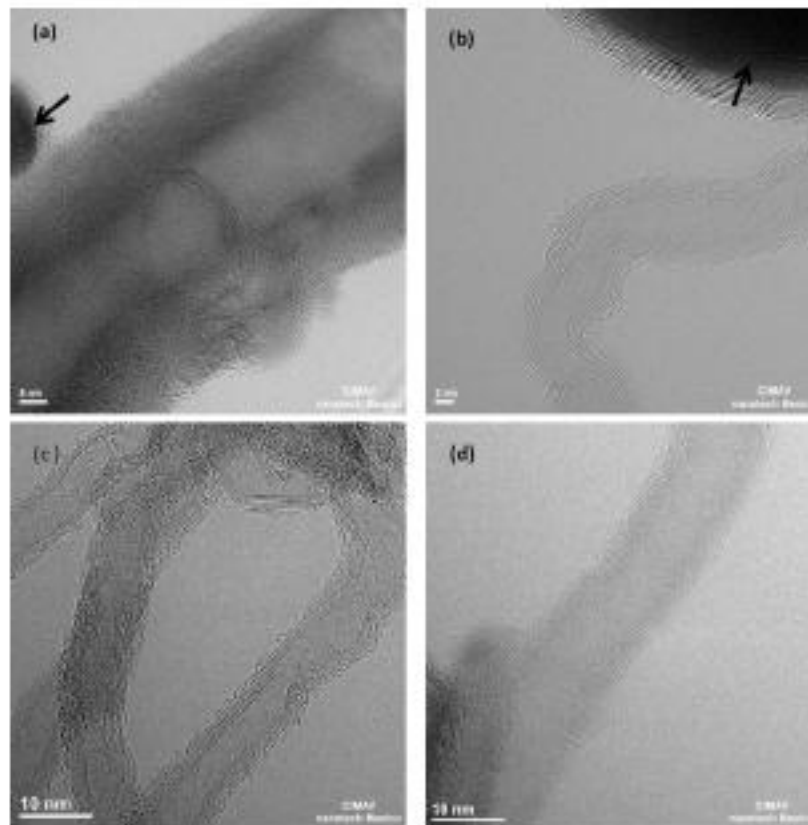
Some reports have mentioned the use of alcohols as carbon source for the CNTs and have completed a systematic study of the product regarding the effect of the alcohol carbon length, catalysts used and/or changes with the CVD method [6]. In a recent work by Bystrzejewski *et al.*, they mention the use of alcohols ranging from methanol to decanol, where they obtained single walled nanotubes (SWNT) from alcohols of one to six carbon atoms and multiwall nanotubes (MWNT) with longer chain alcohols, stating that carbon chains in alcohol molecules influence the crystallinity of the product [6]. Nevertheless, the reported synthesis implies a low rate production method, since it takes around three hours to produce quantities between 200 and 400 mg of product. Moreover, other investigations showed that the addition of different types of precursors as nitrogen into the aliphatic alcohol played an important role in modifying both the CNT growth and morphology [7,8].

Other studies mention the importance of using different catalysts like Fe–Co [9,10], Fe–Ni [11,12] or Fe–Mo [13], as a way to influence the growth on zeolite (MgO) supported CNTs [14,15]. However, in all these articles, at least two steps are required: the formation of catalyst nanoparticles over substrate particles, followed by the CNTs synthesis under a carbon source flow with the consequent manufacturing delay.

Recent studies on synthesis by nebulized spray pyrolysis report negative effects on the CNTs production yield when the carbon source (toluene or benzene) is mixed with alcohols [16,17], probably acquainted to the formation of radicals during the nebulization step. Additional results claim that the influence over the growth characteristics of CNTs using aliphatic alcohols depends of the OH radicals [17–19].

The alternative spray pyrolysis method used in this work consists in the introduction of the precursor into a stainless steel pre-heater maintained at constant temperature (Figure 1) with the purpose of changing the liquid precursors to their vapor phases before entering the reaction chamber where the CNTs are grown up. Using this technique we anticipate the establishment of a new base that allows producing small diameter CNTs close to the reported SWCNTs with the advantage of low cost and simple process.

**Figure 3.** TEM images of carbon nanotubes obtained from: (a) Methanol; (b) Ethanol; (c) Propanol and (d) Butanol. Arrows indicate iron nanoparticles and carbon encapsulated structures.



In order to discuss the quality of the product, we performed Thermogravimetric Analysis (TGA) and Raman spectroscopy. Figure 4 shows the TGA profile of the propanol-based sample. The TGA reveals that the mass loss occurs in three steps. At  $T < 200$  °C, there is a mass loss of about 5% that can be attributed to the evaporation of heavy organic material introduced at the end of the synthesis process, just before the rapid cooling of the tube. In the range 200–400 °C we have a mass loss from the evaporation of amorphous carbon. Based on these results, we calculate about 10% organic impurities in the sample. The residual mass, attributed to ferric oxide has been estimated at 27% and coming from metallic iron (19%) in the nanotubes, oxidized during the analysis. Accordingly, the CNTs evaporated in the temperature range 200–400 °C represents 71% of mass contents in the sample. This means that the ratios of amorphous carbon/CNTs and iron/CNTs are 0.07 and 0.27, respectively.

### 3. Experimental

A liquid solution of ferrocene and alcohol were mixed with argon gas in a preheated stainless steel cylinder that converts this mix into vapor. Temperature of 180 °C in the preheater was found optimal for the aliphatic alcohols to reach its vapor phase [28–31]. Afterwards, this vapor is injected through a silicon hose into a quartz substrate tube placed inside a horizontal furnace set at a temperature of 750 °C where the CNTs grow up. Ferrocene/alcohol concentration used in the synthesis was set to 0.12 g/25 mL, inner and outer work tube diameters were 9 and 11 mm, respectively and the length of the furnace is 350 mm.

The alcohol/ferrocene solution was injected into the preheated stainless steel cylinder at a rate of 1 mL/min during 20 min, with the help of a dispenser. The vapor obtained was carried to the reactor by dry argon flow at 0.32 L/min. After the solution is dispensed, the reactor is turned off and let it to cool below a temperature of 400 °C. The whole procedure takes about 25 min to complete.

Various syntheses were performed at different temperatures, ranging from 700 to 900 °C in 50 °C steps. We observed that at 700 °C the sample showed almost no carbon nanotubes inside the quartz tube, and from 850 to 900 °C we found the presence of graphite. Experiments show that the best nanotubes quality and quantity are obtained for temperatures in the range 750–800 °C.

The mass of ferrocene in the synthesis process was optimized, by using several amounts, 0.20, 0.25 and 0.30 g of ferrocene. The sample obtained with 0.25 g showed a smaller amount of iron impurities than the sample with 0.30 g and a larger amount of nanotubes production than the sample with 0.20 g.

Morphology and microstructural characterization of the CNTs were performed by scanning electron microscopy (SEM) in a JSM-7401F instrument operated at 3–5 kV and by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) in a JEOL JEM-2100FS with beam Cs-corrector, operated at 200 kV, with a spatial resolution close to 0.13 nm.

The quality of the products was determined by thermogravimetry analysis (TGA), using a TA Instruments Q600 thermal analyzer at a heating rate of 3 °C/min in air and Raman spectra were acquired with a LabRam Horiba HR system, using a 632.8 nm He-Ne laser at 14.2 mW, equipped with a column of CCD detectors cooled at –75 °C. The resolution obtained is about 1 cm<sup>-1</sup>.

### 4. Conclusions

A spray pyrolysis technique to produce MWNTs of only few walls, through the use of aliphatic alcohols was presented. In particular we report the successful production of CNTs using this method with methanol, ethanol, propanol and butanol. Furthermore, we demonstrate that the number of carbons on the alcohol employed has a strong influence in the number of walls of the synthesized CNTs and the CNTs/amorphous carbon ratio, as can be inferred from the structural analysis carried out by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

### Acknowledgments

The technical support of Carlos Ornelas, Oscar Solís and Pedro Pizá is greatly appreciated. One of the authors (E.G. Ordóñez-Casanova) gratefully acknowledges the support by grants from CONACYT, Mexico.

