



## Trabajo Fin de Máster

# **Mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono alineados verticalmente por deposición química en fase vapor**

**Ingeniería Química y Tecnología del  
Medioambiente**

**Autor:** Adrián Ramírez Galilea

**Director:** Antonio Monzón Bescós

Centro Politécnico Superior

Universidad de Zaragoza

Curso 2012 / 2013

Septiembre 2013

## **Agradecimientos**

El presente proyecto es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, opinando, corrigiendo, dando ánimo, y acompañando en los buenos y malos momentos.

En primer lugar quisiera agradecer a Dr. Antonio Monzón y la Dra. Reyes Mallada la oportunidad que me han brindado para realizar este proyecto y aprender de ellos, y al Instituto de Nanociencia de Aragón el permitirme realizarlo en sus instalaciones.

También agradecer la colaboración de la Universidad de Twente, en especial la del Dr. Roald Tiggelaar del grupo de "Mesoscale Chemical Systems, MSC". Asimismo, agradecer al Dr. Carlos Royo y la Dra. Nieves Latorre de la Escuela Politécnica Superior de Huesca su apoyo en las etapas finales, y más importantes, del proyecto.

Finalmente, gracias a todos aquellos profesores y alumnos de la universidad que de una u otra forma me han ayudado a realizar este trabajo y, aunque no les mencione de forma explícita, no les puedo negar un sincero agradecimiento.

Sin todos ellos, esto nunca habría sido posible.

Gracias a todos.



## **Mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono alineados verticalmente por deposición química en fase vapor**

### **Resumen**

El presente “Trabajo Fin de Máster” surge de una colaboración entre la Universidad de Zaragoza y la Universidad de Twente y se enmarca dentro del ámbito de la nanotecnología, concretamente dentro del campo de la síntesis de los nanotubos de carbono alineados verticalmente (VACNTs) por deposición química en fase vapor (CVD). El crecimiento de VACNTs sobre sustratos planos por CVD se ha convertido en una opción atractiva para la fabricación de múltiples dispositivos electrónicos debido a las excelentes propiedades que presentan los VACNTs, sin embargo, todavía no se conoce con detalle el efecto de las diversas variables de operación en el crecimiento alineado de los nanotubos de carbono.

El objetivo principal de este estudio es establecer la correlación entre los diversos parámetros de operación y la dinámica de crecimiento por CVD de los VACNTs sobre sustratos planos. Para ello se ha investigado el efecto de las principales variables de operación: fuente de carbono (propileno, etileno y acetileno), composición del gas, temperaturas de reacción y de activación, contenido de metal, y distribución de las nanopartículas metálicas sobre el sustrato plano.

A partir de los resultados obtenidos, caracterizados mediante técnicas de microscopía electrónica (SEM y TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), y microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), se ha propuesto un mecanismo de crecimiento que tiene en cuenta todas las variables estudiadas.

En definitiva, en este trabajo fin de máster se ha estudiado el efecto de las principales variables de operación en el crecimiento de VACNTs, obteniendo en última instancia una serie de resultados que permiten optimizar las condiciones experimentales para lograr el crecimiento de VACNTs.



## **ÍNDICE**

<b>1.- Introducción y objetivos.....</b>	<b>7</b>
1.1.- Objetivos.	
1.2.- Nanotubos de carbono alineados verticalmente (VACTNs).	
1.3.- Crecimiento por deposición química en fase vapor (CVD).	
1.4.- Estado del arte.	
<b>2.- Procedimiento experimental .....</b>	<b>13</b>
<b>3.- Resultados.....</b>	<b>17</b>
3.1.- Crecimiento con Propileno.	
3.2.- Crecimiento con Etileno.	
3.3.- Crecimiento Acetileno.	
3.4.- Estudio de la distribución de las partículas de catalizador.	
<b>4.- Mecanismo de crecimiento.....</b>	<b>36</b>
<b>5.- Conclusiones.....</b>	<b>42</b>
<b>6.- Bibliografía.....</b>	<b>44</b>
<b>7.- Índice de tablas y figuras.....</b>	<b>46</b>
<b>8.- Anexos.....</b>	<b>48</b>



## **1.- Introducción**

### **1.1.- Objetivos.**

Los estudios realizados tras el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNTs) pusieron de manifiesto el potencial de este material por sus propiedades mecánicas [1], eléctricas [2] y químicas [3], así como sus aplicaciones como almacenadores de gases [4], materiales con propiedades térmicas [5] y soportes catalíticos [6]. Dentro de todas las múltiples configuraciones de los CNTs, el crecimiento de los nanotubos de carbono alineados verticalmente (VACNTs) sobre sustratos planos por deposición química en fase vapor (CVD) ha despertado gran interés para la fabricación de múltiples dispositivos electrónicos, aunque las dificultades de su síntesis han disminuido las aplicaciones reales de estos dispositivos.

En este sentido, numerosas investigaciones se han realizado para intentar explicar el crecimiento de los VACNTs. Maruyama et al. [7], utilizando etanol en catalizadores planos de Co-Mo, han determinado algunas condiciones experimentales específicas para la formación de VACNTs. Hata et al. [8,9], descomponiendo etileno en Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado sobre obleas de Si, han explorado el efecto del caudal, la composición de la alimentación, y la presencia de trazas de agua en el crecimiento de VACNTs. Asimismo, Resasco et al. [10] y Rizzo et al. [11] han investigado el efecto de la distribución de las partículas metálicas que actúan como semillas durante el crecimiento de VACNTs.

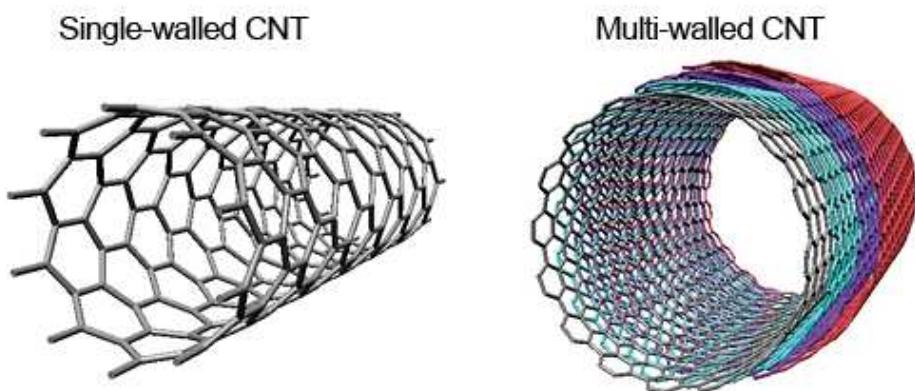
Luego, parece claro que una adecuada combinación de todos estos factores determina el éxito en el crecimiento de VACNTs. Sin embargo, todavía no se ha determinado el efecto combinado de todos ellos, lo cual puede resultar clave en el mecanismo de crecimiento.

De esta forma, este estudio, nacido de una colaboración entre la Universidad de Zaragoza y la Universidad de Twente, tiene el objetivo de correlacionar la interacción entre estos factores durante el crecimiento por CVD de VACNTs sobre sustratos planos. En esta línea, se va a proponer un mecanismo de crecimiento que tenga en cuenta las principales variables de operación, para finalmente obtener una serie de pautas a seguir para lograr el crecimiento de VACNTs.

Así, para lograr los objetivos marcados, se ha investigado el efecto de las siguientes variables de operación: fuente de carbono (propileno, etileno y acetileno), composición del gas, temperaturas de reacción y de activación, cantidad de metal, y distribución de las nanopartículas metálicas.

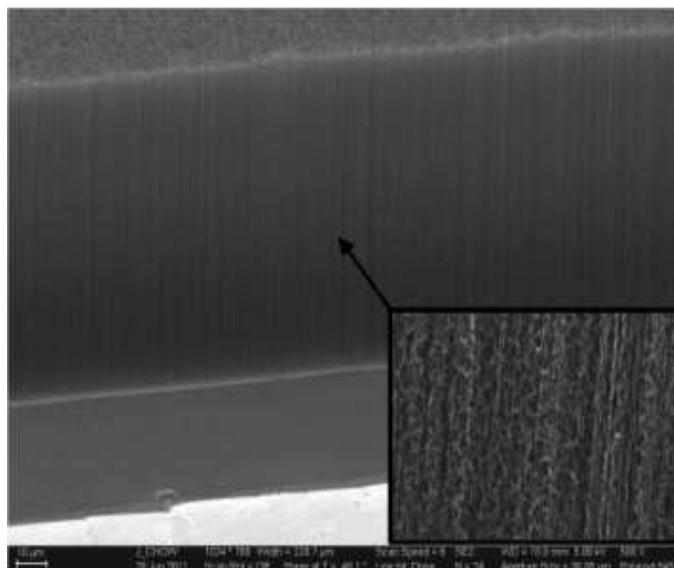
## 1.2.- Nanotubos de carbono alineados verticalmente.

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Existen dos tipos de nanotubos de carbono (figura 1.1). Por un lado están los denominados nanotubos de pared múltiple (en inglés MWCNTs), descubiertos por Iijima en 1991 [12], y por otro lado están los nanotubos de pared única (en inglés SWCNTs), observados también por Iijima [13] mediante microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (HRTEM) en 1993.



**Figura 1.1.** Tipos de nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono alineados verticalmente (figura 1.2) son cilindros de carbono (bien monocapa o multicapa) que se alinean perpendicularmente a un sustrato.



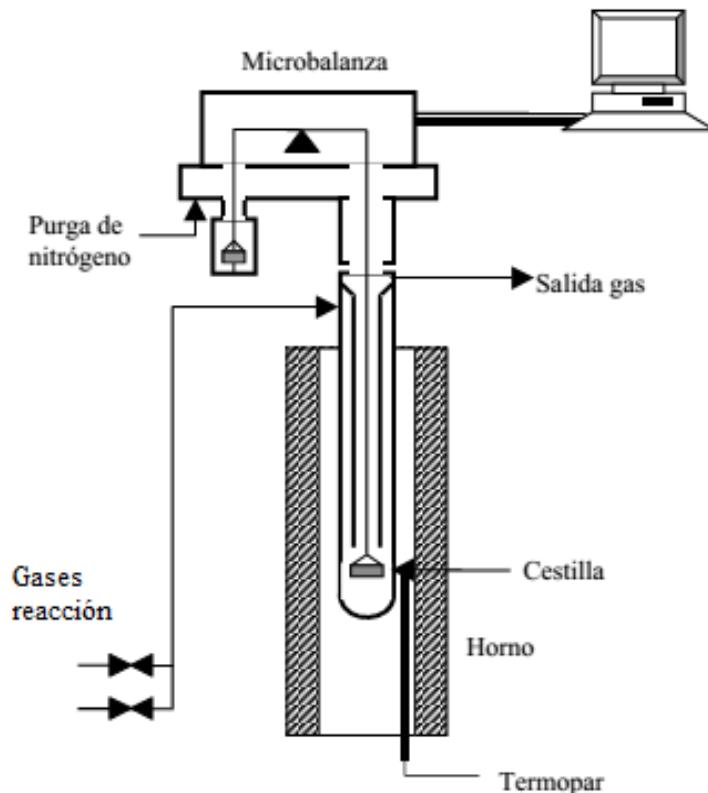
**Figura 1.2.** Matriz de nanotubos de carbono alineados verticalmente.

Las matrices de VACTNs crecen típicamente en un catalizador que está fijado a un sustrato, generalmente una oblea de Si, que produce nanotubos con paredes laterales libres de catalizadores. Durante el crecimiento las paredes de los nanotubos de carbono interactúan con sus vecinos a través de fuerzas de Van der Waals [14], formando un paquete rígido que crece en dirección vertical. Luego, un menor diámetro de los CNTs implica un mayor número de interacciones, favoreciendo el crecimiento alineado.

### 1.3.- Crecimiento por CVD

De forma general, se pueden clasificar en dos categorías los métodos de síntesis de los nanotubos de carbono, dependiendo de si se están ejecutando a alta (2000 - 3000 °C) o a media temperatura (600 - 1000 °C). Las rutas de alta temperatura, como el método de arco eléctrico, están basadas en la vaporización del grafito, mientras que las rutas de temperatura media se basan en procesos de deposición química en fase vapor (CVD).

La ventaja de la CVD (figura 1.3) es que, a diferencia de otros métodos, es más fácilmente escalable y su consumo energético es menor, puesto que se trabaja a una temperatura mucho más baja.



**Figura 1.3.** Esquema de un sistema de CVD.

En la CVD los CNTs crecen sobre un catalizador metálico, estando los diámetros de los CNTs formados relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Para iniciar el crecimiento de los CNTs se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso tal como amoniaco, nitrógeno o hidrógeno, y otro gas que se usa como fuente de carbono. El gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las partículas catalíticas y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos.

### 1.3.- Estado del arte

Desde el primer crecimiento de CNTs realizado por CVD [15], numerosos trabajos teóricos y empíricos se han llevado a cabo para proponer diferentes mecanismos de crecimiento. Hay una serie de principios básicos asumidos tras muchos trabajos publicados, que pueden enumerarse de la siguiente manera:

1. Es necesario la presencia de nanopartículas catalíticas activas y con accesibilidad suficiente para ponerse en contacto con la fuente de carbono, algo esencial para la eficiente formación de los nanotubos de carbono. Los metales más efectivos para el crecimiento de nanotubos de carbono por CVD son hierro [16], níquel y cobalto [17].
2. Idealmente, una vez que el nanotubo de carbono comienza a crecer, el diámetro queda fijado y no cambia mientras el crecimiento continúa.
3. Al finalizar el crecimiento, la partícula catalítica queda como semilla, y el nanotubo de carbono que ha crecido desde ella presenta un tamaño similar en lo que respecta al diámetro [18].
4. Una partícula lleva a crecer a un único nanotubo de carbono durante el proceso de crecimiento.

En lo referente al crecimiento de VACNTs sobre sustratos planos por CVD, los distintos estudios realizados marcan una serie de pautas comunes a todos los trabajos de investigación [19, 20].

1. El metal que actúa como catalizador suele ser hierro o bien una mezcla de cobalto-molibdeno.
2. De forma general, se incluye una capa de aluminio u óxido de aluminio para evitar la difusión del metal a la capa de silicio durante el calentamiento.

3. En función de este metal, la fuente de carbono preferentemente empleada es acetileno (Fe) o etanol (Co-Mo). Esta fuente se encuentra diluida en hidrógeno, manteniendo generalmente una relación hidrocarburo/hidrógeno 1:5 .
4. El espesor de dicha capa de metal influye en gran medida en la verticalidad de los nanotubos, por lo que, a priori, espesores pequeños de la capa metálica son recomendables.

Todas estas conclusiones nos indican una línea de trabajo a la hora de empezar el proceso de investigación. De esta forma, se ha elegido trabajar con una relación fija hidrocarburo/hidrógeno 1:5 y emplear hierro como catalizador para el crecimiento de los CNTs. Más concretamente, el catalizador está formado por una película de 0.5 ó 1 nm de espesor de hierro sobre una capa de 17 nm de aluminio, ambos depositados sobre una oblea de silicio. La imagen 1.4 muestra un esquema del catalizador plano empleado.



**Figura 1.4.** Catalizadores planos empleados para el crecimiento por CVD.



## **2.- Procedimiento experimental**

Para el crecimiento por CVD de los VACNTs se utiliza un sustrato plano de silicio, sobre el que se deposita una capa catalítica de Fe. Se han preparado películas de hierro de 0,5 y 1 nm de espesor, mediante evaporación por haz de electrones, sobre obleas de silicio de 1 cm x 1 cm con una capa intermedia de aluminio de 17 nm. Esta capa de aluminio tiene el objetivo de evitar la difusión del hierro al silicio durante la etapa de calentamiento. Los catalizadores fueron preparados por el grupo de "Mesoscale Chemical Systems, MSC" de la Universidad de Twente.

Un reactor de cuarzo se usó para el crecimiento por CVD de los nanotubos de carbono, colocando la muestra perpendicular a la dirección del gas. Se ha utilizado como fuente de carbono propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), y acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) a diferentes temperaturas de reacción. La secuencia de crecimiento empleada para todos los ensayos se divide en tres pasos:

1. La muestra se calienta a la temperatura de reacción en un flujo de hidrógeno/nitrógeno 1:1 (200:200 mL/min), utilizando rampas de calentamiento de 10 °C/min, 30 °C/min y 50 °C/min.
2. A continuación se mantiene este flujo de hidrógeno/nitrógeno durante 10 minutos para reducir la superficie metálica.
3. Finalmente, se alimenta un flujo de hidrocarburo/hidrógeno 1:5 (50:250 mL/min). Este flujo se mantiene durante 60 minutos. Asimismo, para el acetileno también se emplearon tiempos de reacción de 20 minutos.

La ventana de temperaturas a la cual se produce el crecimiento es estrecha y distinta para cada hidrocarburo, dependiendo fuertemente del par metal-fuente de carbono. Para determinar este rango de temperaturas se realizaron una serie de ensayos de crecimiento, variando la temperatura de reacción desde 550 °C hasta 850 °C con incrementos de 50 °C. Estos ensayos se realizaron para cada fuente de carbono, sobre las muestras con 0.5 nm de Fe, y empleando una rampa de calentamiento de 30 °C/min. La tabla 2.1 muestra la ventana de temperaturas de reacción donde se produce un crecimiento de CNTs para cada fuente de carbono.

**Tabla2.1.** Ventana de temperaturas de crecimiento.

<b>Fuente de carbono</b>	<b>Temperatura de crecimiento</b>
Propileno	600-650 °C
Etileno	650-700 °C
Acetileno	750-800 °C

Una vez determinada la ventana de temperatura para cada gas se eligió la temperatura de reacción, siendo 650 °C para el propileno y etileno, y 800 °C para el acetileno. La tabla 2.2 recoge los experimentos realizados, siempre siguiendo la secuencia de crecimiento detallada anteriormente.

**Tabla 2.2.** Resumen de los ensayos realizados para el crecimiento de VACNTs.

Muestra	Metal	Fuente Carbono	Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Tiempo (min)
T1	Fe(0,5nm)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	650	10	60
T2	Fe(1nm)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	650	10	60
T3	Fe(0,5nm)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	650	30	60
T4	Fe(1nm)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	650	30	60
T5	Fe(0,5nm)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	650	50	60
T6	Fe(1nm)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	650	50	60
T7	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	650	10	60
T8	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	650	10	60
T9	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	650	30	60
T10	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	650	30	60
T11	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	650	50	60
T12	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	650	50	60
T13	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	10	60
T14	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	10	60
T15	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	30	60
T16	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	30	60
T17	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	50	60
T18	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	50	60
T19	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	10	20
T20	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	10	20
T21	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	30	20
T22	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	30	20
T23	Fe(0,5nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	50	20
T24	Fe(1nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	800	50	20

Las matrices de nanotubos de carbono resultantes se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El software empleado para medir los diámetros de los CNTs formados es el programa de tratamiento de imágenes ImageJ, que se incluye en el CD adjunto.

Finalmente, además de los experimentos de crecimiento de CNTs, se realizaron una serie de ensayos para determinar las distribución de las partículas de hierro en las obleas de silicio después del tratamiento previo de calentamiento (pasos uno y dos de la secuencia de crecimiento). De esta forma, se realizaron ensayos de calentamiento más reducción a las dos temperaturas de trabajo (650 y 800 °C), para cada una de las tres rampas de calentamiento elegidas (10 °C/min, 30 °C/min y 50 °C/min), y para las dos cargas de Fe (0.5 y 1 nm). La tabla 2.3 recoge un resumen de los experimentos realizados.

**Tabla2.3.** Resumen de experimentos realizados para determinar la distribución del catalizador.

Muestra	Metal	Fuente Carbono	Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)
D1	Fe(0,5nm)	-	-	-
D2	Fe(1nm)	-	-	-
D3	Fe(0,5nm)	-	650	10
D4	Fe(0,5nm)	-	650	30
D5	Fe(0,5nm)	-	650	50
D6	Fe(1nm)	-	650	10
D7	Fe(1nm)	-	650	30
D8	Fe(1nm)	-	650	50
D9	Fe(0,5nm)	-	800	10
D10	Fe(0,5nm)	-	800	30
D11	Fe(0,5nm)	-	800	50
D12	Fe(1nm)	-	800	10
D13	Fe(1nm)	-	800	30
D14	Fe(1nm)	-	800	50

Las distribución del hierro en las obleas de silicio se determinó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), obteniéndose datos de rugosidad de la superficie metálica para cada uno de los ensayos realizados. Los datos de rugosidad se obtuvieron con el software de tratamiento de datos de AFM Gwyddion. En este caso el valor de rugosidad es suministrado por el propio software, pero en realidad se corresponde con la altura media de las nanopartículas de Fe en la oblea de Si. Así, una mayor rugosidad media implicará un mayor tamaño de partícula.

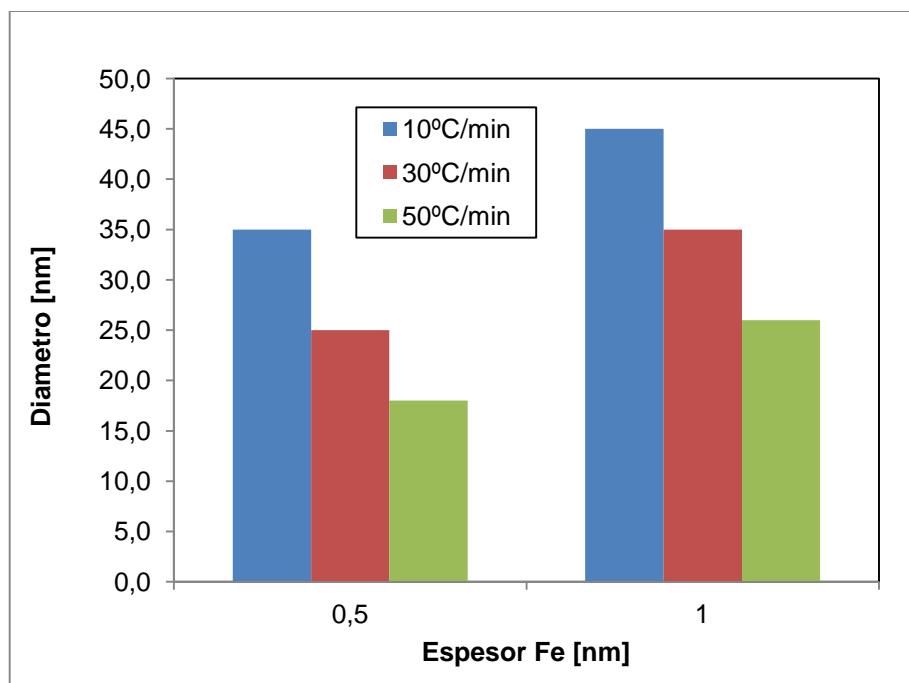
Finalmente, para explicar algunos de los resultados obtenidos se empleó espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), haz de iones focalizados (FIB) y microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX). Las descripciones de todos los equipos empleados se recogen en el anexo I.

### 3.- Resultados

En este apartado se detallarán los resultados obtenidos en los ensayos de crecimiento de VACNTs para cada fuente de carbono (propileno, etileno y acetileno), así como los obtenidos con objeto de determinar el tamaño de las nanopartículas de hierro antes de la etapa de crecimiento. Debido al elevado número de imágenes obtenidas para cada ensayo en este apartado sólo se mostrarán las más relevantes para cada caso, estando el resto de imágenes y archivos en el CD adjunto.

#### 3.1.- Crecimiento con Propileno.

La distribución de los diámetros de los CNTs formados se recoge en la figura 3.1, mientras que la desviación estándar obtenida se recoge en la tabla 3.1. Las imágenes SEM de los CNTs obtenidos empleando propileno, a 650 °C, se muestran en la figura 3. 2.

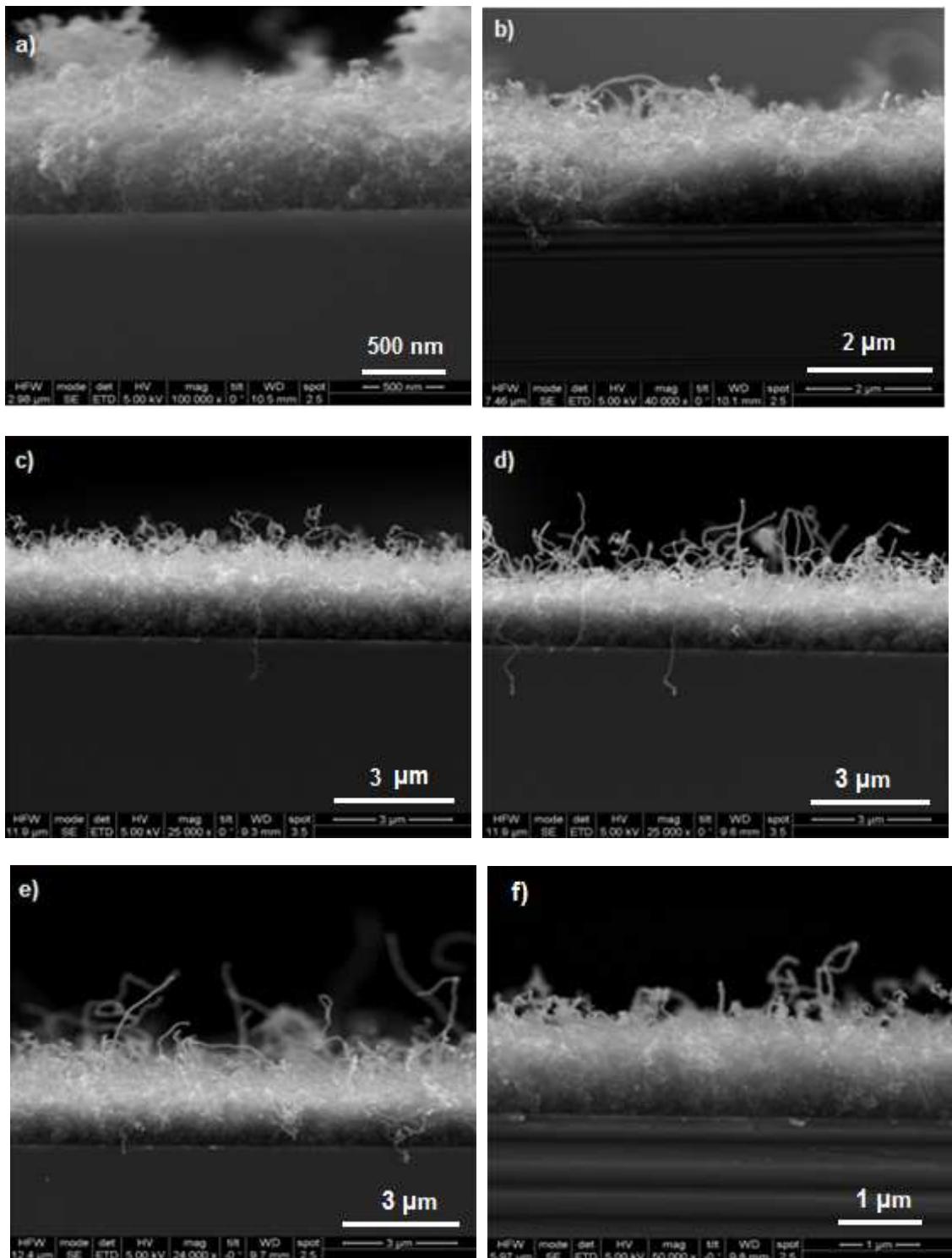


**Figura 3.1.** Distribución diámetros CNTs crecidos con propileno.

**Tabla 3.1.** Desviación estándar de los diámetros CNTs crecidos con propileno.

Espesor Fe [nm]	Rampa [°C/min]		
	10	30	50
0,5	5.3	5.0	4.9
1	6.1	6.9	5.2

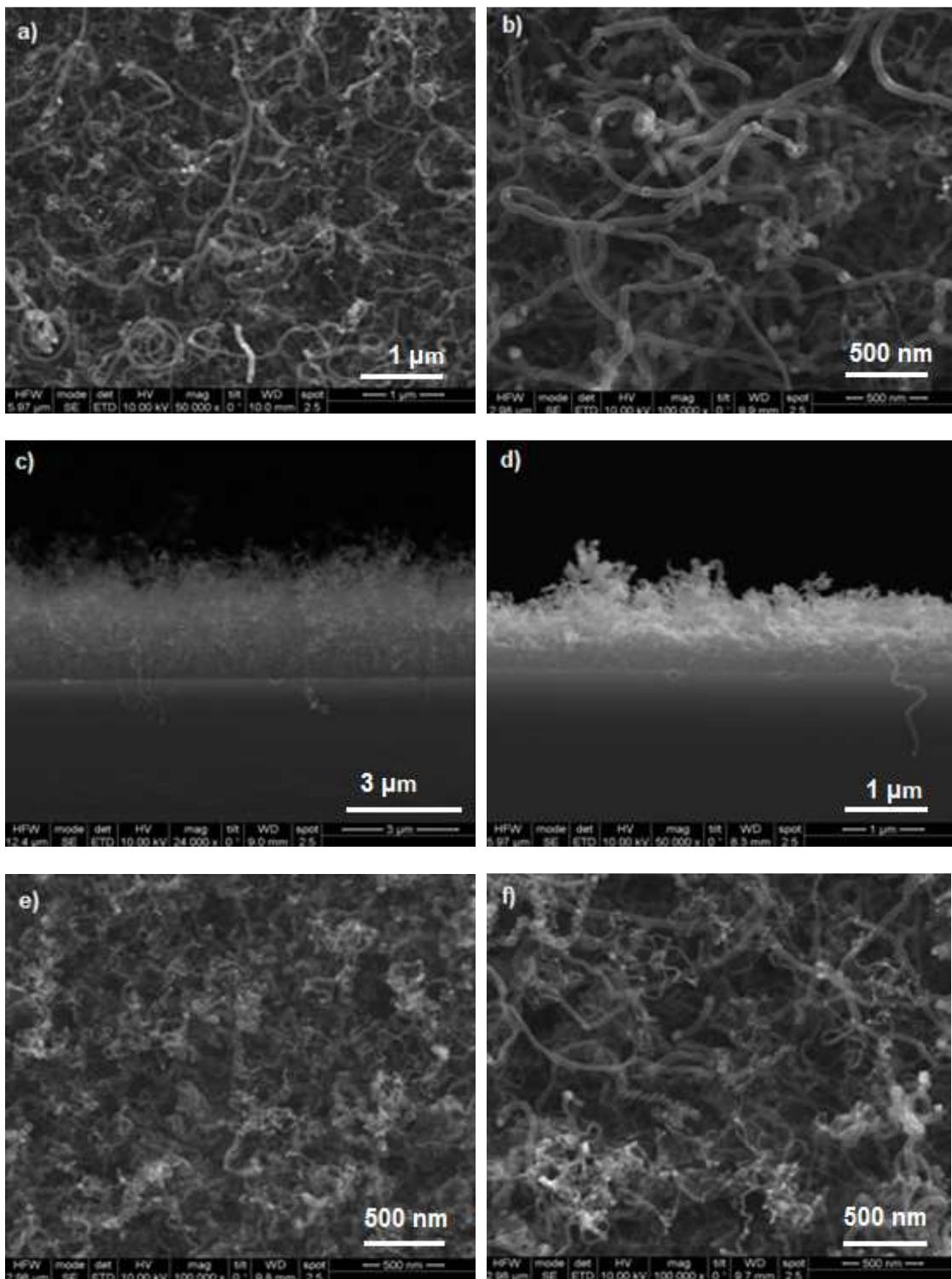
En las imágenes SEM se puede observar que para ninguno de los casos se obtiene un crecimiento alineado. Por otro lado, se observa una relación directa entre el diámetro de los CNTs, la rampa de calentamiento ( $\beta$ ) y la cantidad de Fe que actúa como catalizador. A mayor rampa de calentamiento menor diámetro, y a mayor cantidad de Fe mayor diámetro de los CNTs.



**Figura 3.2.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con propileno: a) 0.5 nm Fe,  $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; b) 1 nm Fe,  $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; c) 0.5 nm Fe,  $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; d) 1 nm Fe,  $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; e) 0.5 nm Fe,  $\beta=50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; f) 1 nm Fe,  $\beta=50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

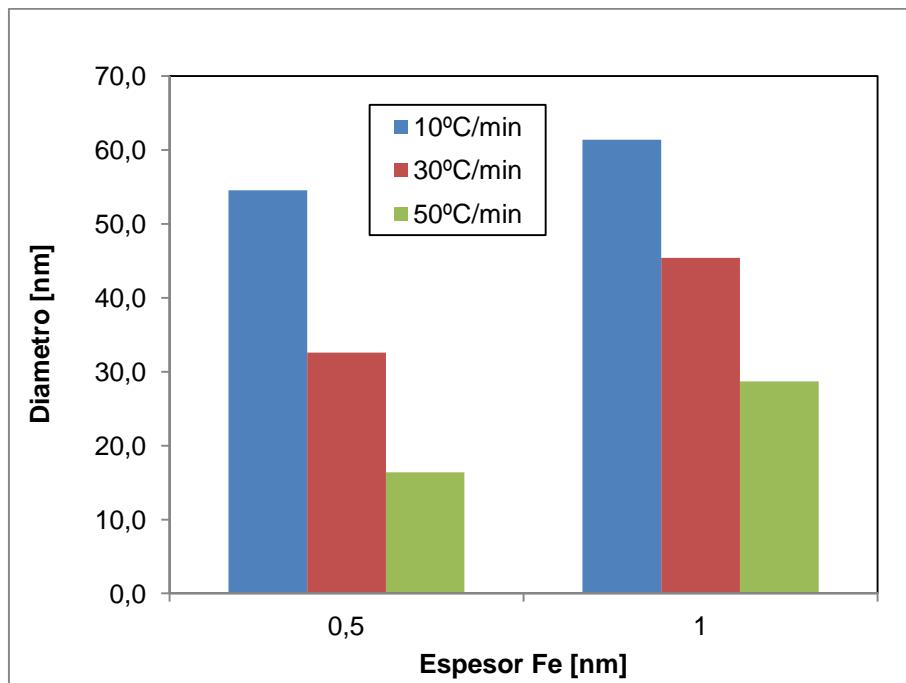
### 3.2.- Crecimiento con Etileno.

Las imágenes SEM de las matrices de nanotubos crecidas empleando etileno, a 650 °C, se muestran en la figura 3.3.



**Figura 3.3.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con etileno: a) 0.5 nm Fe,  $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; b) 1 nm Fe,  $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; c) 0.5 nm Fe,  $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; d) 1 nm Fe,  $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; e) 0.5 nm Fe,  $\beta=50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; f) 1 nm Fe,  $\beta=50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Los distintos diámetros de los CNTs formados empleando etileno se recogen en la figura 3.4, mientras que la desviación estándar obtenida al medir los diámetros se muestra en la tabla 3.2.



**Figura 3.4.** Distribución diámetros CNTs crecidos con etileno.

**Tabla 3.2.** Desviación estándar de los diámetros CNTs crecidos con etileno.

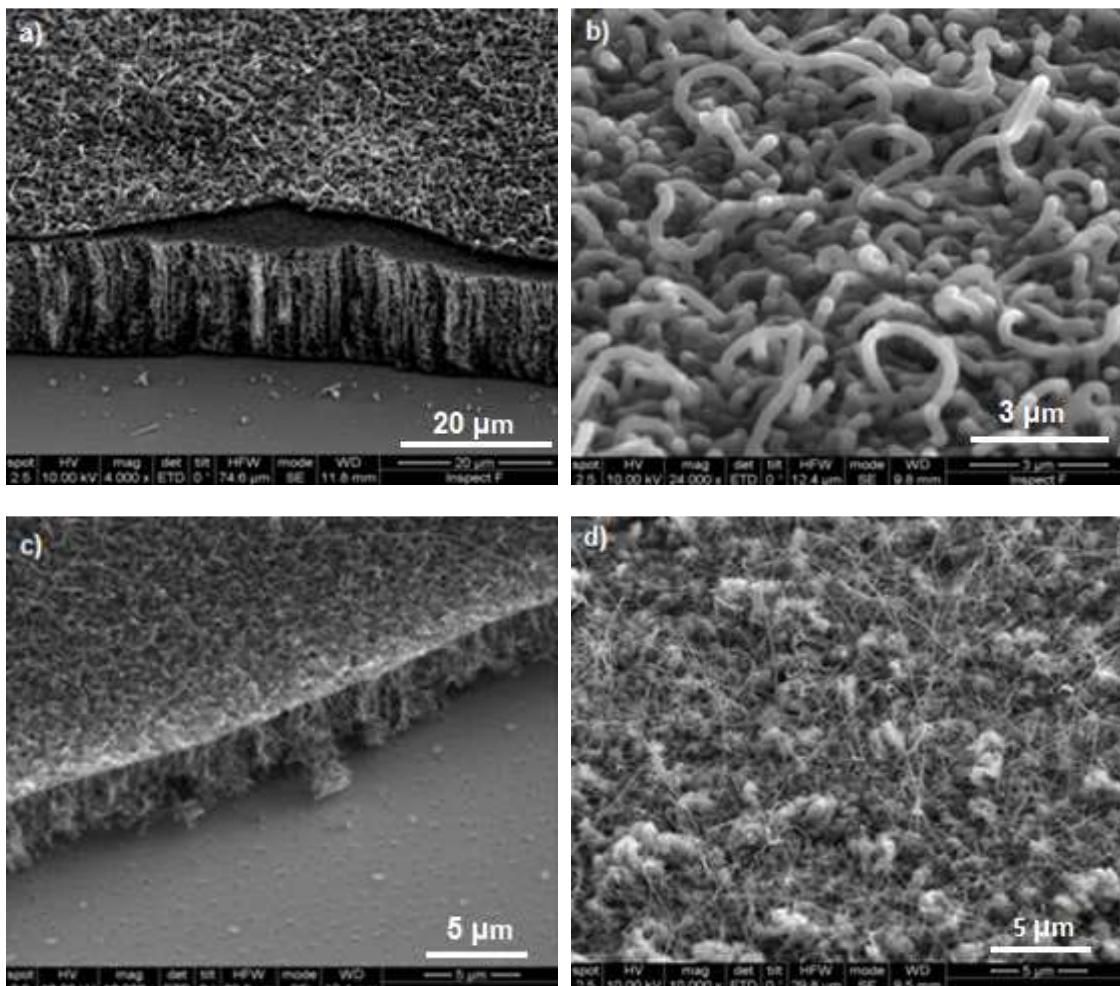
Espesor Fe [nm]	Rampa [°C/min]		
	10	30	50
0,5	3.9	3.4	2.4
1	4.8	5.1	5.7

Como ocurre para el propileno, en las imágenes SEM se puede observar que para ninguno de los casos se obtiene un crecimiento alineado. Igualmente, se observa la misma relación entre el diámetro de los CNTs, la rampa de calentamiento y la cantidad de Fe que actúa como catalizador. Es decir, se sigue cumpliendo que, independientemente de la fuente de carbono, una mayor rampa de calentamiento implica un menor diámetro de los CNTs y una menor cantidad de Fe se traduce en CNTs de menor diámetro.

Esta relación es muy importante ya que, como se ha explicado en el apartado 1.2, cuanto menor es el diámetro de los CNTs más favorecido está el alineamiento. Asimismo, tanto para el etileno como para el propileno se observan valores elevados de la desviación estándar, lo que nos indica que hay un elevado número de estructuras amorfas carbonosas e imperfecciones en las muestras.

### 3.3.- Crecimiento con Acetileno.

Los resultados obtenidos empleando acetileno, a 800 °C y con un tiempo de reacción de 60 minutos, se recogen en la figura 3.5.

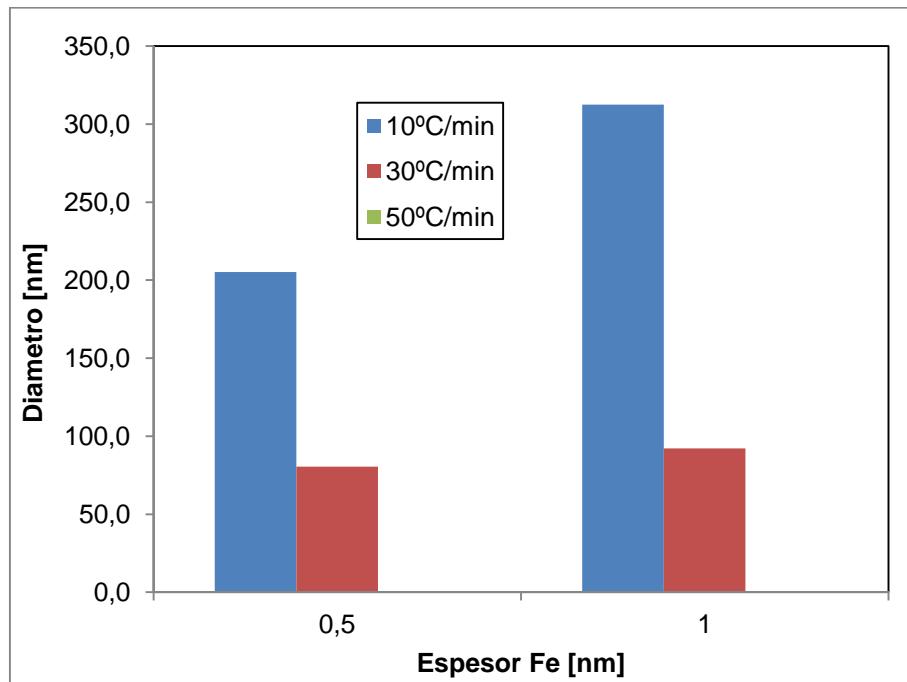


**Figura 3.5.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de 60 minutos: a) 0.5 nm Fe,  $\beta=10$  °C/min; b) 1 nm Fe,  $\beta=10$  °C/min; c) 0.5 nm Fe,  $\beta=30$  °C/min; d) 1 nm Fe,  $\beta=30$  °C/min.

A partir de las imágenes SEM se desprende que los resultados son muy distintos cuando se emplea acetileno como fuente de carbono. Para los ensayos en los soportes con 0.5 nm de Fe se observa un crecimiento vertical de los CNTs, sin llegar a estar alineados del todo. En estos ensayos también se observa la presencia de dos fases de nanotubos de carbono separadas por una capa intermedia.

Hay que destacar que los experimentos en los cuales se emplea una rampa de calentamiento de 50 °C/min no pudieron ser realizados por problemas con el horno del equipo CVD, ya que éste no podía calentar a una velocidad superior a 30 °C/min.

La distribución de diámetros de los CNTs se recoge en la figura 3.6, mientras que la desviación estándar se recoge en la tabla 3.3. En este caso, los nanotubos formados presentan diámetros mucho más elevados que para los casos anteriores, aunque se sigue manteniendo la relación entre el diámetro de los CNTs, la rampa de calentamiento, y la cantidad de Fe.

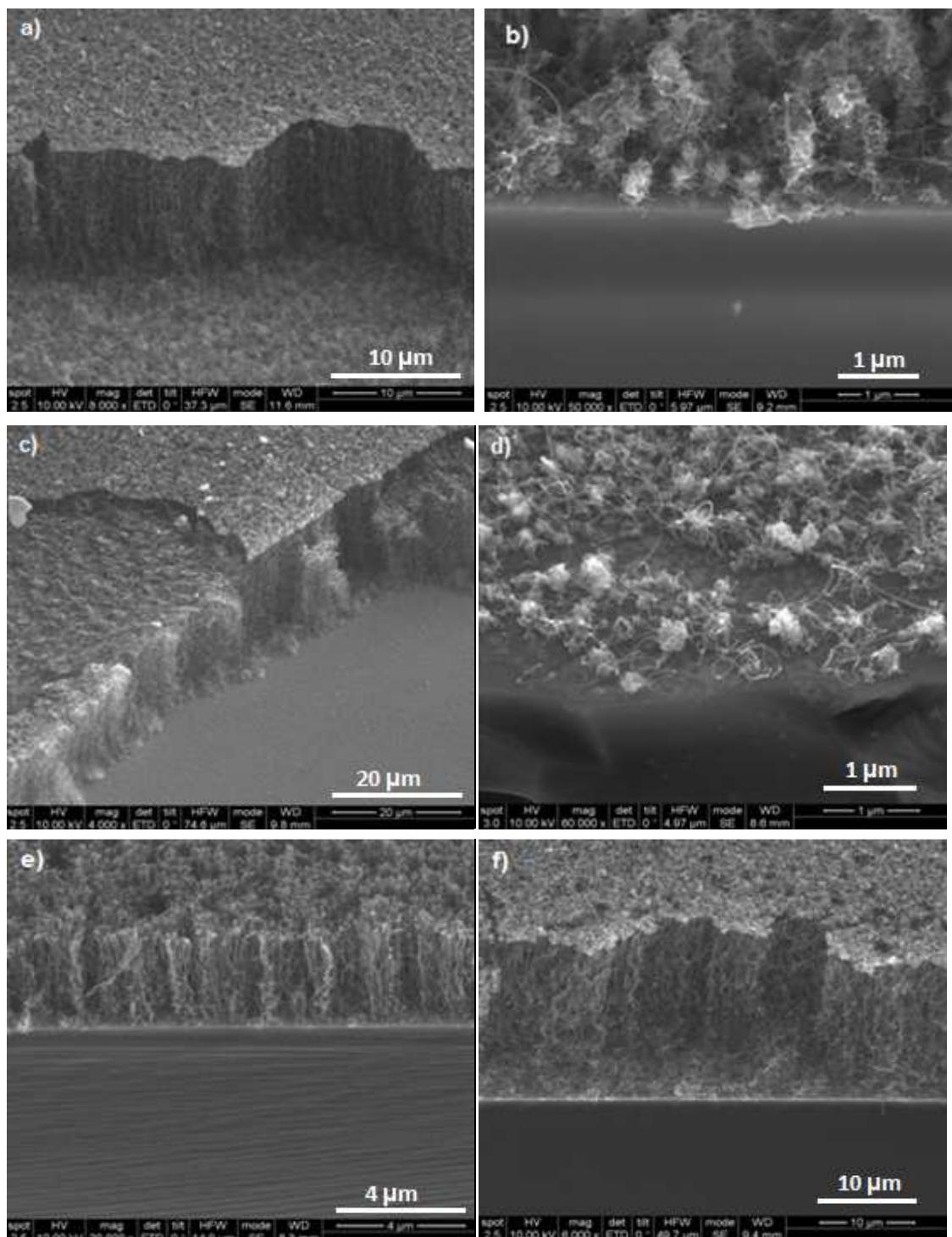


**Figura 3.6.** Distribución diámetros CNTs crecidos con acetileno y un tiempo de reacción de 60 minutos.

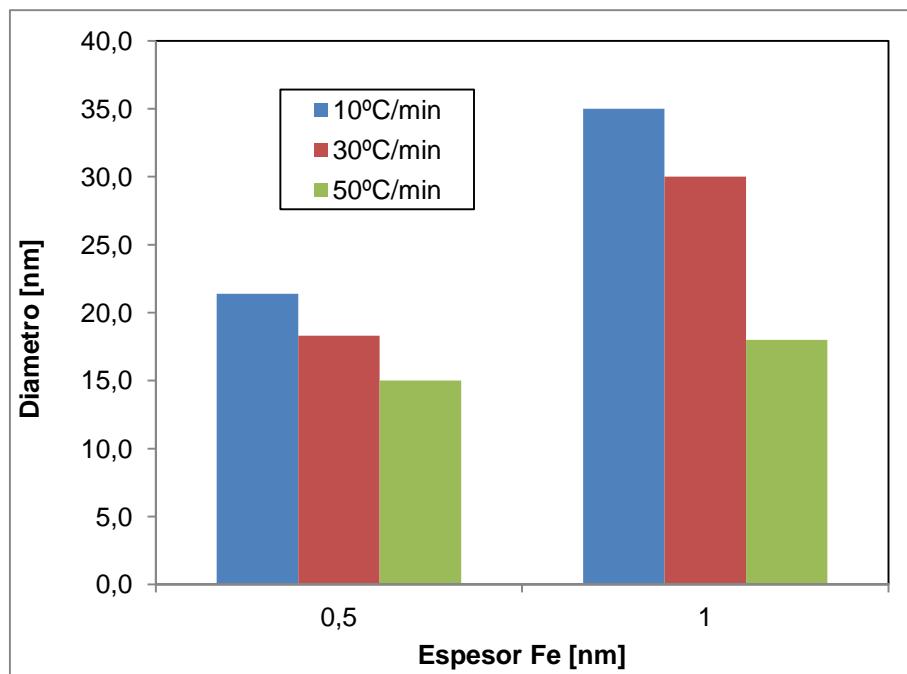
**Tabla 3.3.** Desviación estándar de los diámetros CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de reacción de 60 minutos.

Espesor Fe [nm]	Rampa [°C/min]		
	10	30	50
0,5	13.3	7.6	-
1	27.4	6.8	-

Puesto que los resultados son muy diferentes a los obtenidos con propileno y etileno como fuentes de carbono, se decidió repetir los experimentos a un tiempo menor, 20 minutos, con el objetivo de despejar algunas de las incógnitas que se plantean. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.7. La distribución de diámetros se recoge en la figura 3.8 y la desviación estándar se recoge en la tabla 3.4.



**Figura 3.7.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de 20 minutos: a) 0.5 nm Fe,  $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ; b) 1 nm Fe,  $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ; c) 0.5 nm Fe,  $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ; d) 1 nm Fe,  $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ; e) 0.5 nm Fe,  $\beta=50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ; f) 1 nm Fe,  $\beta=50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .



**Figura 3.8.** Distribución diámetros CNTs crecidos con acetileno y un tiempo de reacción de 20 minutos.

**Tabla 3.4.** Desviación estándar de los diámetros CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de reacción de 20 minutos.

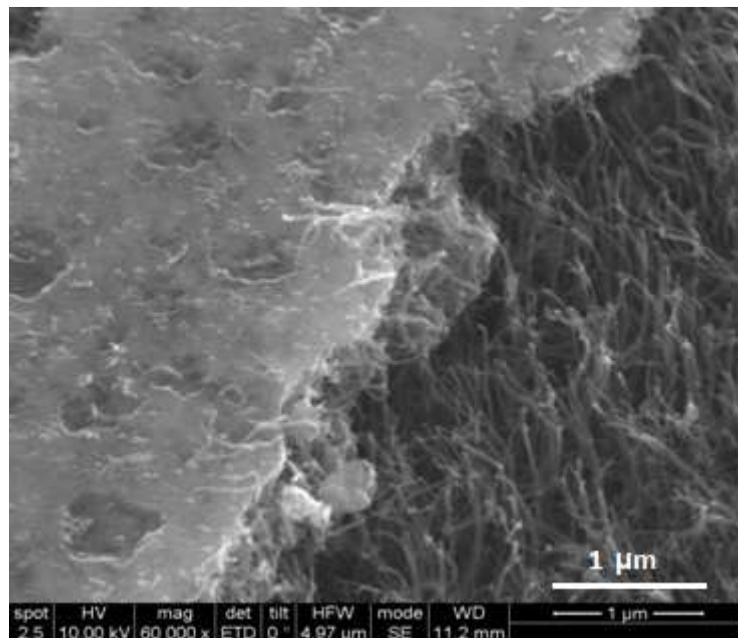
Espesor Fe [nm]	Rampa [°C/min]		
	10	30	50
0,5	2.1	1.6	1.9
1	3.6	2.4	2.1

Los resultados nos indican que si se disminuye el tiempo de reacción a 20 minutos las matrices de nanotubos son similares, disminuyendo en gran medida el diámetro de los nanotubos. Es decir, al aumentar el tiempo de reacción los nanotubos no aumentan prácticamente de longitud, sino que aumenta su diámetro. Concretamente, se observan tres distribuciones posibles en función de las condiciones experimentales:

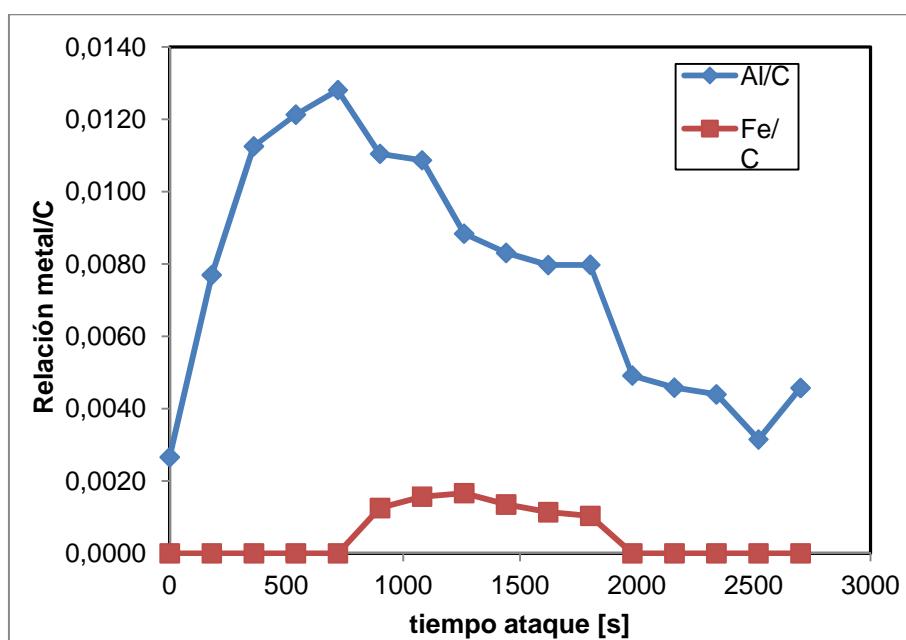
1. Formación de un bosque de CNTs no alineados con un alto contenido en estructuras carbonosas amorfas, similares a los formados cuando se emplea propileno y etileno (figura 3.7.b, 3.7.d).
2. Formación de una capa intermedia que es levantada verticalmente por CNTs (figura 3.7.a, 3.7.c, 3.7.f).
3. Formación de VACNTs de 3  $\mu\text{m}$  de altura (figura 3.7.e).

Hay que destacar que los CNTs crecidos para un tiempo de reacción de 20 minutos tienen un diámetro mucho menor que los formados empleando propileno y etileno, lo cual facilita el alineamiento vertical de los mismos.

Para determinar qué es exactamente esta capa intermedia y porqué sólo se forma en determinadas condiciones se realizó un análisis de perfil de profundidad a la muestra T19 (0.5 nm Fe,  $\beta=10$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los resultados se encuentran recogidos en la gráfica 3.10 y en el anexo II.



**Figura 3.9.** Imagen SEM de la capa intermedia crecida con acetileno para la muestra T19.

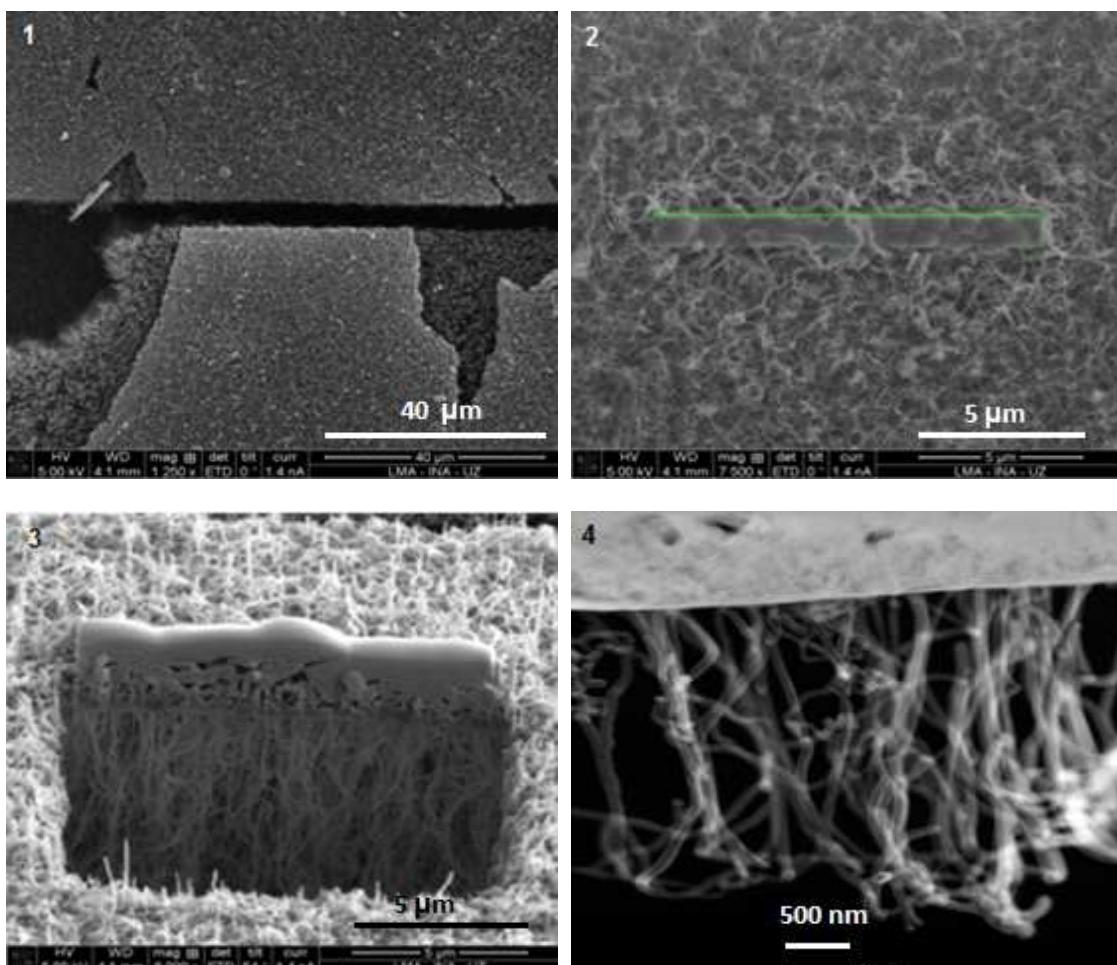


**Figura 3.10.** Resultados XPS para la muestra T19.

Los resultados de XPS parecen indicar que la capa intermedia es en realidad la capa de 17 nm de aluminio, ya que aparece nada más empezar el tiempo de ataque. Sin embargo, debido a la alta energía del ataque por etching de iones es posibles que los CNTs, junto con la capa intermedia, hayan sido vaporizados antes de poder realizar la medición por rayos X.

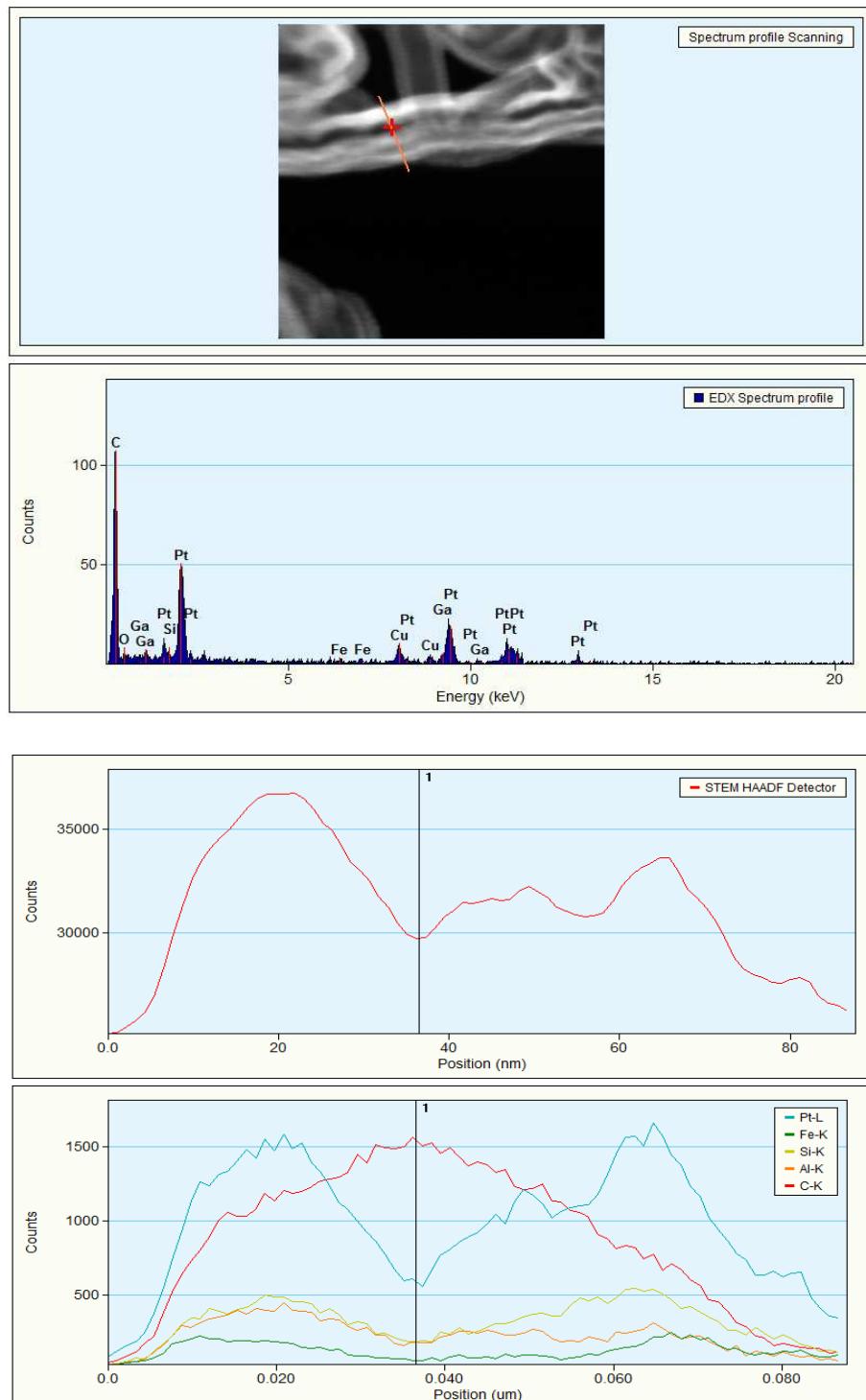
Como técnica complementaria al XPS se realizó una lamela a la muestra T21 (0.5 nm Fe,  $\beta=30$  °C/min) mediante la tecnología de haces de iones focalizados (FIB). El objetivo de realizar esta lamela es poder realizar un microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) a la capa intermedia en un microscopio electrónico de transmisión, por lo que es necesario preparar previamente una muestra lo suficientemente delgada. El proceso de preparación de la lamela se muestra en la imagen 3.11.

En este proceso primero se aplica una capa de platino a partir de un precursor organometálico en la zona donde se va a realizar la lamela. A continuación se elimina el resto de la superficie mediante un cañón de iones de galio. Finalmente, la lamela se adelgaza hasta que tiene el espesor adecuado para ser observada mediante TEM.



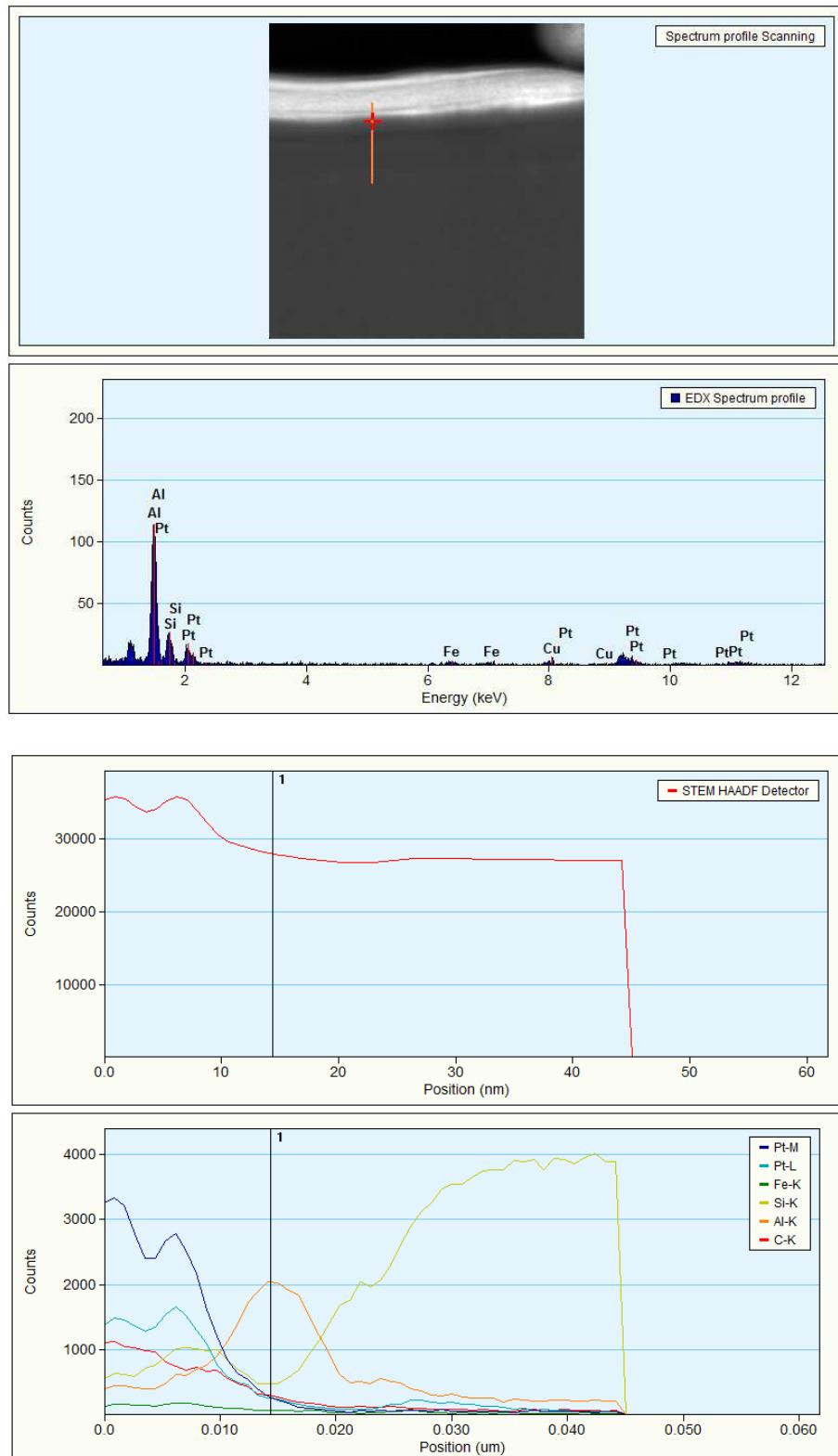
**Figura 3.11.** Proceso de preparación de la lamela por FIB a la parte superior de la muestra T21.

Una vez preparada la lamela se procedió a realizar el EDX en el TEM, mostrándose los resultados obtenidos en la figura 3.12. Contrariamente a los datos del XPS, la ausencia de aluminio parece indicar que la capa intermedia es en realidad una capa de unos pocos nanómetros de carbono, que es levantada por los CNTs en determinadas condiciones. La presencia de platino se debe exclusivamente al método de preparación de la lamela.



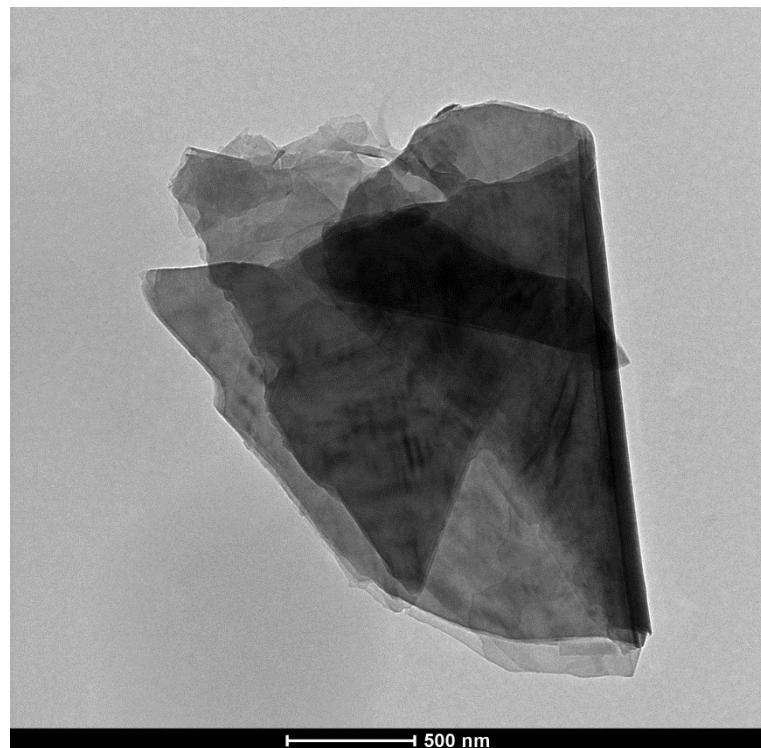
**Figura 3.12.** Resultados de EDX a la capa intermedia formada en la muestra T21.

Para confirmar estos resultados se realizó una lamela a la parte inferior de la muestra T21, de forma que si realmente se trata de una capa de carbono el aluminio debería aparecer en la parte inferior. Los resultados se muestran en la figura 3.13 y confirman esta suposición.



**Figura 3.13.** Resultados de EDX a la parte inferior de la muestra T21.

Luego, en base a los resultados mostrados podemos afirmar que, efectivamente, la capa intermedia que aparece en algunos de los ensayos es carbono. Una imagen TEM de la capa intermedia, aislada mediante cinta Scotch, se muestra en la figura 3.14. El mecanismo propuesto para explicar la formación de esta capa, así como las causas que hacen que sólo se forme en determinadas condiciones, se explican en el apartado 4.



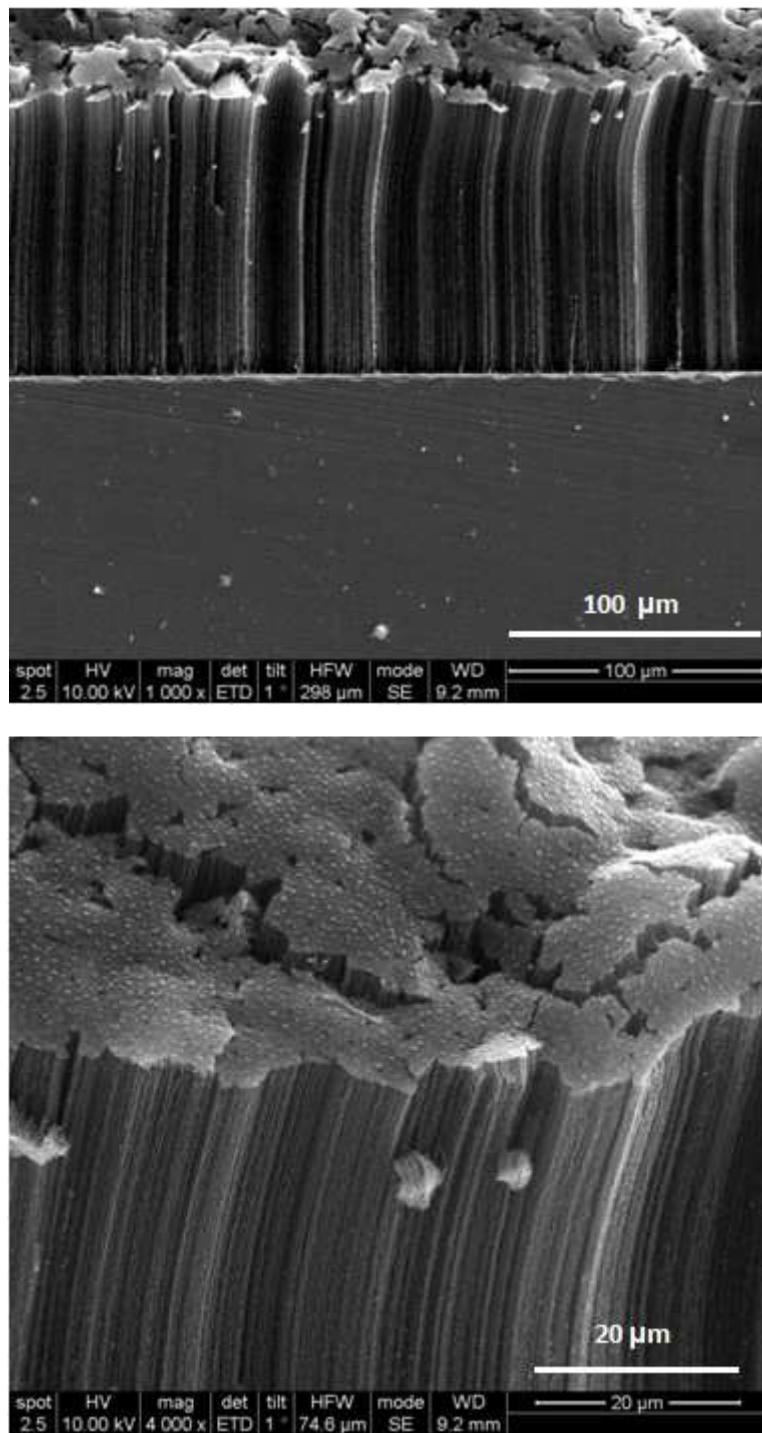
**Figura 3.14.** Imagen TEM de la capa intermedia de la muestra T21.

Para intentar evitar la formación de esta capa intermedia se realizó un experimento de crecimiento similar al realizado para la muestra T21, pero alimentando la mezcla de reacción desde el instante inicial en lugar de la mezcla reductora. La secuencia de crecimiento es la siguiente:

1. La muestra con 0.5 nm de Fe se calienta a 800 °C en un flujo de acetileno/hidrógeno (relación 1/5), con un caudal total de 300 mL/min a presión atmosférica, y utilizando una rampa de calentamiento de 30 °C/min.
2. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, el flujo se mantiene durante 20 minutos.

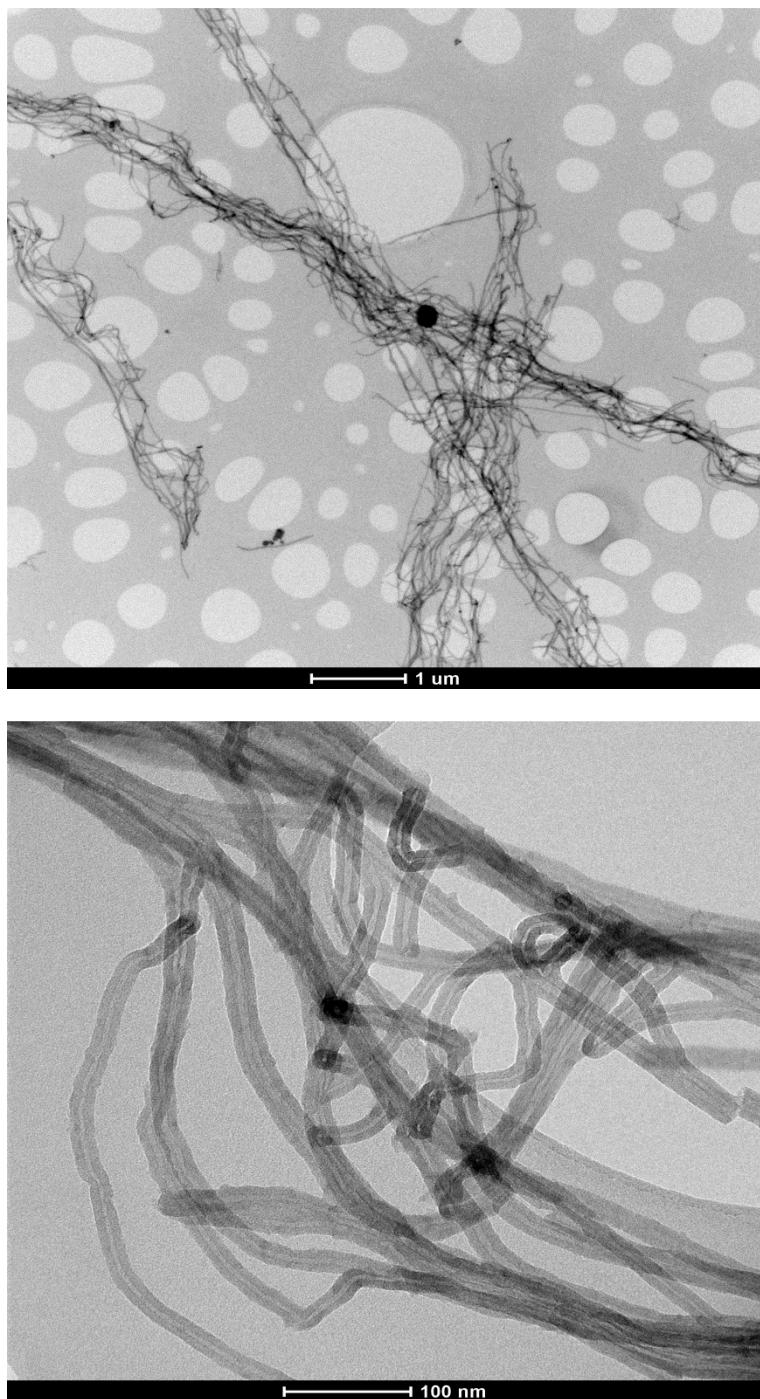
El objetivo de alimentar la fuente de carbono desde el instante inicial es conseguir que las moléculas de carbono estén siempre en contacto con el catalizador, de forma que, cuando se alcance el rango de temperaturas en el cual es activo, comiencen a formarse los CNTs.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.15. A diferencia de todos los ensayos anteriores se obtienen VACNTs de más de 100  $\mu\text{m}$  de altura. Sin embargo, la capa intermedia de carbono sigue presente, aunque en este caso es levantada más de 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.15.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de 20 minutos, sin reducción, 0.5 nm Fe,  $\beta=30$  °C/min.

Para ver más en detalle los VACNTs formados se preparó una rejilla de TEM. Las imágenes obtenidas por TEM se muestran en la figura 3.1. Estas imágenes muestran que se trata de nanotubos de carbono multicapa, MWCNTs, de 20 nm de diámetro y con muy pocos defectos .



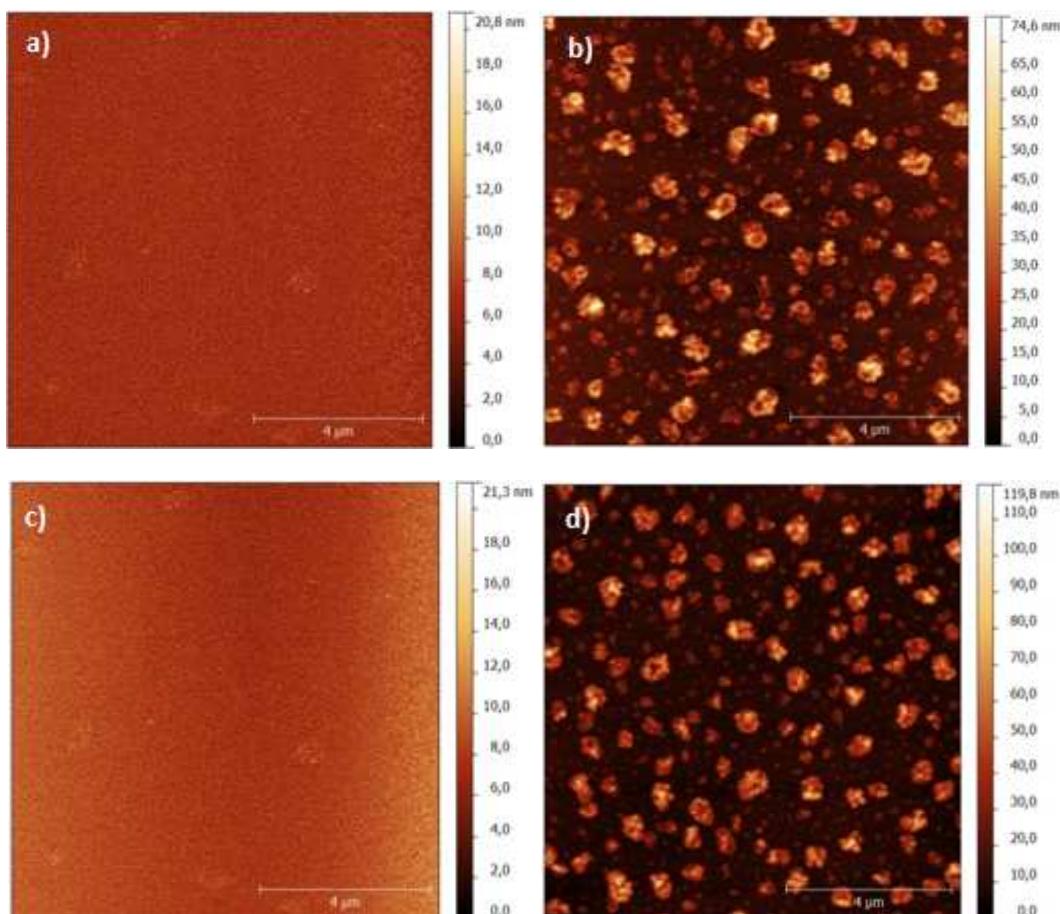
**Figura 3.16.** Imágenes TEM de los CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de 20 minutos, sin reducción, 0.5 nm Fe,  $\beta=30$  °C/min.

### 3.4.- Estudio de la distribución de las partículas de catalizador.

En los apartados anteriores se ha mostrado que existe una relación directa entre el diámetro de los CNTs, la rampa de calentamiento y la cantidad de hierro, independientemente de la fuente de carbono usada. Asimismo, los resultados también indican que los CNTs formados con acetileno, para un tiempo de reacción de 20 minutos, tienen un menor diámetro que los formados con propileno y etileno, lo cual facilita el alineamiento.

Puesto que esta relación es independiente de la fuente de carbono, todo hace indicar que en realidad depende de la distribución del catalizador en el sustrato plano de Si antes de la etapa de reacción.

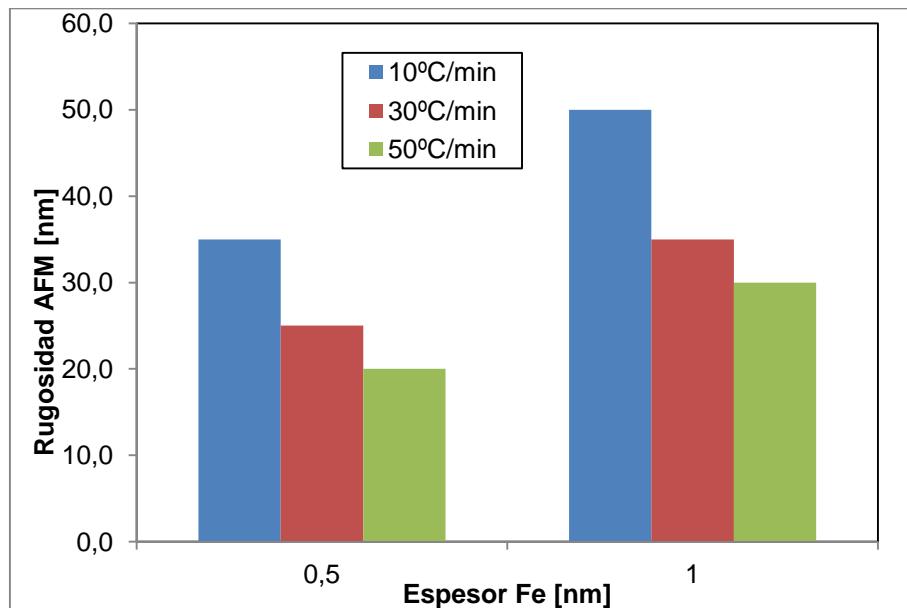
De esta forma, como se ha explicado en el procedimiento experimental, se ha determinado la distribución del hierro en las obleas de silicio después del tratamiento previo de calentamiento y reducción mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La figura 3.17 muestra el estado de la superficie antes y después de tratamiento térmico, para la temperatura de 800 °C y la rampa de calentamiento de 50°C/min.



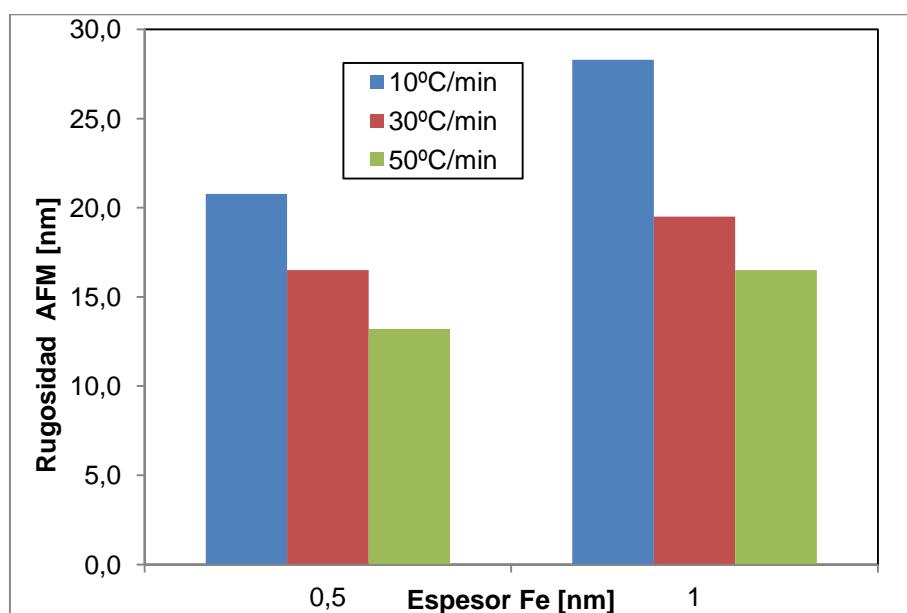
**Figura 3.17.** Imágenes AFM de la superficie catalítica. a) 0.5 nm Fe. b) 0.5 nm Fe,  $\beta=50$  °C/min, 800 °C. c) 1 nm Fe. d) 1 nm Fe,  $\beta=50$  °C/min, 800 °C .

Hay que destacar que todas las superficies presentan la misma tipología, independientemente de la rampa de calentamiento y la temperatura de reacción, variando únicamente los valores de rugosidad obtenidos.

Las figuras 3.18 y 3.19 recogen los datos de rugosidad de la superficie para las temperaturas de 650 °C y 800 °C respectivamente. Los resultados de rugosidad nos indican que una mayor cantidad de Fe en el catalizador plano conduce a unas nanopartículas de Fe con una mayor rugosidad, mientras que si se aumenta la rampa de calentamiento se obtienen partículas con una menor rugosidad media. Asimismo, a 800 °C se obtienen superficies de menor rugosidad que a 650 °C, lo que se traduce en partículas más pequeñas.

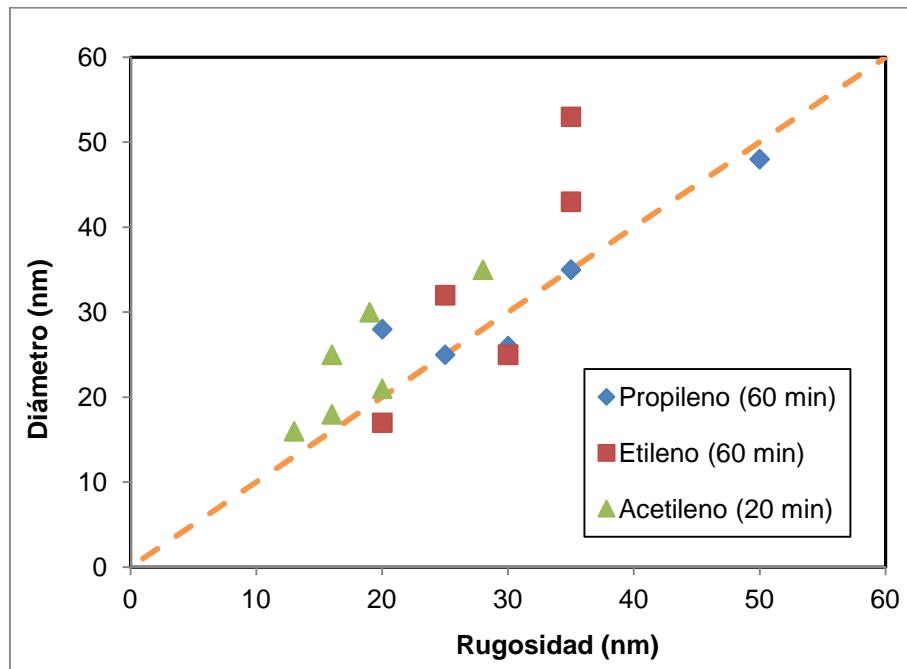


**Figura 3.18.** Rugosidad media para la temperatura de 650 °C.



**Figura 3.19.** Rugosidad media para la temperatura de 800 °C.

Esta relación es análoga a la obtenida anteriormente para los diámetros de los CNTs, por lo que debe existir una relación entre la rugosidad de las nanopartículas de hierro y el diámetro de los nanotubos formados. La representación de los diámetros de los CNTs obtenidos para todas las fuentes de carbono frente a la rugosidad de la superficie se recoge en la figura 3.20.



**Figura 3.20.** Representación de la rugosidad de las nanopartículas de Fe frente al diámetro de los CNTs formados.

A partir de estos resultados se observa que los datos experimentales de diámetro y de rugosidad se distribuyen a lo largo de una línea recta, por lo que podemos afirmar que el diámetro de los CNTs formados depende en gran medida de la rugosidad de las nanopartículas de Fe antes de la etapa de crecimiento. De esta forma, nanopartículas con una menor rugosidad implican partículas más pequeñas, lo que conduce a CNTs más finos y favorece el alineamiento.

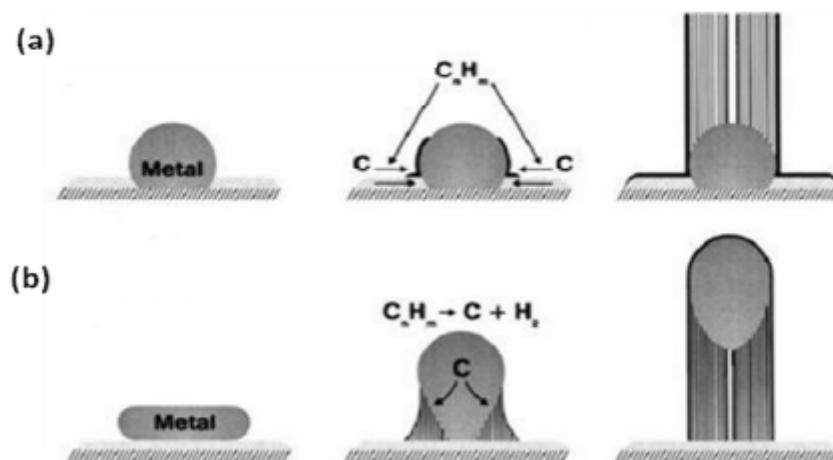


#### 4.- Mecanismo de crecimiento

Con objeto de analizar los factores que determinan el crecimiento de los VACNTs en base a los resultados experimentales mostrados, así como entender el motivo por el cual crecen en unas condiciones u otras, se describe en primer lugar el proceso general de formación de CNTs. Este conocimiento es fundamental para determinar los parámetros clave en el crecimiento de VACNTs y así poder plantear un mecanismo realista.

El crecimiento de CNTs por CVD ha sido ampliamente estudiando e indirectamente observado mediante diferentes técnicas como TEM [21]. De esta forma, se han aceptado dos mecanismos de formación en función de la situación de la partícula metálica: crecimiento desde la base ("base growth model") y crecimiento desde la punta ("tip growth model"). Ambos mecanismos se representan en la figura 4.1.

El inicio del crecimiento de las primeras capas del nanotubo de carbono es similar para ambos mecanismos. La fuente de carbono se descompone sobre la superficie de las partículas catalíticas y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. La partícula puede estar en fase sólida o líquida en función de temperatura empleada, el tipo de catalizador metálico y la fuente de carbono elegida.



**Figura 4.1.** Mecanismos de crecimiento de CNTs por CVD.  
a) Crecimiento desde la base. b) Crecimiento desde la punta.

Una vez que el nanotubo comienza a crecer se puede dar un crecimiento desde la base o bien un crecimiento desde la punta del nanotubo. En el crecimiento desde la base, la partícula catalítica permanece anclada a la superficie del substrato y el nanotubo es extruido, provocando un crecimiento en vertical o en horizontal. Si el crecimiento es desde la punta el final del nanotubo queda anclado al substrato, quedando la partícula catalítica en la parte opuesta.

En el caso estudiado en este trabajo, cuando las primeras moléculas de la fuente de carbono llegan al catalizador no existe ninguna resistencia difusional, permitiendo que estas moléculas lleguen a todas las nanopartículas de Fe simultáneamente. Dependiendo de la distribución de estas nanopartículas en el soporte se favorecerá la formación de nanotubos o bien de estructuras carbonosas amorfas. Los casos límite observados son los siguientes:

- a) Idealmente, si la distribución de las nanopartículas de Fe es óptima (pequeño tamaño y homogéneas), cuando las moléculas de carbono llegan a estas nanopartículas, la alta energía superficial de las partículas favorece la formación de CNTs, ya que minimizan esta energía [22]. El hecho de que crezcan alineados en mayor o menor medida depende principalmente de su diámetro. Cuanto menor es el diámetro más favorecido está el alineamiento por las interacciones de Van der Waals que existen entre las paredes de los CNTs.
- b) En el caso opuesto de partículas metálicas de gran tamaño, éstas tienen menor energía superficial (disminuye la relación superficie/volumen), lo que lleva a la formación de estructuras carbonosas amorfas tipo cebolla ("onion-like") [23], formándose en algunos casos una capa de carbono ordenada de unos pocos nanómetros de espesor que cubre toda la superficie (figura 3.9). Estas estructuras carbonosas dificultan la formación de los CNTs, impidiendo el alineamiento de los mismos.

De esta forma, en función de la distribución de las nanopartículas de catalizador, se pueden dar tres situaciones cuando las primeras moléculas de la fuente de carbono llegan a la superficie. Todas estas situaciones se pueden observar más fácilmente cuando se emplea acetileno como fuente de carbono (figura 3.7).

1. Alta rugosidad: Formación de estructuras amorfas carbonosas.
2. Media rugosidad: Formación de una capa intermedia de carbono.
3. Baja rugosidad: Formación de nanotubos de carbono.

Como se ha visto en el apartado 3.4, la distribución de las nanopartículas de hierro se puede controlar mediante la rampa de calentamiento ( $\beta$ ), la cantidad de Fe y la temperatura final de operación.

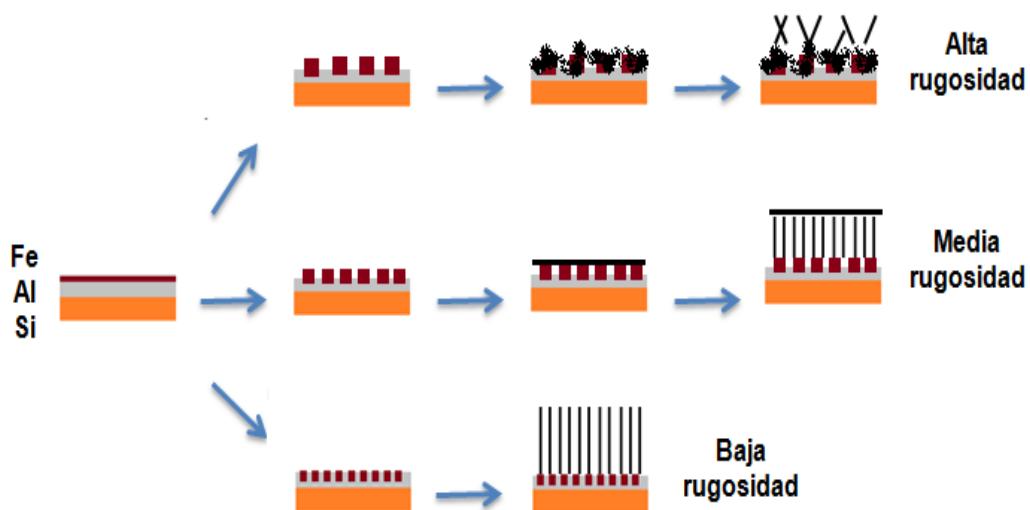
Calentando a  $\beta$  altas se obtienen nanopartículas de menor rugosidad, de la misma manera que si se emplea una menor cantidad de Fe. De igual manera, trabajar a temperaturas mayores se traduce en una menor rugosidad de las nanopartículas de Fe. Sin embargo, la temperatura de operación depende de la fuente de carbono empleada, por lo que los parámetros claves

son la distribución y el tamaño de las nanopartículas del metal catalítico antes de la etapa de crecimiento.

Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta los mecanismos de formación y de sinterización de las partículas metálicas. En nuestro caso, las nanopartículas de Fe se generan debido a un tratamiento térmico de reducción del metal original. Una vez formadas las primeras nanopartículas, éstas tienden a minimizar su energía superficial mediante procesos de Ostwald-ripening, formando nanopartículas mayores con menor energía superficial (sinterización). Luego, calentando a rampas altas el Fe dispone de menos tiempo para que se den fenómenos de sinterización, traduciéndose en una menor rugosidad de las nanopartículas de Fe. Por otro lado, es evidente que una mayor cantidad de Fe conduce a nanopartículas más grandes, ya que la cantidad de metal es mayor en la misma superficie disponible.

Asimismo, el efecto de la fuente de carbono en el crecimiento también es importante. Tanto el etileno como el propileno se descomponen en un gran número de hidrocarburos intermedios (e.g. benceno, tolueno, etc.) que favorecen la formación de estructuras carbonosas amorphas [24, 25] y dificultan el crecimiento de los nanotubos de carbono. Sin embargo, la composición del acetileno con dos carbonos y dos hidrógenos, unido a su alta reactividad y ser activo a una mayor temperatura (menor rugosidad), favorece la formación de CNTs.

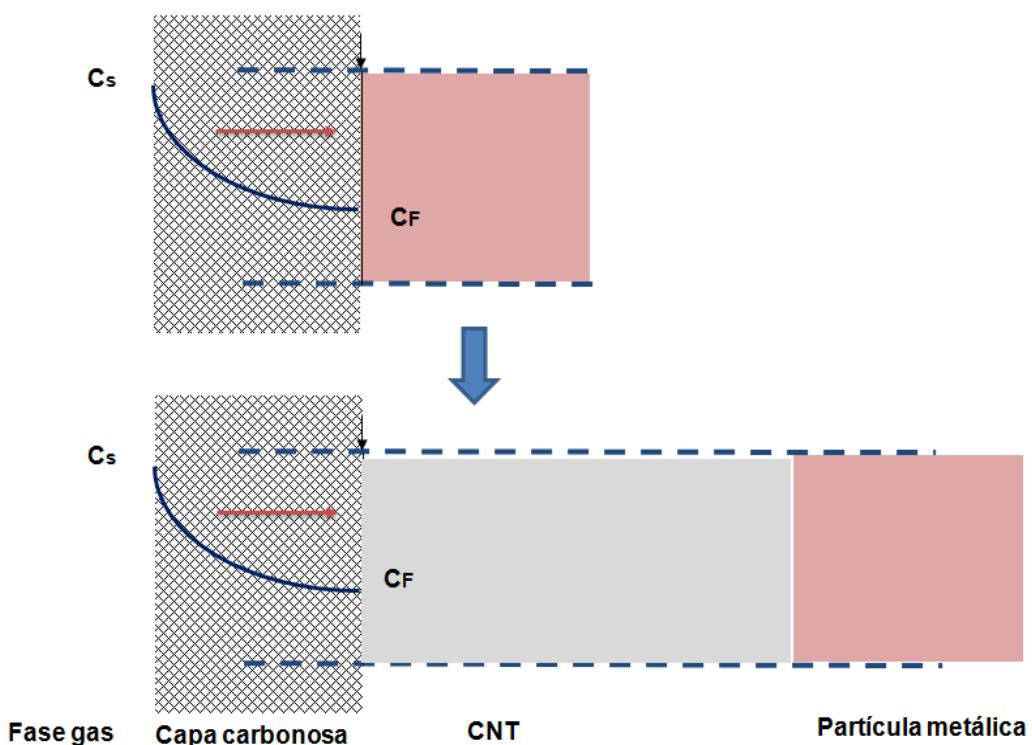
De esta forma, en función del estado de la superficie catalítica en el estado inicial y la fuente de carbono empleada se dará una situación u otra, siendo los resultados finales distintos para cada caso. La figura 4.1 resume el mecanismo propuesto para explicar estos fenómenos.



**Figura 4.1.** Mecanismo propuesto de formación de VACNTs.

En el primer de los casos las nanopartículas de Fe son de una elevada rugosidad, lo que implica partículas de gran tamaño y mal distribuidas, conduciendo a la formación de estructuras carbonosas amorphas y dificultando el crecimiento de los nanotubos. Asimismo, el uso de fuentes de carbono que se descompongan térmicamente a la temperatura de operación favorece la formación de estas estructuras. Este caso conduce en última instancia a la formación de un bosque de CNTs no alineados de elevado diámetro y con un alto contenido en imperfecciones.

En el segundo de las casos la rugosidad es tal que, cuando las primeras moléculas de la fuente de carbono llegan al catalizador, se forma una capa carbonosa uniforme sobre toda la superficie. Esta capa intermedia carbonosa actúa como una barrera difusional, de forma que, cuando alcanza un cierto espesor, se forma un gradiente de concentraciones que conduce a la formación de CNTs y al levantamiento posterior de dicha capa. La figura 4.2 ilustra este proceso, siendo un mecanismo de formación adicional a los ya vistos de crecimiento desde la base o desde la punta.



**Figura 4.2.** Mecanismo de levantamiento de la capa carbonosa intermedia.

Una vez formada la capa intermedia, ésta continúa elevándose hasta que se llega a un estado de equilibrio, de manera que con el paso del tiempo los CNTs aumentan de grosor, ya que el propio peso de la capa intermedia les impide seguir creciendo en dirección vertical.

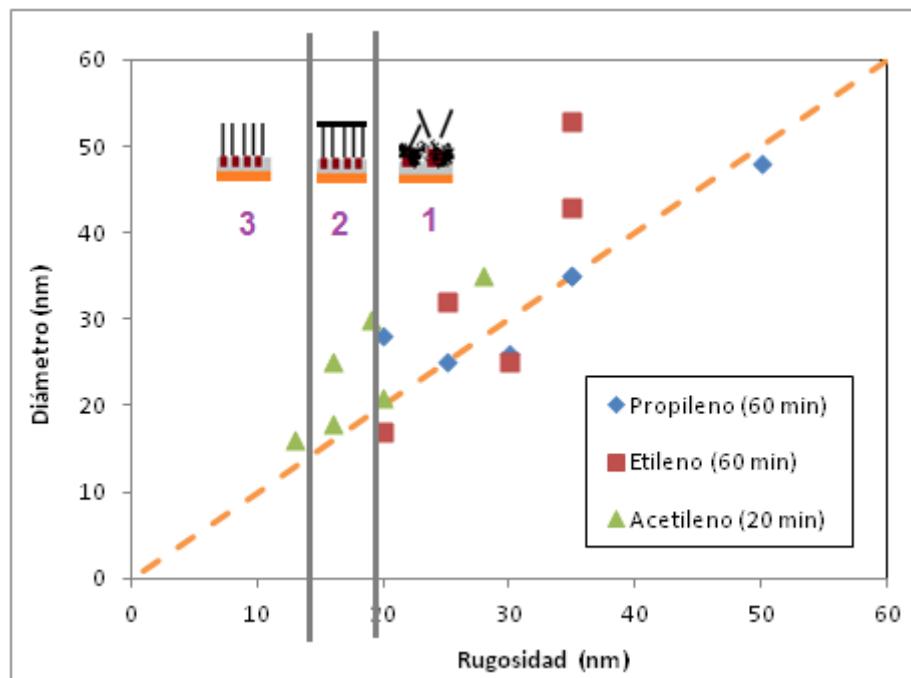
La tabla 4.1 recoge las condiciones de rugosidad para las cuales se forma la capa carbonosa. En base a los resultados parece claro que existe una ventana de rugosidad para la cual se forma la capa carbonosa.

**Tabla 4.1.** Condiciones de rugosidad (800 °C) para las cuales se forma la capa intermedia carbonosa.

Espesor Fe [nm]	Rampa [°C/min]		
	10	30	50
0,5	20,78	16,5	13,2
1	28,30	19,5	16,5

Finalmente, el tercero de los casos es el caso óptimo. La distribución de las nanopartículas de Fe es adecuada y se consigue la formación de CNTs desde el instante inicial, sin necesidad de que se forme una capa de carbono intermedio que actúe como barrera difusional. Cuanto menor sea la rugosidad más favorecido estará el alineamiento, ya que una menor rugosidad implica CNTs de menor diámetro (figura 3.18), aumentando con ello el número de interacciones de Van der Waals que mantienen los CNTs alineados en forma de agregados.

Los tres casos se pueden observar en los distintos ensayos realizados, y su dependencia con la rugosidad inicial de la superficie tras la reducción se recoge en la figura 4.3.



**Figura 4.3.** Mecanismos de crecimiento de los distintos ensayos realizados en función de su rugosidad.

En resumen, en base a los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que la distribución de las nanopartículas de catalizador antes de la etapa de crecimiento es crítica, para favorecer el crecimiento alineado es necesario cumplir tres requisitos:

1. Altas velocidades de calentamiento.
2. Cantidades reducidas de catalizador sobre el soporte.
3. Fuentes de carbono 'limpias', que no tiendan a descomponerse en hidrocarburos intermedios a la temperatura de operación.

Así, podemos concluir que se han cumplido los objetivos marcados inicialmente. Se ha obtenido una correlación entre los diversos parámetros de operación y la dinámica de crecimiento por CVD de los VACNTs sobre sustratos planos, proponiéndose un mecanismo de crecimiento que tiene en cuenta todos estos efectos.

## **5.- Conclusiones**

Las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Existe una clara relación entre el diámetro de los nanotubos y la rugosidad de las nanopartículas de Fe, independientemente de la fuente de carbono empleada. Una menor rugosidad de las nanopartículas implica menor diámetro de los CNTs, favoreciendo el alineamiento por interacciones de Van der Waals.
2. En función de la distribución de las nanopartículas de Fe antes de la etapa de crecimiento se puede dar tres situaciones iniciales: formación de estructuras amorfas carbonosas (alta rugosidad), formación de una capa intermedia de carbono (media rugosidad), y formación de nanotubos de carbono (baja rugosidad).
3. La rugosidad de las nanopartículas de Fe se puede controlar mediante la rampa de calentamiento y la cantidad de catalizador depositado. Una mayor rampa de calentamiento implica una menor rugosidad, al igual que una menor cantidad de Fe depositado sobre la oblea de Si.
4. La composición de la fuente de carbono es muy importante, ya que si dicha fuente se descompone térmicamente antes de interaccionar con el metal a la temperatura de operación se dificulta el crecimiento alineado, puesto que los hidrocarburos intermedios formados tienden a generar estructuras carbonosas amorfas.
5. Para una determinada fuente de carbono y catalizador, los factores clave para lograr el crecimiento de VACNTs son la carga de metal y la velocidad de calentamiento durante la etapa de activación. En última instancia, el objetivo es minimizar el tamaño de las nanopartículas de catalizador, evitando la formación de estructuras carbonosas y disminuyendo también el diámetro de los CNTs, facilitando con ello el alineamiento.

Finalmente, como acciones futuras se pretende investigar más en detalle el efecto de la composición de la mezcla de reacción, añadiendo trazas de agua a la mezcla para eliminar las imperfecciones de los CNTs formados. Asimismo, se pretende analizar en detalle los distintos pretratamientos posibles para el catalizador, con el objetivo de obtener nanopartículas metálicas pequeñas y homogéneas para favorecer el crecimiento de VACNTs.



## **6.- Bibliografía**

1. P. Calvert, Science. 399, 6733, (1999).
2. P. Collins, M.S. Arnold, P. Avouris, Science. 292, 706, (2001).
3. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications. Ed Springer Berlin. (2001).
4. D. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura S. Iijima, Nature Materials. 5, 987, (2006).
5. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, London, (1998).
6. V. Lordi, N. Yao, J. Wei, Chemistry of Materials. 13(3), 733, (2001).
7. S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, Chem. Phys. Lett. 403 (2005) 320.
8. D.N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura, S. Iijima, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 056104.
9. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T.i Namai, M. Yumura and S. Iijima; Science 306 (2004) 1362.
10. L. Zhang, Y. Tan, D.E. Resasco, Chem. Phys. Lett. 422 (2006) 198.
11. A.Rizzo, et al., Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 1936.
12. S. Iijima, Nature. 354, 56, (1991).
13. S. Iijima, T. Ichihashi, Nature. 363, 603, (1993).
14. Heiko Dumlich, Stephanie Reich. Phys. Rev. B 84, 064121 (2011) .
15. H.Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chemical Physics Letters. 260, 471, (1996).
16. X. Wang, Y. Liu, W. Qiu, D. Zhu, Journal of Materials Chemistry. 12, 1636, (2002).
17. C.J. Lee, J. Park, S. Kang, J. Lee, Chemical Physics Letters. 323, 554, (2000).
18. H.C. Choi, W. Kim, D.W. Wang, H. Dai, Journal Of Physical Chemistry B. 106, 12361, (2002).
19. Lamouroux, Emmanuel, Serp, Philippe and Kalck, Philippe, Catalysis Reviews, 49:3, 341 - 405, (2007).

**20.**Hao Chen, Ajit Roy, Jong-Beom Baek, Lin Zhu, Jia Qua, Liming Dai, Materials Science and Engineering, R 70, 63–91, (2010).

**21.**M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Journal of Catalysis 224, 197–205, (2004).

**22.**H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471.

**23.**Carbon Nanomaterials, Edited by Y. Gogotsi, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006 Chapter 4.

**24.**K. J. Laidler and B. W. Wojciechowski, Proc. R. Soc. Lond., 257-266, 259 (1960).

**25.**F. E. Frey , David F. Smith, Ind. Eng. Chem., 1928, 20 (9), pp 948–951.

## **7.- Índice de tablas y figuras**

**Tabla2.1.** Ventana de temperaturas de crecimiento. (pág. 13)

**Tabla2.2.** Resumen de los ensayos realizados para el crecimiento de VACNTs. (pág. 14)

**Tabla2.3.** Resumen de experimentos realizados para determinar la distribución del catalizador en la oblea de Si. (pág. 15)

**Tabla 3.1.** Desviación estándar de los diámetros CNTs crecidos con propileno. (pág. 17)

**Tabla 3.2.** Desviación estándar de los diámetros CNTs crecidos con etileno. (pág. 20)

**Tabla 3.3.** Desviación estándar de los diámetros CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de reacción de 60 minutos. (pág. 22)

**Tabla 3.4.** Desviación estándar de los diámetros CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de reacción de 20 minutos. (pág. 24)

**Tabla 4.1.** Condiciones de rugosidad (800 °C) para las cuales se forma la capa intermedia carbonosa. (pág. 39)

**Figura 1.1.** Tipos de nanotubos de carbono. (pág. 8)

**Figura 1.2.** Matriz de nanotubos de carbono alineados verticalmente. (pág. 8)

**Figura 1.3.** Esquema de un sistema de CVD. (pág. 9)

**Figura 1.4.** Catalizadores planos empleados para el crecimiento por CVD. (pág. 11)

**Figura 3.1.** Distribución diámetros CNTs crecidos con propileno. (pág. 17)

**Figura 3.2.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con propileno. (pág. 18)

**Figura 3.3.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con etileno. (pág. 19)

**Figura 3.4.** Distribución diámetros CNTs crecidos con etileno. (pág. 20)

**Figura 3.5.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de 60 minutos. (pág. 21)

**Figura 3.6.** Distribución diámetros CNTs crecidos con acetileno y un tiempo de reacción de 60 minutos. (pág. 22)

**Figura 3.7.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de 20 minutos. (pág. 23)

**Figura 3.8.** Distribución diámetros CNTs crecidos con acetileno y un tiempo de reacción de 20 minutos. (pág. 24)

**Figura 3.9.** Imagen SEM de la capa intermedia crecida con acetileno para la muestra T19. (pág. 25)

**Figura 3.10.** Resultados XPS para la muestra T19. (pág. 25)

**Figura 3.11.** Proceso de preparación de la lamela por FIB a la parte superior de la muestra T21. (pág. 26)

**Figura 3.12.** Resultados de EDX a la capa intermedia formada en la muestra T21. (pág. 27)

**Figura 3.13.** Resultados de EDX a la parte inferior de la muestra T21. (pág. 28)

**Figura 3.14.** Imagen TEM de la capa intermedia de la muestra T21 (pág. 29)

**Figura 3.15.** Imágenes SEM de los CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de 20 minutos, sin reducción, 0.5 nm Fe,  $\beta=30$  °C/min. (pág. 30)

**Figura 3.16.** Imágenes TEM de los CNTs crecidos con acetileno para un tiempo de 20 minutos, sin reducción, 0.5 nm Fe,  $\beta=30$  °C/min. (pág. 31)

**Figura 3.17.** Imágenes AFM de la superficie catalítica, (pág. 32)

**Figura 3.18.** Rugosidad media de las muestras para la temperatura de 650 °C. (pág. 33)

**Figura 3.19.** Rugosidad media de las muestras para la temperatura de 800 °C. (pág. 33)

**Figura 3.20.** Representación de la rugosidad de las nanopartículas de Fe frente al diámetro de los CNTs formados. (pág. 34)

**Figura 4.1.** Mecanismos de crecimiento de CNTs por CVD. (pág. 36)

**Figura 4.2.** Mecanismo propuesto de formación de VACNTs. (pág. 38)

**Figura 4.3.** Mecanismo de levantamiento de la capa carbonosa intermedia. (pág. 39)

**Figura 4.4.** Mecanismos de crecimiento de los distintos ensayos realizados en función (pág. 40)

## **ANEXO I - Descripciones de los equipos empleados**

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

FEI Inspect S50

### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Tecnai T20, 80-200 keV, Fuente LaB6, CCD Veleta 2Kx2K

### Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Veeco Multimode 8, NanoScope V Controller

### Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Kratos Axis ULTRA

### Haz de iones focalizados (FIB)

Helios 600 nanolab dual beam, 500V-30 KV

### Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX)

Tecnai F30, 200-300 keV, cañón FEG



## ANEXO II - Resultados XPS

Tiempo etching (s)	% atómico					Al/C
	C 1s	O 1s	Si 2p	Al 2p	Fe 2p	
0	97.85	1.89	-	0.26	-	0,0026
180	97.51	1.74	-	0.75	-	0,0076
360	96.88	2.03	-	1.09	-	0,0112
540	96.47	2.36	-	1.17	-	0,0121
720	96.06	2.60	0.11	1.23	-	0,0128
900	95.99	2.49	0.34	1.06	0.12	0,0110
1080	95.72	2.54	0.55	1.04	0.15	0,0108
1260	96.20	2.15	0.64	0.85	0.16	0,0088
1440	96.35	1.99	0.73	0.80	0.13	0,0083
1620	96.64	1.69	0.79	0.77	0.11	0,0079
1800	96.56	1.69	0.88	0.77	0.10	0,0079
1980	97.71	1.32	0.49	0.48	0	
2160	98.30	0.83	0.42	0.45	0	
2340	97.85	1.29	0.43	0.43	0	
2520	98.47	0.74	0.48	0.31	0	
2700	98.50	0.58	0.47	0.45	0	
3420	98.90	0.45	0.51	0.13	0	
3600	98.97	0.42	0.60	0	0	