



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE CHILE

FACULTAD DE FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA

TRANSPORTE ELÉCTRICO EN ARREGLOS DE NANOTUBOS DE
CARBONO DE BAJA CRISTALINIDAD Y SU UTILIZACIÓN EN
DISPOSITIVOS PARA SENSADO DE GASES

por

ÁLVARO RODRIGO ADRIAN FORMAS

Tesis presentada a la Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile
para optar al grado académico de Doctor en Física.

Profesor Guía: Dr. Samuel Hevia Zamora

Comisión Evaluadora: Dra. Griselda García Alimenti

Dr. Mario Favre Domínguez

Dr. Rodrigo Espinoza González

Enero, 2021

Santiago, Chile

©2021 Álvaro Rodrigo Adrian Formas

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Dedicatoria

Dedico este trabajo de tesis de Doctorado a todos quienes cuestionan, critican, cambian y construyen día a día para mejorar su entorno y a sí mismos. Ellos son el verdadero desarrollo que necesitamos como sociedad. Ellos son el futuro.

AGRADECIMIENTOS

Después de un largo camino recorrido es necesario agradecer a toda la gente que ha estado presente en esta historia. Desde los que han puesto un grano de arena hasta los que han puesto grandes bloques de concreto.

Partiendo por mi familia, mi apoyo incondicional. Estar seguro de que siempre están y estarán presentes para cuando los necesite brinda una seguridad que se agradece en los momentos en que las cosas no resultan bien.

Agradezco también a mis compañeros y amigos de Universidad con quienes compartí casi 6 años de mi vida prácticamente a diario. Por las horas de estudio y trabajo juntos, pero agradezco aún más las horas de distensión y relax sin las cuales probablemente el estrés habría ganado la pelea.

Doy las gracias a un par de amigos en particular, quienes estuvieron en mis peores momentos y quienes me acompañaron en interminables conversaciones motivándome a seguir adelante y a encontrar mis verdaderas metas y sueños. Les agradeceré eternamente haber estado ahí.

Agradezco también, a quien ha aportado en mayor grado a mi desarrollo como profesional, lo que incluye conocimientos, valores y motivación. Gracias al profesor Samuel Hevia por demostrarme con el ejemplo a ser un apasionado por la física y aunque es un camino difícil, trae satisfacciones si eres perseverante.

Agradezco también al profesor Iván Schuller por su confianza al abrirme las puertas de su importante laboratorio en UCSD y al Dr. Nicolas Vargas por brindarme un inmenso apoyo durante mi estadía en Estado Unidos. Ahí pude descubrir cómo es que se desarrolla la ciencia de primer nivel internacional.

Finalmente, quiero agradecer uno a uno a quienes aportaron directamente en el desarrollo de este trabajo de investigación, algunos de los cuales continúan en el camino de la ciencia, mientras otros escogieron crear su propio camino:

- Programación de software para automatización de procesos: Ms. Pedro Álvarez.
- Programación de software para análisis de datos: MSc. Pedro Álvarez, BSc. Daniel Cerda.
- Síntesis de alúmina porosa: BSc. Isabel Muñoz, Dr. Leunam Fernández, Dr. Boris Duran, MSc. Belén Céspedes.
- Síntesis de nanotubos de carbono: Dr. Boris Durán, Dr. Leunam Fernández.
- Evaporación de metales: MSc. Pedro Álvarez. Dr. Susana Rojas.
- Fabricación y diseño de equipos: MSc. Pedro Álvarez, BSc. Heriberto Briceño.

Espero no haber dejado a nadie fuera a quién agradecer. En caso de ser así, pido las disculpas respectivas.

Esta investigación fue posible gracias a los aportes de CONICYT Doctorado Nacional 2015-21150679, FONDECYT #1161614 y #1201589, PIA FB0807 (CEDENNA), FONDEQUIP EQM150101 y EQM150020, FONDEF D97F1001, Núcleo Milenio MULTIMAT, Proyecto AFOSR FA9550-16-1-0384 y Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

Índice de Contenido

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
RESUMEN.....	1
1 INTRODUCCIÓN	5
2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	8
2.1 Anodización	8
2.2 Depósito Químico en Fase Vapor (CVD)	11
2.3 Depósito de Metales Mediante Evaporación por Haz de Electrones	14
2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	15
2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	16
2.6 Espectroscopía Raman	17
2.7 Medidas Eléctricas por Contacto	18
2.8 Ciclo Cerrado de Refrigeración (CCR).....	23
3 FABRICACIÓN DE MUESTRAS	25
3.1 Fabricación de Plantilla Autosoportada	25
3.2 Síntesis de Nanotubos de Carbono.....	26
3.3 Depósito de Contactos Eléctricos	28
4 CARACTERIZACIÓN	30
4.1 Microscopía Óptica.....	30
4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	32
4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	38
4.4 Espectroscopía Raman	46
4.5 Medida Preliminar de la Resistencia Eléctrica con el Método de Dos Puntas	50
5 TRANSPORTE ELÉCTRICO A BAJAS TEMPERATURAS	52

5.1	Montaje y Software.....	52
5.2	Medición de Conductancia Eléctrica en Función de la Temperatura.....	54
5.3	Resultados.....	55
5.4	Análisis y Discusión.....	57
6	SENSOR DE GASES.....	74
6.1	Fabricación de Muestras.....	74
6.2	Caracterización.....	76
6.3	Condiciones de Medición de Respuesta Resistiva.....	81
6.4	Resultados.....	82
6.5	Discusión.....	90
7	CONCLUSIÓN.....	92
	BIBLIOGRAFÍA.....	95

Índice de Tablas

Tabla 3-1: Parámetros de síntesis de LC-CNTs mediante CVD para cada muestra estudiada.....	27
Tabla 4-1: Espesor de pared promedio de los nanotubos de carbono fabricados con distintas condiciones de síntesis en CVD. Los valores fueron calculados mediante análisis de imágenes TEM. Los valores con asterisco corresponden a extrapolaciones de los otros resultados.....	42
Tabla 4-2: Rango de resistencia eléctrica medida por contacto a dos puntas con el equipo construido en laboratorio para mediciones rápidas preliminares. Las medidas fueron tomadas antes del depósito de oro. *Valores estimados por interpolación o extrapolación.....	51
Tabla 5-1: Resistividad eléctrica de los LC-CNTs de las distintas muestras fabricadas. Se indica también su ancho de pared promedio a modo de referencia.	59
Tabla 5-2: Parámetros obtenidos al ajustar las ecuaciones de conductancia eléctrica de los mecanismos de transporte por <i>Hopping</i> y Bloch-Grüneisen para las 9 muestras estudiadas.	69
Tabla 6-1: Máxima respuesta resistiva bajo la exposición a 50000 ppm de H ₂ y C ₂ H ₂ en atmósfera de argón, para 7 muestras que contienen LC-CNTs sintetizados durante diferentes tiempos de CVD. *Anchos de pared estimados por ajuste lineal mostrado en Figura 6-3.	85

Índice de Figuras

Figura 1-1: Bosquejo de arreglo de nanotubos de carbono crecidos en alúmina nanoporosa (a) sin soporte o autosoportada y (b) soportada en un sustrato de silicio.	7
Figura 2-1: Celda de anodización donde se fabrica la plantilla de alúmina nanoporosa.	9
Figura 2-2: Preparación de la plantilla de alúmina nanoporosa.	10
Figura 2-3: Esquema en perspectiva de la plantilla de alúmina autosoportada resultante. Los poros están orientados verticalmente, paralelos entre ellos y con un orden hexagonal.	10
Figura 2-4: Horno tubular MTI, modelo OTF 1200X, donde se realiza el proceso CVD (sobre 600 °C) para el crecimiento de CNTs dentro de las plantillas de alúmina nanoporosa.....	11
Figura 2-5: Sistema controlador de flujos de gases hecho en laboratorio. Basado en controladores marca Alicat, modelo MC500. Permite la elaboración de mezclas de gases con concentración y flujo determinado para el depósito CVD. Cuenta con control manual y remoto a través de un software programado en laboratorio.....	12
Figura 2-6: Evaporador marca Balzers equipado con un haz de electrones marca Temescal, modelo STIH-270-2P. (a) Vista exterior del equipo y (b) vista de la zona donde se deposita el oro dentro de la cámara.....	14
Figura 2-7: Representación de la configuración para medir transporte eléctrico en un CNT (a) a cuatro puntas estándar y (b) a cuatro puntas según lo realizado en laboratorio. (b) En la configuración utilizada las conexiones de fuente de corriente y medición de voltaje se contactan a los mismos electrodos de oro en cada extremo del tubo.	19
Figura 2-8: Fotografía del equipo diseñado y construido en laboratorio para mediciones eléctricas rápidas y preliminares por contacto a dos puntas.....	20
Figura 2-9. Vista frontal (a) del electrómetro para medición de altas resistencias a dos puntas (Keithley 6517B), (b) de la fuente de corriente de alta precisión (Keithley 6221) y (c) del nano voltímetro Keithley 2182A. Estos últimos (b y c) se utilizan en conjunto para la medición a cuatro puntas de muestras con baja resistencia eléctrica.	21
Figura 2-10: Diagrama eléctrico de los equipos utilizados para medición por contacto (a) a dos puntas y (b) a cuatro puntas. “D” corresponde al dispositivo a estudiar y se muestran los modelos de cada electrómetro, detallados en la Figura 2-9. Los equipos 6221 y 2182 se conectan mediante “COM” para su sincronización durante las mediciones.	22
Figura 2-11. (a y b) Sistema cerrado de refrigeración basado en compresión y expansión de Helio gaseoso. Mediante el CCR, el calentador y el controlador de temperatura es posible ajustar temperaturas entre 9 K y 500 K. (c) Se muestra el detalle del interior de la cámara de vacío, la posición de los termómetros	

(diodo de silicio) utilizados y se ilustra con una flecha el flujo de calor desde el calentador y porta-muestras hacia el dedo frío.	24
Figura 3-1: (a) Esquema de la plantilla de alúmina autosoportada. Se observa (b) el orden vertical de los poros, paralelos entre ellos y (c) el orden hexagonal en la superficie de la plantilla de alúmina.	26
Figura 3-2: (a) y (b) Esquema de los LC-CNTs sintetizados dentro de la alúmina nanoporosa en perspectiva y vista superior, respectivamente. (c) Esquema de una vista en perspectiva de los LC-CNTs sin la plantilla de alúmina. La imagen (d) muestra una fotografía de la muestra después de la síntesis de LC-CNTs mediante CVD.	27
Figura 3-3: Alúmina nanoporosa con LC-CNTs sintetizados en su interior y depósito de electrodos de oro en ambas superficies. (a) Fotografía de la plantilla montada en el porta-muestras del evaporador posterior a la evaporación de oro. (b) Bosquejo de la plantilla e (c) imagen SEM en perspectiva que muestra un área de la superficie con oro y una sin oro para su comparación.	29
Figura 4-1: (a) Imágenes ópticas de la superficie de la plantilla de alúmina previo a la síntesis de nanotubos. También se muestran imágenes ópticas de la muestra con LC-CNTs (b) previo y (c) posterior al depósito de electrodo de oro.	31
Figura 4-2: Imágenes SEM del dispositivo desde diversos ángulos para mejor comprensión morfológica y análisis de dimensiones de interés. a, d y f: 45° respecto a la superficie. d y f: electrodo de oro sobre la plantilla. b: paralela a la superficie y 40° aproximadamente respecto a una cara lateral del dispositivo. c y e: paralelas a la superficie y perpendiculares a una de las caras laterales. g y h: vistas superiores del dispositivo (perpendicular a la superficie), antes y después del depósito de oro.	34
Figura 4-3: Histogramas de las distancias obtenidas por análisis de imágenes SEM de (a) eje mayor y menor de los poros de las caras superior e inferior de la plantilla de alúmina y (b) distancia entre poros vecinos de ambas caras.	35
Figura 4-4: Variación del diámetro de los nanoporos al modificar el flujo de C ₂ H ₂ para las tres temperaturas estudiadas. Los círculos vacíos representan la dimensión de los poros en la alúmina previo a la síntesis de LC-CNTs a modo de referencia.	36
Figura 4-5: Diámetros de los nanoporos, medidos posterior a la síntesis de LC-CNTs, en la que se utilizó un flujo de 5 sccm de C ₂ H ₂ a tres temperaturas diferentes. Las barras a la izquierda indican el diámetro de poros de la alúmina sin carbono como referencia.	37
Figura 4-6: Imágenes TEM de los LC-CNTs de 9 muestras sintetizadas bajo distintas condiciones detalladas en cada cuadro (temperatura de síntesis y flujo de C ₂ H ₂ durante la CVD). Se muestra un inserto de la distribución de anchos de pared del CNT y algunos cuadros muestran una imagen ampliada de esta pared.	39

Figura 4-7: Bajo 1 nm de pared de nanotubo, estos comienzan a perder su forma y colapsan sobre si mismos o no resisten al tratamiento de degradación de la alúmina.....	41
Figura 4-8: Ancho de pared de los LC-CNTs según el flujo de C ₂ H ₂ utilizado durante la síntesis. Los puntos cerrados indican valores obtenidos desde las imágenes TEM. Se realizó un ajuste lineal a estos valores (línea continua) para extrapolar hacia valores más bajos de flujo (línea punteada). Los puntos abiertos indican valores de ancho de pared obtenidos mediante extrapolación. El gráfico inserto presenta una amplificación de los valores extrapolados.	42
Figura 4-9: Imágenes HR-TEM de la pared de tres LC-CNTs distintos (a,b,c) de la muestra sintetizada a 800 °C – 10 sccm de C ₂ H ₂ . Los cuadros d, e y f muestran las líneas de referencia utilizadas para medir la distancia interplanar.....	44
Figura 4-10: Histograma de las distancias entre planos de carbono medidas en distintos puntos de la pared de tres LC-CNTs sintetizados a 800 °C y 10 sccm. La distancia promedio es de $0,36 \pm 0,04$ nm. ...	44
Figura 4-11: Patrón de difracción de electrones de cuatro muestras analizadas en el microscopio de transmisión de electrones.....	45
Figura 4-12: Espectros Raman de LC-CNTs sintetizados a 650 °C, 700 °C y 800 °C. Se muestra la deconvolución del espectro al inferior de cada cuadro para la identificación de los picos Raman. El ancho de pared promedio para cada espectro se muestra a la derecha en nanómetros.	47
Figura 4-13: Parámetros característicos de los picos Raman obtenidos de la deconvolución de los espectros. Se muestra (a) la posición del pico, (b) razones entre intensidades y el ancho a media altura. Todo esto con respecto al ancho de pared promedio de los LC-CNTs. Los parámetros analizados se diferencian por color. Las temperaturas de síntesis de las muestras se diferencian por forma del marcador.	48
Figura 5-1: (a) Fotografía del montaje de cuatro dispositivos montados en el porta muestras. (b) Esquema de un dispositivo montado en la configuración de dos puntas y (c) en la configuración de cuatro puntas.	53
Figura 5-2: (a) Curva G-T de referencia. Representa la conductancia eléctrica en función de la temperatura en una muestra. Cada punto de la curva G-T se obtiene como la pendiente de (b) la curva I-V, la cual representa la intensidad de corriente eléctrica en función de la diferencia de potencial entre los electrodos superior e inferior de la muestra.....	55
Figura 5-3: Curvas de conductancia eléctrica (escala logarítmica) en función de la temperatura para 9 muestras. Se indica el ancho de pared promedio de los LC-CNTs de cada muestra.	56
Figura 5-4: Acercamiento a las curvas G-T para las 6 muestras más conductoras eléctricamente (escala logarítmica).....	56
Figura 5-5: Conductancia eléctrica en función de la temperatura de una muestra sin LC-CNTs.....	57

Figura 5-6: Resistividad eléctrica (escala logarítmica) de los LC-CNTs en función de su ancho de pared promedio. Cada temperatura de síntesis se representa por un color y una forma distinta.	59
Figura 5-7: Conductancia eléctrica normalizada por su máximo valor para cada muestra. Se presentan las curvas G-T separadas por temperatura de síntesis de los LC-CNTs. 800 °C arriba, 700 °C centro, 650 °C abajo. Escala lineal.	61
Figura 5-8: Ajuste de la conductancia eléctrica por <i>Hopping</i> , con parámetro $d = 1$, $d = 2$ y $d = 3$, a las curvas G-T de las tres muestras de pared de nanotubo más delgada, sintetizadas a 650 °C (arriba), 700 °C (centro) y 800 °C (abajo).	64
Figura 5-9: Ajuste de la conductancia eléctrica según el modelo de Bloch-Grüneisen, a la curva G-T de la muestra de pared de nanotubo más ancho. Los círculos negros representan los resultados y la línea representa el ajuste.	66
Figura 5-10: Ajuste de las conductancias eléctricas de ambos mecanismos de transporte a las curvas G-T de todas las muestras analizadas. Se muestran ordenadas según el ancho de pared promedio de los LC-CNTs. Los círculos negros representan los resultados y las líneas representan los ajustes.	68
Figura 5-11: Parámetro T_0 del ajuste del transporte eléctrico por <i>Hopping</i> , en función del ancho de pared de los nanotubos para las tres temperaturas de síntesis. Escala logarítmica.	70
Figura 5-12: Parámetro θ obtenido del ajuste de la conductancia eléctrica según el mecanismo de Bloch-Grüneisen a las muestras que presentaron este comportamiento.	72
Figura 5-13: Parámetro ρ_0 obtenido como la extrapolación de la resistividad eléctrica hacia temperatura nula.	73
Figura 6-1: Esquema del dispositivo sensor resistivo de gases. El dispositivo está compuesto por un arreglo de LC-CNTs sintetizados dentro de una plantilla de alúmina porosa. La plantilla está soportada en un sustrato de silicio y posee un electrodo de oro en la cara superior. Se muestran moléculas de analito ingresando a los LC-CNTs, las cuales se intentan detectar.	75
Figura 6-2: Imagen SEM del dispositivo fabricado con LC-CNTs sintetizados con 5 min de CVD. (a) y (b) son vistas superior del dispositivo, antes y después del depósito del electrodo de oro respectivamente. (c) Imagen de la vista lateral del dispositivo (electrones secundarios), que muestra la altura de los poros y el espesor del electrodo de oro. (d) Imagen de la vista lateral del dispositivo (electrones retro dispersados) que muestra la penetración de oro dentro de los nanotubos.	77
Figura 6-3: (a), (b) y (c) corresponden a micrografías TEM de LC-CNTs sintetizados con 5 min, 20 min y 30 min de tiempo de CVD respectivamente. (d) HR-TEM de los LC-CNTs del cuadro (c). En la tabla (e) se enumeran el tiempo de síntesis de CVD y tanto el diámetro externo como el espesor de pared de los LC-CNTs obtenidos a partir de las imágenes HR-TEM. El gráfico (f) muestra el grosor de la	

pared de los LC-CNTs en función del tiempo de síntesis, en el que se incluyó un ajuste lineal de los datos para extrapolación a menores tiempos.	78
Figura 6-4: Espectros Raman de LC-CNTs sintetizados por 5, 10, 20 y 30 min. Se muestra un ejemplo de la deconvolución realizada para la identificación de 4 picos Raman.....	79
Figura 6-5: Se muestran gráficos de la dependencia respecto al tiempo de CVD de los siguientes parámetros: a) la posición de los picos de resonancia $7A_1$, D, $5A_1$ y G, b) el ancho total a mitad del máximo (FWHM) de los picos G y D y c) las razones de intensidad de los picos $I(D)/I(G)$, $I(7A_1)/I(D)$ y $I(5A_1)/I(D)$	80
Figura 6-6: Respuesta resistiva en función del tiempo de un dispositivo con LC-CNTs sintetizados durante 5 min. Se definen tres tiempos característicos de la respuesta resistiva.	83
Figura 6-7: Respuesta resistiva máxima, luego de 2 min de exposición a 50000 ppm de H_2 , bajo diferentes voltajes entre los electrodos de la muestra.....	86
Figura 6-8: Respuesta resistiva máxima, luego de 2 min de exposición a 50000 ppm de C_2H_2 , bajo diferentes voltajes entre los electrodos de la muestra.....	86
Figura 6-9: Respuesta resistiva en función del tiempo para 5 ciclos de exposición con diferentes concentraciones de (arriba) H_2 y (abajo) C_2H_2 . La muestra corresponde a LC-CNTs sintetizados por 5 min. Los gráficos insertos muestran la respuesta máxima para cada concentración utilizada (luego de 2 min de exposición).....	88
Figura 6-10: Curvas representativas de respuesta resistiva para un ciclo de H_2 (rojo) y C_2H_2 (negro) de la muestra sintetizada por 5 min (0,5 nm de ancho de pared promedio). Los datos son presentados con escala vertical independiente.	89

Resumen

Este trabajo de investigación presenta la fabricación y el estudio de mecanismos de transporte eléctrico en dispositivos basados en arreglos de nanotubos de carbono de baja cristalinidad (LC-CNTs). Los LC-CNTs fueron sintetizados mediante depósito químico en fase vapor sin catalizador, utilizando acetileno (C_2H_2) como gas precursor y una membrana autosoportada de alúmina nanoporosa como plantilla. Se varió el flujo de C_2H_2 y la temperatura de la síntesis entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ con el propósito de modificar las propiedades eléctricas de los LC-CNTs. Los dispositivos fueron caracterizados principalmente por microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman.

La plantilla de alúmina nanoporosa fue fabricada mediante anodización de dos etapas. El espesor de la plantilla resulta de $30,1 \pm 0,1\text{ }\mu\text{m}$, lo que determina el largo de los LC-CNTs. El diámetro de los nanoporos es de $78,2 \pm 5,2\text{ nm}$ y la distancia entre ellos es de $102,2 \pm 5,0\text{ nm}$.

Variando las condiciones de síntesis, se obtuvieron LC-CNTs con distinto ancho de pared. La pared de nanotubos más gruesa fue de 10 nm , mientras que para las paredes más delgadas se obtuvo un valor estimado de $0,2\text{ nm}$. Se obtuvo una relación lineal entre el ancho de pared y el flujo de gas precursor, para una temperatura dada, y mediante microscopía de transmisión de alta resolución, fue posible observar planos cristalinos nanométricos en los nanotubos de pared más gruesa. La distancia entre los planos es de $0,36 \pm 0,04\text{ nm}$, la cual corresponde efectivamente a la distancia entre planos de grafeno. Por último, mediante espectroscopía Raman, se observaron resonancias características de materiales carbonáceos de baja cristalinidad enlazados mediante hibridación sp^2 . Se observó por esta técnica un leve aumento de cristalinidad al aumentar el flujo de precursor para las síntesis a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Para el estudio de los mecanismos de transporte eléctrico en los LC-CNTs, se midió la conductancia eléctrica en función de la temperatura entre 10 K y 300 K, mediante contacto directo a dos y cuatro punta. Se obtuvo conductancias eléctricas a temperatura ambiente desde $10^{-6} \Omega^{-1}/\text{mm}^2$ para las muestras sintetizadas a menor flujo y temperatura, hasta $1 \Omega^{-1}/\text{mm}^2$ para las muestras sintetizadas a mayor flujo y temperatura. Esta diferencia de conductancia crece a 11 órdenes de magnitud al comparar los valores obtenidos a bajas temperaturas. Las diferencias de ancho de pared observadas no son suficientes para explicar las variaciones de la conductividad eléctrica medida. Los LC-CNTs con ancho de pared sobre 0,45 nm presentan resistividades similares en torno a $0,24 \pm 0,10 \Omega\text{cm}$. Mientras que los nanotubos con ancho de pared bajo los 0,45 nm presentan un aumento drástico de la resistividad eléctrica de dos a tres órdenes de magnitud, alcanzando los $1200 \Omega\text{cm}$ para la muestra de pared más delgada sintetizada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Considerando las diferencias observadas en las curvas de conductancia eléctrica, tanto en magnitud como en forma, se proponen dos mecanismos de transporte eléctrico en paralelo para explicar los comportamientos observados. Estos son el mecanismo de *Hopping* de rango variable tridimensional, usado generalmente para sistemas no ordenados con estados electrónicos localizados y el mecanismo de transporte según la fórmula de Bloch-Grüneisen, usado para materiales metálicos. Para los LC-CNTs de carbono de ancho de pared menor a 0,45 nm, el transporte es dominado completamente por *Hopping* puro. Para las muestras de pared más ancha, se presentan ambos mecanismos de transporte de forma paralela y a medida que aumenta el ancho de pared y la temperatura de síntesis, el mecanismo de Bloch-Grüneisen domina en mayor proporción, hasta dominar completamente en la muestra de pared más gruesa sintetizada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Para las muestras sintetizadas a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ y $700 \text{ }^\circ\text{C}$, el ancho de pared es la variable que determina la conductancia eléctrica de los LC-CNTs y no la temperatura de síntesis. Se concluyó que el ancho de la pared determina el parámetro de decaimiento espacial de la función de onda de los estados electrónicos. Por otro lado, al aumentar la temperatura de síntesis a

800 °C, sí se disminuye considerablemente el decaimiento espacial sin aumentar el ancho de pared.

Mediante un análisis de los parámetros de ajuste de la ecuación de Bloch-Grüneisen a las curvas de conductancia, se obtiene que la temperatura de Debye (θ) varía entre 770 K y 2500 K, lo cual concuerda con valores reportados para otros materiales carbonáceos. Este valor no presenta una tendencia clara, por lo que no se logra relacionar las distintas condiciones de síntesis a la cristalinidad de las muestras mediante este método. Otros parámetros de ajuste, como la constante de acoplamiento y la resistividad residual, tampoco presentaron tendencias que aporten al entendimiento de la dependencia entre parámetros de síntesis y propiedades eléctricas del material.

Debido a las interesantes propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono, se realizó un estudio del desempeño de estas nanoestructuras como elemento principal para sensores de gases resistivos. Para esto se fabricaron dispositivos mediante los mismos procedimientos anteriormente mencionados, excepto que la plantilla de alúmina esta vez es soportada en un sustrato de silicio y posee un espesor de 2,5 μm aproximadamente. Todos los LC-CNTs fueron sintetizados a 650 °C, con flujo de C_2H_2 constante y el tiempo de depósito de carbono se varió entre 1 y 30 min. De la caracterización por microscopía de transmisión electrónica se obtuvo que los anchos de pared de los nanotubos van desde 0,1 nm y 3,0 nm para diferentes muestras. No se observan planos cristalinos en ninguno de los casos. El método de detección de gases fue a través de cambios en la resistencia eléctrica del dispositivo debido a la presencia de distintas concentraciones de analito en su entorno, entre 10000 y 50000 ppm de acetileno (C_2H_2) e hidrógeno (H_2). Esto se llevó a cabo en una cámara de vidrio a presión atmosférica a 21 °C en ambiente inerte (argón).

De los resultados se concluye que los LC-CNTs presentan un comportamiento de semiconductor tipo p , ya que la adsorción de moléculas reductoras causa un aumento de la resistencia eléctrica. Las muestras que presentaron respuesta resistiva al H_2 son las que poseen una pared de nanotubo en el rango entre 0,4 nm y 1,0 nm y al C_2H_2 entre 0,4 nm y 1,9 nm. Se observa una fuerte dependencia de la respuesta resistiva al ancho de pared de los LC-CNTs. Esto se debe a que la adsorción de moléculas afecta en mayor medida a

la resistencia eléctrica total cuando una mayor proporción de la muestra corresponde a superficie. Los LC-CNTs de pared menor a 0,4 nm presentaron conductancias eléctricas bajas, tales que el ruido eléctrico fue más alto que la respuesta que se estaba buscando (del orden de 1%).

La respuesta resistiva exhibe un comportamiento cuasi lineal respecto a la concentración de analito utilizada. Las respuestas máximas obtenidas fueron de alrededor del 6% para C_2H_2 y 3% para H_2 para una concentración de 50000 ppm. Para ambos analitos, el tiempo de respuesta fue inferior a 15 s, lo cual corresponde a lo que demora el analito en recorrer la distancia entre el controlador de flujo y la muestra. El tiempo de medio máximo de respuesta se obtuvo entre 15 s y 25 s para todos los casos, siendo solo un par de segundos más rápido para H_2 que para C_2H_2 . Y finalmente, el tiempo de recuperación fue menor a 30 s para el H_2 y más de 2 min para el C_2H_2 . Esto se explica porque el par de electrones de la molécula de H_2 interactúa con los huecos de la superficie del LC-CNT, saturando los sitios donde interactuar, mientras que la molécula de C_2H_2 se adsorbe mediante interacción de sus orbitales π con los orbitales π de la configuración sp^2 del carbono en el LC-CNT, lo que permite un apilamiento π - π de más de una molécula de C_2H_2 en el mismo sitio. Esto también explica la mayor respuesta resistiva al C_2H_2 en comparación con el H_2 .

1 Introducción

Los nanotubos de carbono (CNTs) son una de las formas alotrópicas del carbono, como también lo son el diamante, el fullereno y el grafeno, entre otros. Un nanotubo de carbono es equivalente a una o varias capas de grafeno enrolladas en sí mismas formando un cilindro. Sus dimensiones son tales que su diámetro está en el rango de los nanómetros y su largo generalmente en el rango de los micrómetros. Debido a la diferencia de dos o más órdenes de magnitud entre diámetro y largo es que se les clasifica como estructuras cuasi-unidimensionales ¹. En su forma pura, todos los átomos de carbono se encuentran enlazados con hibridación sp^2 ¹, lo cual no se consigue en su totalidad experimentalmente, por lo que la proporción de enlaces sp^2 respecto a enlaces sp^3 y respecto a otros defectos en la red cristalina define el nivel de grafitización del material.

Los CNTs fueron identificados por primera vez el año 1991 por Iijima durante la síntesis de fullereno mediante arcos de plasma ². Desde ese momento, los estudios teóricos y experimentales relacionados a las propiedades de los nanotubos de carbono han aumentado drásticamente ¹. Se ha demostrado que los CNTs poseen propiedades mecánicas muy interesantes. Por ejemplo, su rigidez (módulo de Young) es más grande que la mayoría de los materiales, lo cual permite su utilización en forma de fibras que mejoran las propiedades estructurales de otros materiales ^{3,4}. En el ámbito eléctrico, su comportamiento es ajustable, pudiéndose comportar como semiconductores o conductores dependiendo de su quiralidad ⁵⁻⁷ e incluso como superconductores a bajas temperaturas ^{8,9}. El control de su estructura electrónica, sumado a su cuasi-unidimensionalidad, los vuelven unos prometedores candidatos para la nanoelectrónica. Algunas de las aplicaciones actuales son su uso en supercapacitores, actuadores eléctricos, polímeros conductores, electrodos en baterías de litio, dispositivos emisores de campo, puntas de prueba para microscopía, entre otros ¹⁰. Se proyecta que también jueguen un rol importante en optoelectrónica, sensores biológicos, químicos y físicos, memorias no volátiles, transistores de efecto campo, nanoconductores, entre otros elementos electrónicos ¹⁰⁻¹².

Los nanotubos de carbono también han sido utilizados como elementos centrales en dispositivos sensores de gases resistivos ¹³. Esto quiere decir que su resistencia eléctrica varía en presencia de ciertos compuestos en su entorno. Se han realizado estudios, tanto en materiales puramente de carbono ¹⁴, como en materiales híbridos basados en carbono ^{15,16}. Los resultados son muy variados y dependen de las distintas características morfológicas de los tubos, como también de tratamientos posteriores como decoración, dopaje, calentamiento o funcionalización ^{15,17-19}.

Los CNTs pueden ser elaborados mediante la técnica descarga de arco ^{2,20,21}, ablación láser ²² y también por depósito químico en fase vapor, el cual puede ser con uso de nanopartículas metálicas como catalizadores ^{7,23-26} o sin uso de catalizadores ²⁷⁻²⁹. Las técnicas de descarga de arco y ablación láser producen CNTs con una dispersión de dimensiones muy amplia y sin un ordenamiento definido. Mientras que la síntesis por depósito químico en fase vapor, también llamada pirólisis de hidrocarburos en este caso particular, permite la fabricación de CNTs de dimensiones controladas y crecidos de forma paralela. Esto es una ventaja importante al considerar que sus dimensiones pueden afectar sus propiedades físicas, además de asegurar reproducibilidad al escalar la fabricación para sus aplicaciones tecnológicas.

Debido a los variados comportamientos eléctricos que pueden presentar los nanotubos de carbono dependiendo de sus propiedades morfológicas/cristalográficas, es de gran importancia entender cómo las condiciones de síntesis pueden afectar a estas propiedades ⁷. En este trabajo, utilizamos el método de fabricación de depósito químico en fase de vapor sin catalizador. Se utilizó una plantilla nanoporosa (óxido de aluminio anodizado), debido a que permite lograr un alto control de las dimensiones de los CNTs, es escalable y tiene un costo relativamente bajo. Esta técnica permite un crecimiento de un arreglo de miles de millones de nanotubos en paralelo garantizando homogeneidad macroscópica ²⁷.

En primer lugar, se realizó un estudio de los mecanismos de transporte eléctrico presentes en los CNTs, según las condiciones de síntesis y las propiedades físicas resultantes, como el ancho de pared de los tubos y su cristalinidad. Para este estudio, los

CNTs fueron crecidos dentro de plantillas de alúmina nanoporosa sin otro material de soporte (Figura 1-1a). En segundo lugar, se realizó un estudio del desempeño de los CNTs como sensores de gases. Para esto, los CNTs fueron crecidos dentro de plantillas de alúmina nanoporosa soportada en silicio (Figura 1-1b).

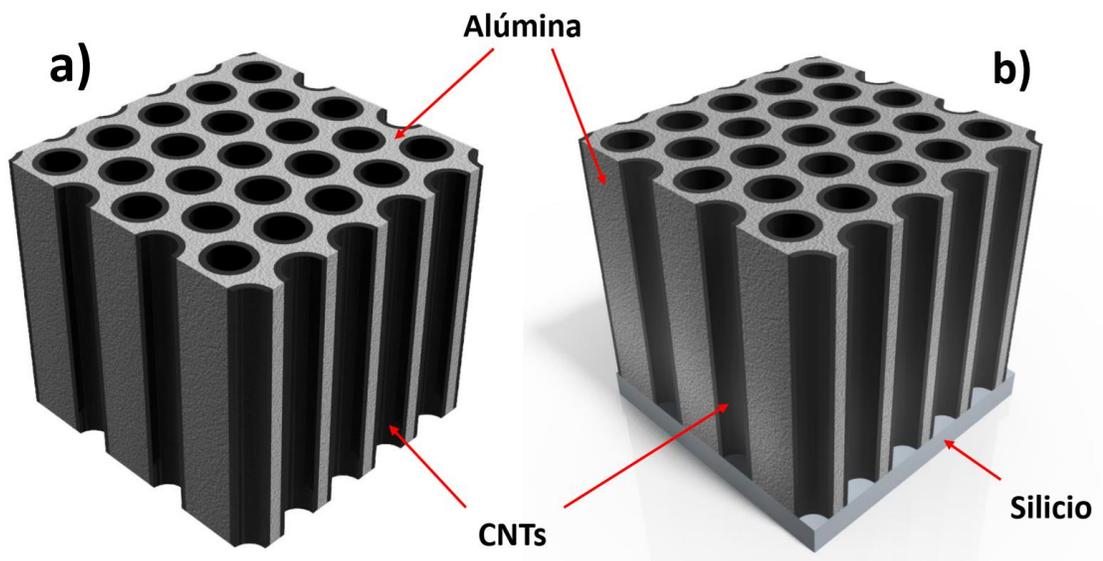


Figura 1-1: Bosquejo de arreglo de nanotubos de carbono crecidos en alúmina nanoporosa (a) sin soporte o autosuportada y (b) soportada en un sustrato de silicio.

2 Técnicas Experimentales

2.1 Anodización

La anodización es un proceso químico de oxidación controlada. Esta fue utilizada para la fabricación de las plantillas de alúmina nanoporosa (AAO) a partir de láminas de aluminio. Se utilizaron láminas con un 99,997% de pureza (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) y de 100 μm de espesor, las que fueron sometidas a un tratamiento previo a la anodización. Este tratamiento consiste en una serie de lavados ultrasónicos de 5 min cada uno, en el siguiente orden: detergente, agua destilada, acetona e isopropanol. Luego se realiza un calentamiento (o *annealing* en inglés) a 300 °C durante 2 h en un horno tubular horizontal (MTI, modelo OTF 1200X) en atmósfera de argón, para finalmente realizar un pulido electroquímico en una disolución $\text{HClO}_4\text{:EtOH}$ (1:4). El pulido electroquímico (o electropulido) se realiza dentro de una celda de anodización regulada a 5 °C con un voltaje de 20 V aplicado entre el contraelectrodo y muestra, durante 50 min. Este procedimiento fue el más efectivo para obtener una superficie limpia, plana y propicia para obtener poros ordenados luego de la anodización según los resultados de un estudio realizado por L. Fernández e I. Muñoz en el laboratorio del profesor Samuel A. Hevia ³⁰.

La anodización se realiza en dos etapas, con el propósito de obtener una membrana porosa altamente ordenada ^{27,31}. Ambas etapas se realizan dentro de una celda en ácido oxálico 0,3 M como solución electrolítica a 5 °C y con un voltaje de 40 V aplicado entre los electrodos (Figura 2-1). La primera etapa es de 13 h, tiempo necesario para obtener un orden hexagonal de los poros como se muestra en la Figura 2-2. Esta película de alúmina obtenida sobre la película de aluminio presenta poros desordenados en su superficie, los que fueron generados en el inicio de la anodización, por lo que es necesario removerla selectivamente mediante una disolución compuesta por ácido fosfórico al 6,0 wt% y ácido

crómico al 1,8 wt% a una temperatura regulada de 60 °C durante 3 h. Luego de la remoción, sobre la película de aluminio se obtiene un patrón de cavidades de baja profundidad, con ordenamiento hexagonal, que sirve de semilla para la formación de nuevos poros, ahora ordenados, durante la segunda etapa de anodización. El tiempo de la segunda etapa es de 10 h y 42 min. Este define la altura (o espesor) que tendrá la plantilla.

Una vez obtenido el espesor deseado de la alúmina nanoporosa se procede a remover selectivamente el aluminio restante que no fue oxidado. Para esto se sumerge la plantilla en una disolución de CuCl_2 al 20% en HCl 0,1 M a 21 °C durante 5 min, tiempo suficiente para disolver todo el aluminio y dejar la plantilla sin soporte (autosoportada). Finalmente, la plantilla de alúmina es sometida a un ataque químico (o *etching* en inglés) de ácido fosfórico al 5 wt% a 21 °C por 50 min para remover la capa inferior de alúmina y lograr obtener poros abiertos en ambas caras de la plantilla. El procedimiento de preparación y anodización se muestran resumidos en un diagrama en la Figura 2-2. La Figura 2-3 muestra un esquema de la plantilla de alúmina (AAO) autosoportada resultante.

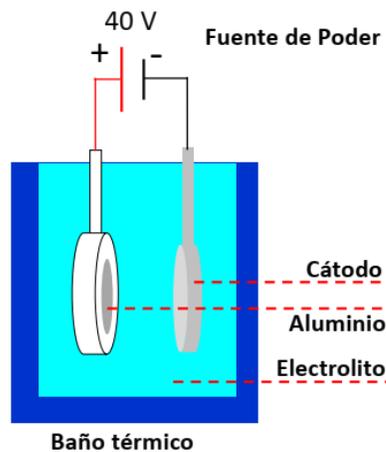


Figura 2-1: Celda de anodización donde se fabrica la plantilla de alúmina nanoporosa.

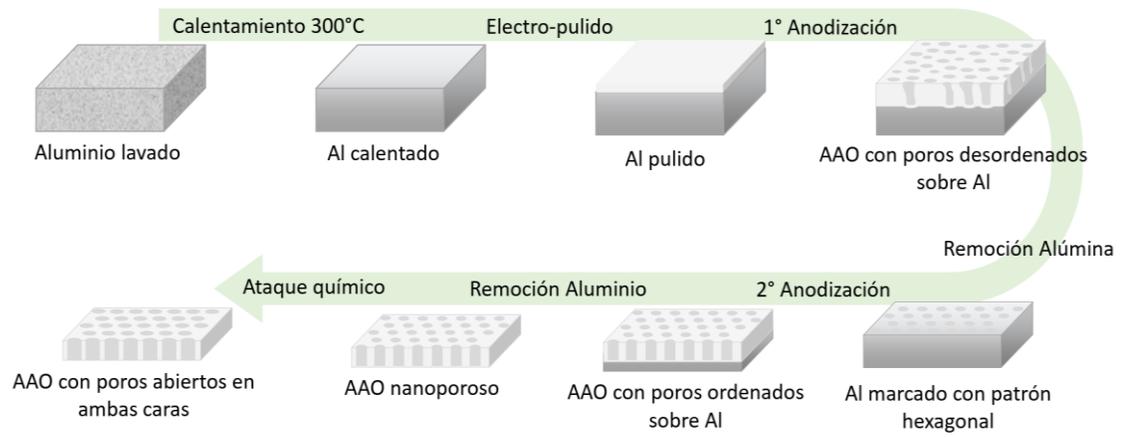


Figura 2-2: Preparación de la plantilla de alúmina nanoporosa.

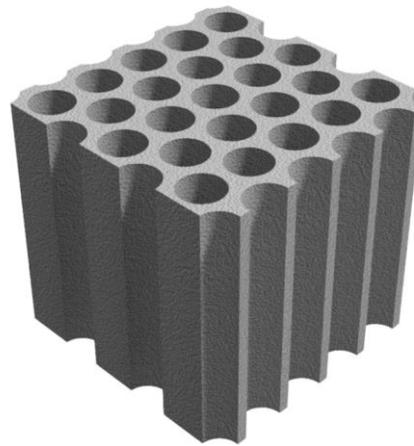


Figura 2-3: Esquema en perspectiva de la plantilla de alúmina autosoportada resultante. Los poros están orientados verticalmente, paralelos entre ellos y con un orden hexagonal.

2.2 Depósito Químico en Fase Vapor (CVD)

La síntesis de CNTs se llevó a cabo mediante la técnica llamada depósito químico en fase vapor (CVD) sin uso de catalizador. Esta técnica consiste en exponer un sustrato a un ambiente con gases precursores a alta temperatura. El aumento controlado de temperatura debe ser suficiente para lograr la descomposición o pirólisis de los compuestos gaseosos, así los átomos de interés reaccionan fácilmente con la superficie del sustrato creando un depósito delgado. En este caso se utilizó un horno tubular horizontal marca MTI, modelo OTF 1200X, de una etapa (Figura 2-4).



Figura 2-4: Horno tubular MTI, modelo OTF 1200X, donde se realiza el proceso CVD (sobre 600 °C) para el crecimiento de CNTs dentro de las plantillas de alúmina nanoporosa.

Diferentes curvas de temperatura son configuradas en la rutina de operación del horno de acuerdo con el depósito de carbono deseado. Los parámetros de síntesis son: tasa de aumento de temperatura, temperatura de síntesis y tiempo de síntesis de CNTs. Otro parámetro es la composición y concentración de la mezcla de gases que entra al horno durante el depósito, la cual se regula mediante controladores de flujo marca Alicat, modelo MC500 (Figura 2-5).



Figura 2-5: Sistema controlador de flujos de gases hecho en laboratorio. Basado en controladores marca Alicat, modelo MC500. Permite la elaboración de mezclas de gases con concentración y flujo determinado para el depósito CVD. Cuenta con control manual y remoto a través de un software programado en laboratorio.

La síntesis de CNTs consiste en el ingreso controlado de C_2H_2 (fuente de carbono) al tubo del horno CVD, en el cual se encuentra montada horizontalmente una plantilla de alúmina nanoporosa. La concentración de C_2H_2 se varía modificando el flujo de C_2H_2 que ingresa al tubo del horno mientras se mantiene constante el flujo del gas de fondo (argón). Se utilizó una tasa de calentamiento de $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en un ambiente inerte (argón a 200 sccm) para todos los depósitos. Una vez alcanzada la temperatura de síntesis, se da paso al flujo de C_2H_2 a través del horno CVD. Finalmente, una vez cumplido el tiempo de síntesis, el flujo de C_2H_2 es interrumpido y el horno se apaga para volver a temperatura ambiente ($21\text{ }^\circ\text{C}$) manteniendo el flujo de argón.

Para la síntesis de los CNTs fue necesaria la implementación completa de un sistema de líneas de gases, control de flujo de gases, instalación de horno CVD y diseño de software (en LabView) para la automatización de todos estos procesos.

2.3 Depósito de Metales Mediante Evaporación por Haz de Electrones

Se utilizó la técnica de evaporación de metales por haz de electrones, la cual consiste en colisionar electrones contra una pieza metálica del material a evaporar dentro de una cámara de alto vacío. Los electrones son emanados desde un cátodo de tungsteno que es calentado mediante efecto Joule. La nube de electrones en torno al cátodo es acelerada por una diferencia de potencial (alto voltaje) entre este y el soporte del objetivo (ánodo). Los electrones son enfocados sobre el material a evaporar mediante un sistema de lentes electromagnéticas que garantizan un calentamiento homogéneo y gradual.

En este caso, se realizó un depósito de oro, para lo cual se utilizan láminas de oro (99,9% pureza) que son evaporadas a una tasa de $0,4 \text{ \AA/s}$ en una cámara de vacío marca Balzers (Figura 2-6) equipado con un evaporador de haz de electrones marca Temescal, modelo STIH-270-2P operado a 8 kV y una micro balanza de cuarzo para medir la tasa de evaporación y el espesor depositado. Todo el proceso se realiza en alto vacío entre $8 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ y $8 \times 10^{-6} \text{ mbar}$.

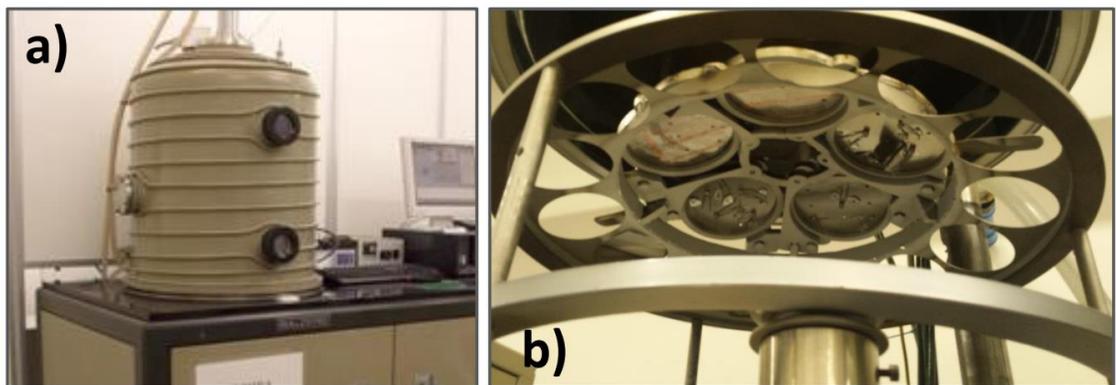


Figura 2-6: Evaporador marca Balzers equipado con un haz de electrones marca Temescal, modelo STIH-270-2P. (a) Vista exterior del equipo y (b) vista de la zona donde se deposita el oro dentro de la cámara.

2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de formación de imágenes de alta resolución (nanométrica) en superficies sólidas, a partir de la detección de partículas dispersadas y emitidas, producto de la interacción de un haz de electrones (denominados electrones primarios) y la superficie de interés. El haz de electrones es producido y enfocado por un cañón de electrones. Este consta de un cátodo que provee electrones libres (por emisión termoiónica o emisión de campo) y que son acelerados por una diferencia de potencial entre el cátodo y la muestra (ánodo), y enfocados por un conjunto de lentes electromagnéticas. Los electrones primarios impactan sobre un área de pocos nanómetros cuadrados de la muestra, promoviendo fenómenos como la dispersión elástica de electrones primarios (retrodispersión), emisión de electrones secundarios (dispersión inelástica) y emisión electromagnética.

La construcción de imágenes se lleva a cabo principalmente mediante diferencias en el conteo de electrones emitidos o dispersados desde cada punto de enfoque. Esta diferencia se debe a variación en composición de la muestra (número atómico, densidad, estados electrónicos), como también al ángulo de incidencia de los electrones primarios. Existe una fuerte relación entre el ángulo de incidencia del haz primario y la cantidad de electrones secundarios emitidos, lo que permite, mediante un detector de estos electrones, construir imágenes topográficas de alta resolución ³².

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico marca FEI, modelo Quanta 250 FEG, equipado con un cátodo de emisión de campo, operado entre 10 kV y 30 kV.

2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es otra técnica de formación de imágenes de alta resolución a partir de la detección de electrones transmitidos a través de un material de interés. Es utilizada principalmente para el estudio de la morfología, cristalinidad y composición de un material. La mayoría de estos microscopios pueden generar imágenes de campo claro y oscuro, difracción de electrones, contraste de fase y espectroscopía de rayos-X (EDS). Al igual que la microscopía electrónica de barrido (SEM), requiere de un cañón de electrones que genere y enfoque un haz de electrones sobre el área a analizar. Los electrones pueden ser reflejados o perder toda su energía por colisiones inelásticas (en ambos casos no contribuyen a la imagen) o pueden ser transmitidos hasta un detector de electrones, el cual se encuentra 180° respecto al haz incidente, en el lado opuesto de la muestra. La intensidad del haz transmitido depende de varios factores, como la densidad de masa, el número atómico y el espesor de la muestra, por lo cual, mediante esta técnica, es posible obtener información como la morfología, dimensiones o distribución espacial de muestras heterogéneas.

Si el material posee algún grado de cristalinidad, los electrones son difractados durante la transmisión. Esto produce un patrón de difracción que entrega información sobre la red cristalina del material en cuestión. Gracias a esto es posible determinar grado y orientación cristalino, como también composición atómica y molecular de ciertos cristales ³³.

Para el estudio de la cristalinidad de los CNTs y la medición del ancho de pared de estos mismos, se utilizó un microscopio de transmisión de alta resolución (HR-TEM) marca FEI, modelo Tecnai ST-F20. Para esto fue necesario una preparación previa de las muestras, la cual consiste en disolver la alúmina mediante hidróxido de sodio 3,5 M a 21 °C y separar los restos de alúmina de los CNTs. Este proceso se repite 3 veces para luego enjuagar los tubos con agua destilada y finalmente suspenderlos en isopropanol. Se somete la solución a una agitación ultrasónica para aumentar la dispersión de los CNTs.

La solución es depositada por goteo en grillas de carbono (Lacey Carbom Film, Copper, 300 Mesh) para ser analizadas en el microscopio de transmisión.

2.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman, junto con la absorción infrarroja, son las principales técnicas utilizadas para estudiar estados vibracionales en moléculas. Esta provee información química estructural de los materiales analizados permitiendo identificarlos ya que los espectros Raman son patrones característicos de cada estructura molecular (“huella digital”). Es una técnica muy versátil y no invasiva que permite el análisis de muestras en cualquiera de sus 3 estados (sólido, líquido y gaseoso), como también en forma de bulto, superficial o partículas microscópicas.

La espectroscopía Raman se basa en un fenómeno de dispersión electromagnética inelástica en el cual los fotones incidentes interactúan con los estados vibracionales absorbiendo o entregando energía, por lo que el fotón dispersado contiene mayor o menor energía que el fotón incidente. Esta diferencia de energía es denominada corrimiento Raman y junto con el resto de los corrimientos detectados, conforman un espectro característico para este material ³⁴.

Para realizar un análisis de composición y cristalinidad de los CNTs se utilizó un espectrómetro Raman Horiba, modelo LabRam010, equipado con un láser de longitud de onda de 632,5 nm y un espectrómetro Raman Witec Alpha300RA, equipado con un láser de 532 nm.

2.7 Medidas Eléctricas por Contacto

Para las mediciones de transporte eléctrico se pueden utilizar dos métodos de contacto directo, el de dos puntas y el de cuatro puntas. El método a dos puntas consiste en aplicar una diferencia de potencial entre dos puntos. Esto genera una corriente eléctrica a través de la muestra a estudiar, la cual es medida con un amperímetro conectado en serie. Mientras que el método de cuatro puntas consiste en generar una corriente eléctrica constante a través de la muestra y medir la diferencia de potencial generada en dos puntos por donde circule esta corriente eléctrica conocida. El método específico que se utilizó para realizar las mediciones de transporte eléctrico depende de la resistencia eléctrica de cada muestra. Siendo el método de dos puntas utilizado para mediciones de baja conductancia eléctrica y el método de cuatro puntas para mediciones de alta conductancia eléctrica. Los rangos específicos de conductancia para cada método son detallados en la sección “Montaje y Software”.

Se explica en la Figura 2-7 la configuración de cuatro puntas real utilizada en un CNT (esquema) ya que esta no es exactamente la configuración estándar de cuatro puntas. Debido a que los CNTs sintetizados se encuentran dentro de nanoporos de la alúmina, estos son accesibles únicamente por los extremos, donde se encuentra un electrodo de oro. No existen otros puntos de contacto, además de los electrodos superior e inferior, para realizar la configuración de cuatro puntas de manera estándar.

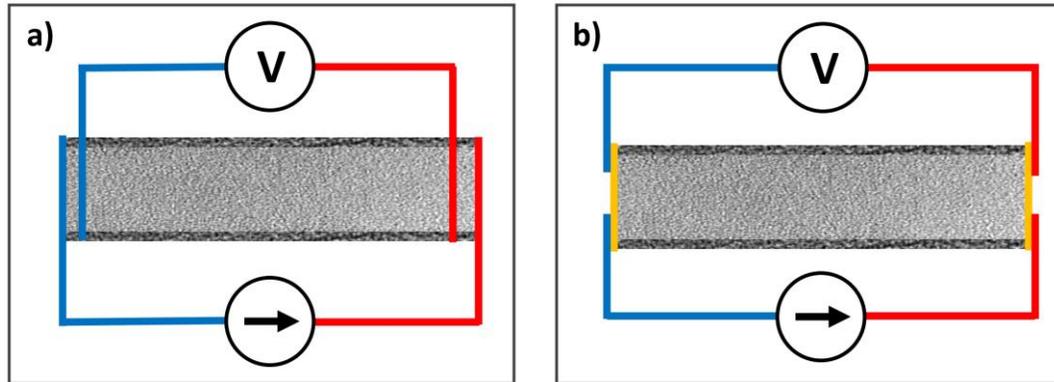


Figura 2-7: Representación de la configuración para medir transporte eléctrico en un CNT (a) a cuatro puntas estándar y (b) a cuatro puntas según lo realizado en laboratorio. (b) En la configuración utilizada las conexiones de fuente de corriente y medición de voltaje se contactan a los mismos electrodos de oro en cada extremo del tubo.

Para realizar mediciones rápidas y preliminares, se utilizó un equipo fabricado en laboratorio (Figura 2-8), el cual consiste en una base y una punta de prueba, ambos de acero inoxidable, que contactan al electrodo inferior y superior de la muestra respectivamente. Es posible acercar la punta de prueba a la muestra con precisión micrométrica gracias al tornillo micrométrico que empuja la plataforma. La plataforma sostiene una pieza aislante (teflón) que a su vez sostiene la punta de prueba. La Figura 2-8 muestra también las conexiones eléctricas internas del equipo en colores rojo y azul. Estas se conectan al Electrómetro KEITHLEY 6547B (Figura 2-9a) de alta precisión, alta impedancia de entrada ($200\text{ T}\Omega$) y alta sensibilidad electrónica equipado con una fuente de poder variable entre $0,05\text{ V}$ y 1000 V .

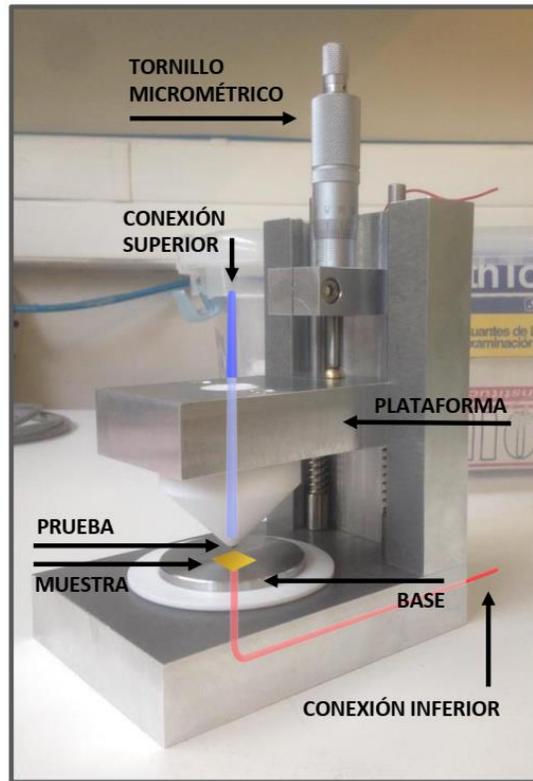


Figura 2-8: Fotografía del equipo diseñado y construido en laboratorio para mediciones eléctricas rápidas y preliminares por contacto a dos puntas.

El electrómetro KEITHLEY 6547B (Figura 2-9a) es un amperímetro de alta precisión fabricado especialmente para las lecturas de baja corriente y alta resistencia en aislantes. Permite la medición de corriente desde 1 fA a 20 mA con ruido menor a 0,75 fA. Permite también medir voltajes desde 10 μ V a 200 mV y debido a su gran sensibilidad es posible medir resistencias entre 50 Ω y 10^{16} Ω . Este electrómetro es utilizado para las mediciones con la configuración a dos puntas.

**Amperímetro + Fuente de Voltaje DC
KEITHLEY 6547B**



**Fuente de Corriente
KEITHLEY 6221**



**Nanovoltímetro
KEITHLEY 2182A**



Figura 2-9. Vista frontal (a) del electrómetro para medición de altas resistencias a dos puntas (Keithley 6517B), (b) de la fuente de corriente de alta precisión (Keithley 6221) y (c) del nanovoltímetro Keithley 2182A. Estos últimos (b y c) se utilizan en conjunto para la medición a cuatro puntas de muestras con baja resistencia eléctrica.

Para las mediciones a cuatro puntas se utilizan en conjunto una fuente de corriente continua de alta precisión marca Keithley, modelo 6221 y un nano voltímetro marca Keithley, modelo 2182A (Figura 2-9 b y c). La fuente de corriente trabaja en un rango entre 100 fA y 100 mA con una impedancia de salida de $10^{14} \Omega$ para asegurar estabilidad

durante la medición de resistencias variables. El nano voltímetro permite mediciones de voltaje desde los 10 nV. En conjunto, este sistema permitió mediciones de resistencia eléctrica desde los 100 $\mu\Omega$.

La Figura 2-10 muestra un diagrama de cómo se conecta el dispositivo (CNTs dentro de la plantilla de alúmina con electrodos de oro depositado) a los electrómetros.

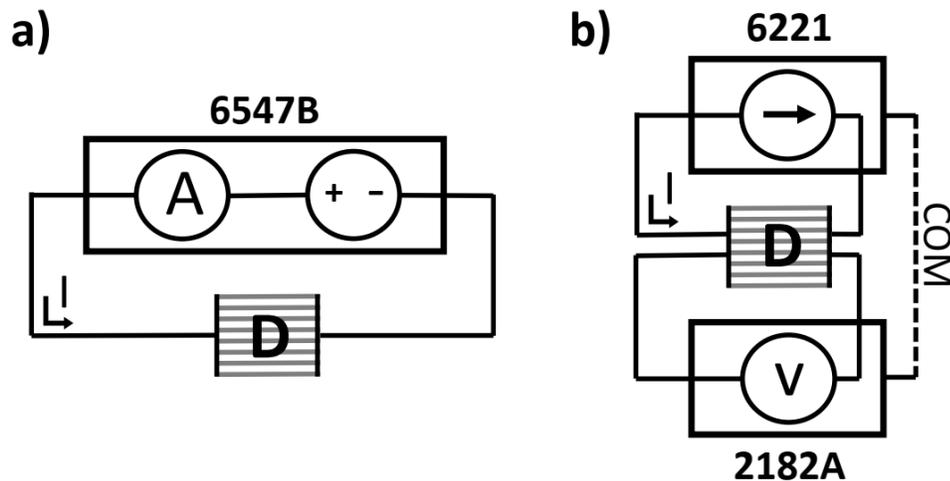


Figura 2-10: Diagrama eléctrico de los equipos utilizados para medición por contacto (a) a dos puntas y (b) a cuatro puntas. “D” corresponde al dispositivo a estudiar y se muestran los modelos de cada electrómetro, detallados en la Figura 2-9. Los equipos 6221 y 2182 se conectan mediante “COM” para su sincronización durante las mediciones.

2.8 Ciclo Cerrado de Refrigeración (CCR)

Para realizar el estudio de transporte eléctrico en un amplio rango de temperaturas se utiliza el sistema criogénico CCR (ciclo cerrado de refrigeración), marca JANIS, que permite alcanzar una temperatura de 9 K mediante la expansión y compresión de helio gaseoso.

El Helio gaseoso es comprimido por un compresor (CTI-Cryogenics 8200 Compressor) y suministrado al dedo frío del CCR, donde se expande y enfría absorbiendo el calor del portamuestras. La Figura 2-11 muestra un diagrama de las principales partes del sistema de refrigeración.

Este mecanismo de refrigeración requiere una presión menor a 1×10^{-3} mbar para trabajar, por lo cual el CCR está conectado a una estación de vacío. La estación consiste en una bomba de diafragma como bomba primaria (presión atmosférica de salida) y una bomba turbomolecular (PFEIFFER HiPace 80) el cual nos permite alcanzar los 1×10^{-7} mbar (alto vacío), además de un medidor de presión del mismo fabricante. El sistema de vacío es utilizado mientras la temperatura en el porta muestras sea mayor a 220 K ya que bajo esta temperatura se observa que la presión se mantiene baja gracias al sistema de refrigeración (bombeo criogénico).

Para controlar la temperatura, el equipo cuenta con un calentador resistivo y dos diodos de silicio como termómetros. Un diodo se encuentra arriba de la zona de montaje y el otro se encuentra en la cubierta del calentador para observar desequilibrios térmicos en el sistema. Se utiliza un controlador marca Lakeshore, modelo 331, para controlar la temperatura deseada del portamuestras. Este sistema permitió realizar un estudio de transporte eléctrico entre 10 K y 310 K. Las diferencias de temperatura registrada entre ambos diodos fueron de 0,5 K como máximo durante equilibrio térmico. El error en el ajuste de temperatura del sistema criogénico es menor a 0,05 K.

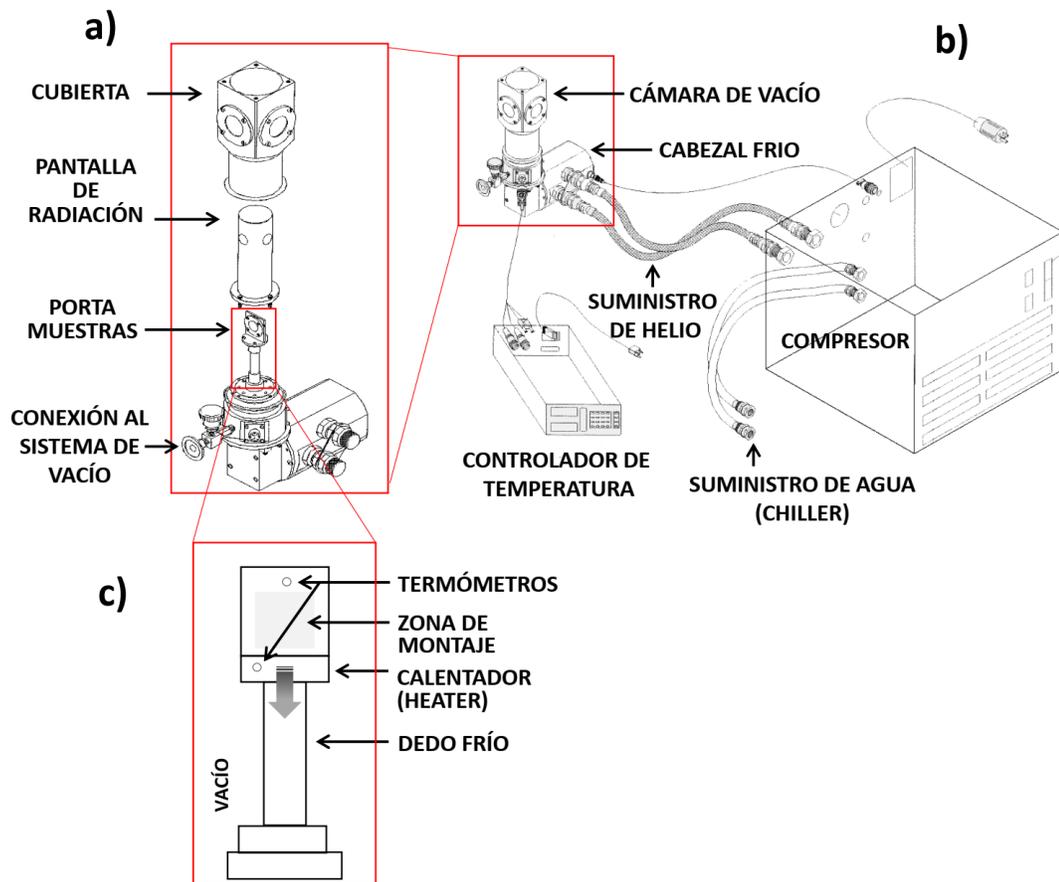


Figura 2-11. (a y b) Sistema cerrado de refrigeración basado en compresión y expansión de Helio gaseoso. Mediante el CCR, el calentador y el controlador de temperatura es posible ajustar temperaturas entre 9 K y 500 K. (c) Se muestra el detalle del interior de la cámara de vacío, la posición de los termómetros (diodo de silicio) utilizados y se ilustra con una flecha el flujo de calor desde el calentador y porta-muestras hacia el dedo frío.

3 Fabricación de Muestras

3.1 Fabricación de Plantilla Autosoportada

Los nanotubos de carbono (CNTs) fueron sintetizados dentro de una plantilla autosoportada de alúmina (AAO) nanoporosa. Esta consiste en una película de óxido de aluminio la cual presenta poros de tamaño nanométrico generados durante su anodización (Figura 2-2). La preparación y anodización son detallados en la sección “Anodización”.

Se realiza una anodización de dos etapas. La primera tarda 13 h y la segunda 10 h y 40 min. El tiempo de la última etapa define la altura (o espesor) que tendrá la plantilla, por lo tanto, define también la altura que tendrán los CNTs contenidos en esta. Se optó por fabricar plantillas de 30 μm de espesor debido a ser el menor espesor posible que presenta una rigidez suficiente para ser autosoportada y con ello permitir la manipulación necesaria durante los posteriores procedimientos.

Luego de la anodización y remoción del aluminio restante, la plantilla es sometida a un ataque químico por 50 min para remover la capa inferior de alúmina y lograr obtener poros abiertos en ambas caras de la plantilla. Esto también ensancha los poros de 42 ± 4 nm de diámetro a 78 ± 4 nm manteniendo su orden hexagonal.

La Figura 3-1 (a) muestra un bosquejo de la plantilla de alúmina autosoportada. (b) y (c) corresponden a imágenes SEM de la plantilla. En la imagen (b) se observa un claro ordenamiento vertical y en (c) el patrón hexagonal de los poros, lo cual se replica en toda el área de la plantilla ($0,5 \text{ cm}^2$ aproximadamente). La plantilla de alúmina resultante tiene un espesor de $30,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ y los poros un diámetro de $78,2 \pm 5,2 \text{ nm}$. En la sección “Caracterización” se detallan las dimensiones de la plantilla obtenidas mediante análisis de imágenes SEM.

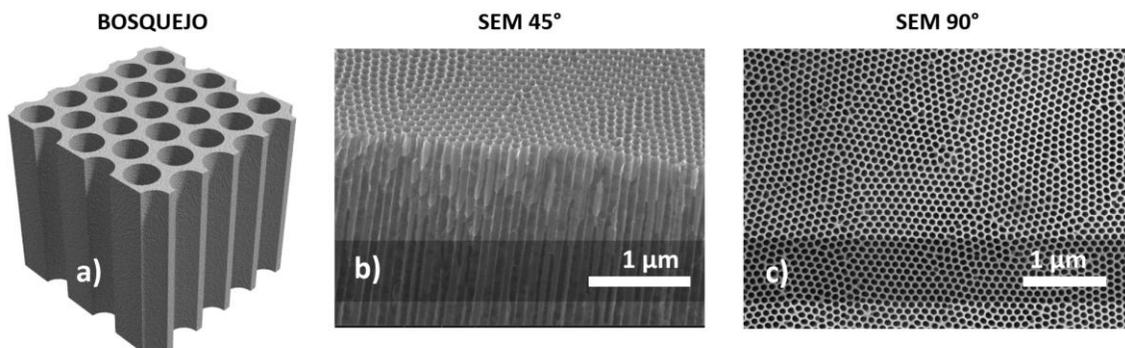


Figura 3-1: (a) Esquema de la plantilla de alúmina autosoportada. Se observa (b) el orden vertical de los poros, paralelos entre ellos y (c) el orden hexagonal en la superficie de la plantilla de alúmina.

3.2 Síntesis de Nanotubos de Carbono

Los CNTs fueron crecidos mediante la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD) utilizando C_2H_2 como gas precursor. Sobre los $500\text{ }^\circ\text{C}$, la molécula de C_2H_2 se descompone y los átomos de carbono reaccionan con la superficie de la plantilla de alúmina. Esto produce un depósito de carbono uniforme en la superficie de la plantilla y en las paredes internas de los poros de la alúmina. El depósito de carbono dentro de los poros adquiere forma tubular, por lo que este proceso corresponde a fabricación de CNTs sin catalizador.

Este proceso de depósito de carbono sobre plantillas de alúmina nanoporosa genera el arreglo de nanotubos paralelos de carbono de baja cristalinidad ²⁷ (LC-CNTs) mostrado en la Figura 3-2. Todos los depósitos son realizados a una temperatura sobre $600\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura mayor a la requerida para la pirolisis del C_2H_2 . Los parámetros variables de síntesis de cada muestra se detallan en la Tabla 3-1.

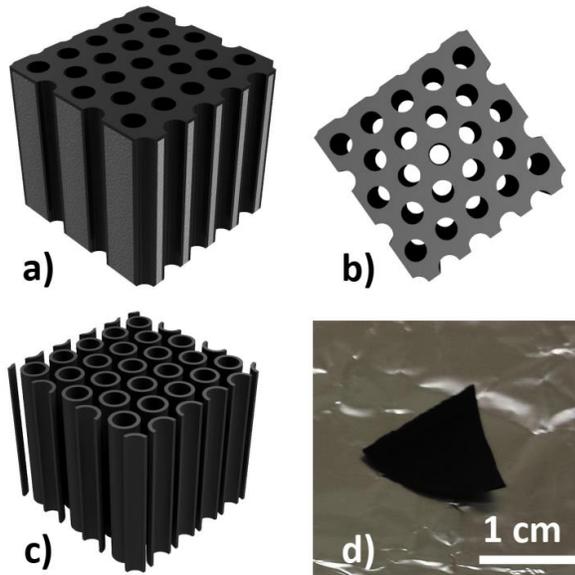


Figura 3-2: (a) y (b) Esquema de los LC-CNTs sintetizados dentro de la alúmina nanoporosa en perspectiva y vista superior, respectivamente. (c) Esquema de una vista en perspectiva de los LC-CNTs sin la plantilla de alúmina. La imagen (d) muestra una fotografía de la muestra después de la síntesis de LC-CNTs mediante CVD.

Muestra	Temperatura (°C)	Flujo Acetileno (sccm)
650_5	650	5
650_15	650	15
650_20	650	20
650_50	650	50
650_100	650	100
700_5	700	5
700_20	700	20
700_40	700	40
800_1	800	1
800_2	800	2
800_3	800	3
800_5	800	5
800_10	800	10

Tabla 3-1: Parámetros de síntesis de LC-CNTs mediante CVD para cada muestra estudiada.

3.3 Depósito de Contactos Eléctricos

Debido a que se desea medir la conductancia eléctrica de los LC-CNTs, es que se realizó un depósito de oro de 100 nm de espesor mediante el evaporador de haz de electrones detallado en la sección “Depósito de Metales Mediante Evaporación por Haz de Electrones”. El depósito se realizó perpendicular a la plantilla de alúmina por ambas caras, con el objetivo de crear electrodos superior e inferior. Dado que el depósito se realiza en toda el área superficial es posible que se deposite oro en los costados de la plantilla de forma rasante. Por lo tanto, para evitar que el oro depositado en los costados contribuya al transporte eléctrico de los nanotubos, todos los bordes de la plantilla son cortados después de la evaporación. El área de ambos electrodos de oro (superior e inferior) queda entonces igual al área superficial de la muestra, pero cada muestra tiene un área superficial distinta, por lo cual, posteriormente, los valores resultantes de conductancia eléctrica son normalizados por esta área. Para los estudios realizados se aplicó una diferencia de potencial (o corriente constante) entre estos electrodos superior e inferior para medir la conductancia o resistencia eléctrica a través de los LC-CNTs.

La Figura 3-3 muestra una fotografía, un bosquejo y una imagen SEM de una plantilla de alúmina con LC-CNTs en su interior después de la evaporación de oro.

Al conjunto de estructuras fabricadas anteriormente, lo cual incluye la plantilla de alúmina nanoporosa, los LC-CNTs y los electrodos de oro, se le denomina en ocasiones como “Dispositivo” en las siguientes secciones. Mientras que se le denomina “Muestra”, específicamente al arreglo de LC-CNTs sintetizados mediante algún conjunto de parámetros específicos durante la CVD.

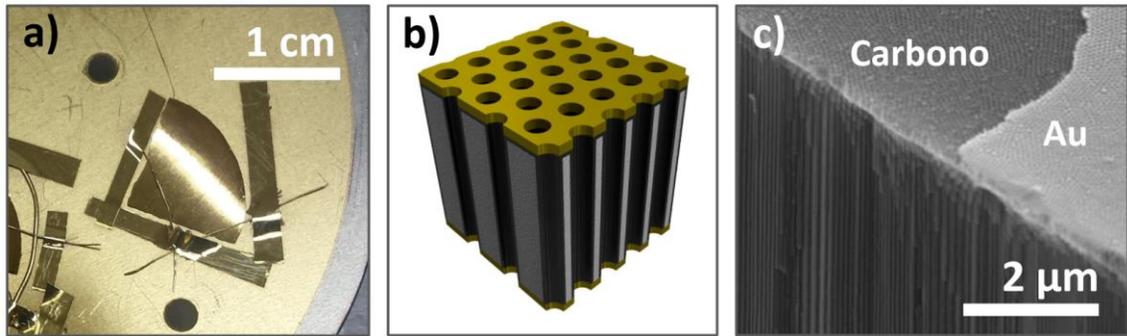


Figura 3-3: Alúmina nanoporosa con LC-CNTs sintetizados en su interior y depósito de electrodos de oro en ambas superficies. (a) Fotografía de la plantilla montada en el portamuestras del evaporador posterior a la evaporación de oro. (b) Bosquejo de la plantilla e (c) imagen SEM en perspectiva que muestra un área de la superficie con oro y una sin oro para su comparación.

4 Caracterización

Las muestras fabricadas fueron analizadas mediante diferentes técnicas, con el propósito de obtener una caracterización completa de la muestra. Microscopía óptica para analizar presencia de defectos en escala milimétrica y micrométrica. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar presencia de defectos en escala nanométrica y para caracterizar dimensiones y homogeneidad de los nanoporos, como también de la plantilla de alúmina. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para estudiar las dimensiones y cristalinidad de los CNTs. Espectroscopía Raman para analizar enlaces moleculares, composición y cristalinidad de los CNTs. Y, por último, medición de resistencia eléctrica por contacto a dos puntas para estudiar homogeneidad eléctrica de la muestra y obtener un valor preliminar de conductancias.

4.1 Microscopía Óptica

En primer lugar, las muestras son observadas a través de un microscopio óptico para comprobar la homogeneidad macroscópica de la superficie, ausencia de surcos por mala manipulación o agujeros que puedan producirse durante la anodización de las alúminas. Este es un microscopio trinocular marca Olympus, modelo BX53M con iluminación LED reflejada y transmitida, con objetivos 10X, 50X y 100X. La Figura 4-1 muestra en el cuadro superior la superficie de una plantilla de alúmina (AAO). En el cuadro central se muestra la superficie luego del depósito de carbono y fabricación de LC-CNTs, mientras que el cuadro inferior muestra la superficie luego del depósito de oro para fabricar el electrodo.

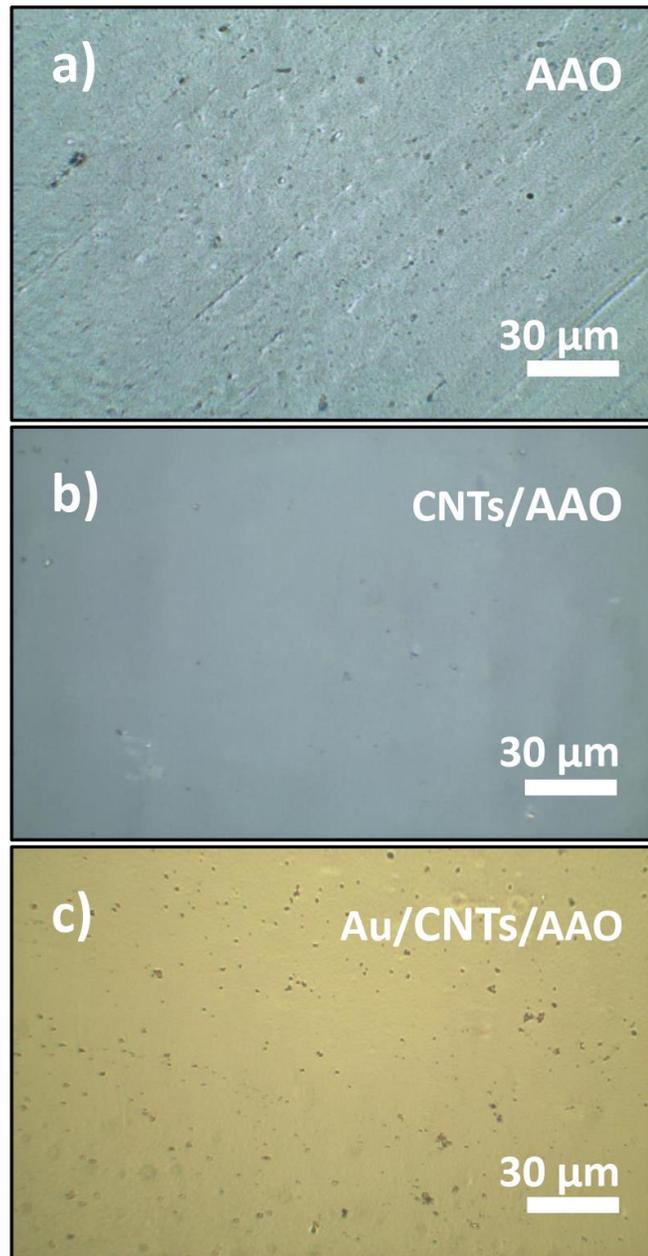


Figura 4-1: (a) Imágenes ópticas de la superficie de la plantilla de alúmina previo a la síntesis de nanotubos. También se muestran imágenes ópticas de la muestra con LC-CNTs (b) previo y (c) posterior al depósito de electrodo de oro.

La observación mediante el microscopio nos permite determinar la sección más homogénea y sin defectos de la muestra para esta ser utilizada en el estudio del transporte eléctrico. Sólo a esta parte de la muestra se le realiza el depósito de oro. La otra parte de la muestra (mismas condiciones de síntesis) es utilizada para la caracterización mediante las técnicas SEM, HR-TEM y Espectroscopía Raman.

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 4-2 presenta un conjunto de imágenes representativas obtenidas por SEM con el fin de exponer la morfología y dimensiones de los dispositivos estudiados.

Los cuadros a, d y f son imágenes tomadas en un ángulo de 45° con respecto a la superficie. Los cuadros d y f muestran el electrodo de oro sobre la plantilla. El cuadro b es una imagen tomada paralela a la superficie y 40° aproximadamente con respecto a una cara lateral del dispositivo. Cuadro c y e son imágenes paralelas a la superficie y perpendiculares a una de las caras laterales (sección transversal del dispositivo). Y los cuadros g y h son vistas superiores del dispositivo (perpendicular a la superficie), antes y después del depósito de oro.

En primer lugar, se realiza un análisis de los nanoporos fabricados en la alúmina. Estos al no ser circunferencias perfectas, fueron ajustados a elipses, cuyas dimensiones de eje mayor y menor se detalla en la Figura 4-3. Se observa que estos diámetros difieren si se analiza la cara superior de la alúmina (expuesta al electrolito durante la anodización) o la cara inferior (no expuesta). La cara superior (Figura 4-3a) presenta poros más anchos que la cara inferior (Figura 4-3b), siendo los promedios de los diámetros de $82,1 \pm 5,6$ nm y $74,3 \pm 4,7$ nm respectivamente. Esto demuestra que, a pesar de la disminución de diámetro de un 8,4%, el poro se encuentra abierto por ambas caras de la plantilla. La distancia entre poros vecinos no presenta diferencias considerables al comparar la cara

superior y la inferior (menor al 1%). El valor obtenido para la distancia entre vecinos es de $102,2 \pm 5,0$ nm (Figura 4-3c).

De las imágenes de la Figura 4-2, también es posible obtener varias dimensiones del dispositivo. La altura de los LC-CNTs corresponde al espesor de la alúmina: $30,3 \pm 0,1$ μ m. Espesor del electrodo de oro depositado: $(70,0 \pm 10,1)$ nm. Penetración promedio del oro dentro de los poros: 202 ± 10 nm. Penetración máxima del oro dentro de los poros: 500 nm. También es posible observar una disminución del diámetro del poro de un 47% luego del depósito del electrodo de oro. Ya que el largo de los tubos es de 30 μ m, se deduce que los electrodos superior e inferior están eléctricamente conectados únicamente a través de los LC-CNTs.

De estos datos se calcula que la relación de aspecto de los LC-CNTs es de 460:1 (largo:diámetro) y la densidad de tubos en el dispositivo es de 120.000.000 tubos/mm².

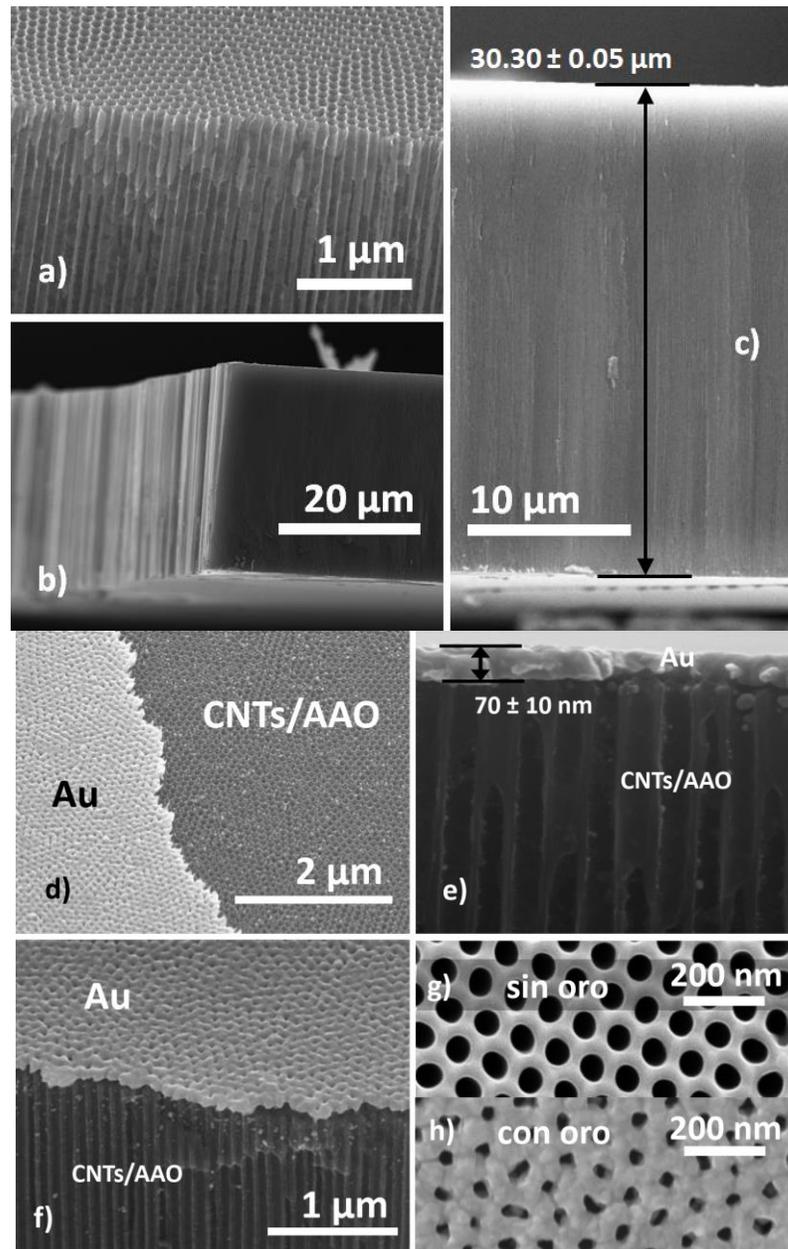


Figura 4-2: Imágenes SEM del dispositivo desde diversos ángulos para mejor comprensión morfológica y análisis de dimensiones de interés. a, d y f: 45° respecto a la superficie. d y f: electrodo de oro sobre la plantilla. b: paralela a la superficie y 40° aproximadamente respecto a una cara lateral del dispositivo. c y e: paralelas a la superficie y perpendiculares a una de las caras laterales. g y h: vistas superiores del dispositivo (perpendicular a la superficie), antes y después del depósito de oro.

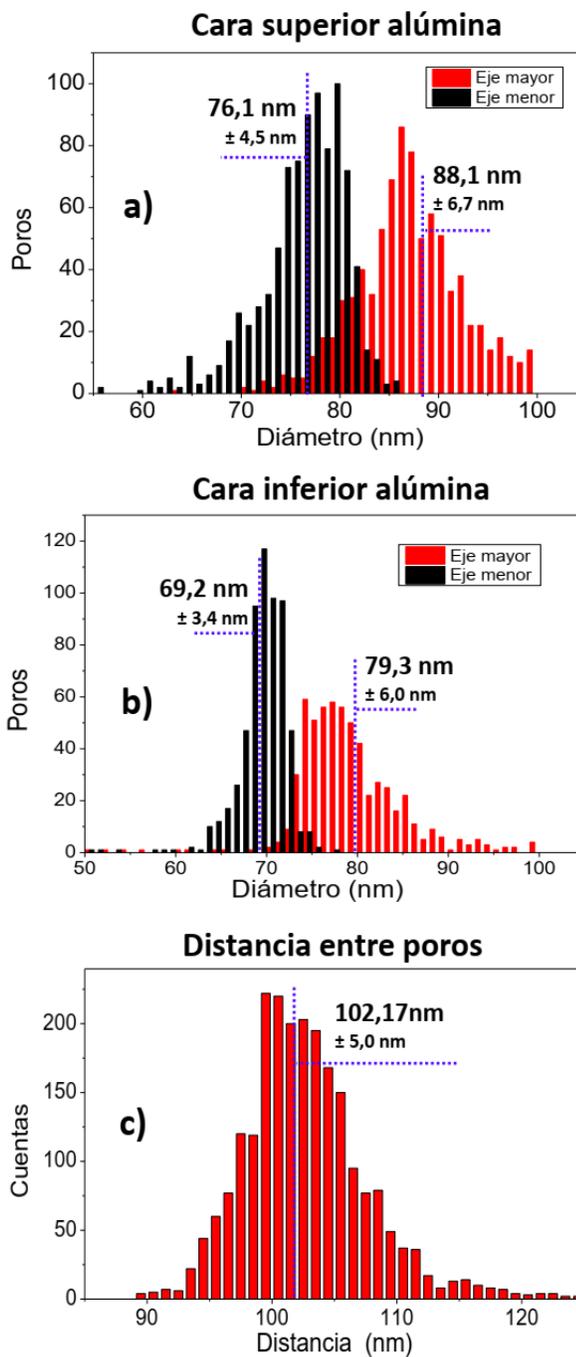


Figura 4-3: Histogramas de las distancias obtenidas por análisis de imágenes SEM de (a) eje mayor y menor de los poros de las caras superior e inferior de la plantilla de alúmina y (b) distancia entre poros vecinos de ambas caras.

La Figura 4-4 muestra cómo varía el diámetro del poro en la superficie de la alúmina al cambiar el flujo de C_2H_2 durante la síntesis de los LC-CNTs para un representativo de 8 muestras, según los parámetros detallados en la Tabla 3-1. Se considera como diámetro el promedio de ejes mayores y menores de las elipses ajustadas a cada poro. Se detalla el análisis para ambas caras de la plantilla por separado. Se presenta también el tamaño de poros de la alúmina previa a la síntesis de LC-CNTs a modo de referencia.

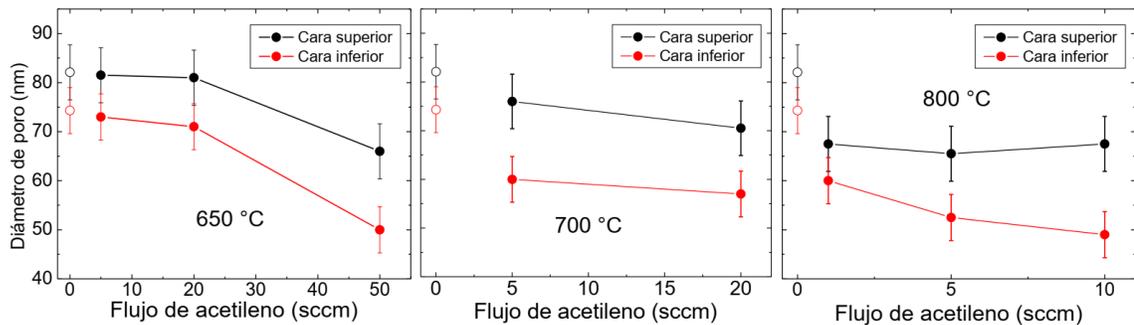


Figura 4-4: Variación del diámetro de los nanoporos al modificar el flujo de C_2H_2 para las tres temperaturas estudiadas. Los círculos vacíos representan la dimensión de los poros en la alúmina previo a la síntesis de LC-CNTs a modo de referencia.

Se observa, como comportamiento general, que a medida que se aumenta el flujo de C_2H_2 para una temperatura determinada, el diámetro del poro disminuye. Esto demuestra que, a mayores concentraciones de gas precursor en el ambiente durante la síntesis de LC-CNTs, mayor es el carbono depositado en la plantilla de alúmina. El carbono se deposita también en los bordes de los poros disminuyendo su diámetro.

Los diámetros de los poros observados van desde $81,5 \pm 5,6$ nm (rango en el cual se encuentra el tamaño de poros sin carbono de la cara superior), hasta $49,0 \pm 4,7$ nm para

la cara inferior de la muestra sintetizada a mayor temperatura con mayor flujo de C_2H_2 (800 °C y 10 sccm).

Analizando el comportamiento particular de cada temperatura, se observa que, para las muestras sintetizadas a 650 °C, no existe un claro estrechamiento del poro entre 0 y 20 sccm (varía dentro del rango de error). Recién a los 50 sccm se observa una clara disminución del 20%. Las muestras sintetizadas a 800 °C presentan un diámetro de poros de la cara superior un 23% menor (aproximadamente) que los nanoporos de la alúmina previa a la síntesis, pero no presentan una diferencia relevante al variar el flujo de C_2H_2 (menor al 3%). En la cara inferior se observa una disminución del 18% del diámetro entre la muestra sintetizada con 1 sccm y la sintetizada con 10 sccm de C_2H_2 .

Dado que se sintetizaron muestras con un flujo de 5 sccm de C_2H_2 en todas las temperaturas estudiadas, se utiliza esta condición para analizar cómo afecta la temperatura en el diámetro de poros (Figura 4-5).

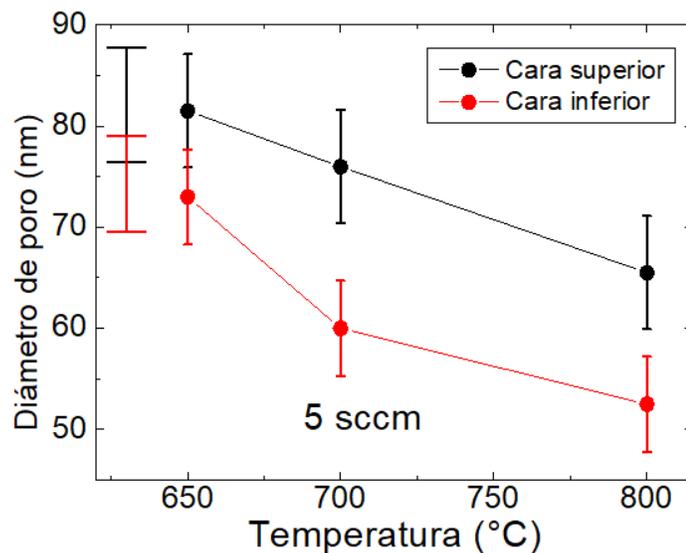


Figura 4-5: Diámetros de los nanoporos, medidos posterior a la síntesis de LC-CNTs, en la que se utilizó un flujo de 5 sccm de C_2H_2 a tres temperaturas diferentes. Las barras a la izquierda indican el diámetro de poros de la alúmina sin carbono como referencia.

Se observa una dependencia lineal (o cuasi-lineal) entre el estrechamiento de los poros y la temperatura de síntesis (a flujo de C_2H_2 constante). Se demuestra que la temperatura afecta la velocidad (tasa) a la que los átomos de carbono pueden reaccionar con la plantilla de alúmina y depositarse en ella. Esto se debe a que a mayor temperatura la cinética molecular es mayor, aumentando la probabilidad de que se produzcan las reacciones químicas necesarias para el depósito de los átomos carbono en la superficie de la plantilla. Otra hipótesis para explicar este comportamiento es que el aumento en la temperatura de síntesis promueve la división molecular de una mayor cantidad de moléculas de C_2H_2 . Esta hipótesis se considera menos probable ya que la temperatura de pirólisis de C_2H_2 (500 °C) es considerablemente menor a los 700 °C y 800 °C estudiados y se esperaría que no exista una diferencia sustancial en la cantidad de moléculas pirolizadas en ese intervalo de temperatura.

4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se realizó microscopía electrónica de transmisión para estudiar la cristalinidad de los CNTs y el ancho de pared de estos mismos. Se analizaron 9 muestras con esta técnica, cuyas imágenes se resumen en la Figura 4-6. Se presentan las muestras sintetizadas bajo distintas condiciones detalladas en cada cuadro (temperatura de síntesis y flujo de C_2H_2 en el horno CVD). Todos los cuadros muestran un inserto de la distribución de anchos de pared medidos a lo largo de 5 nanotubos de carbono de la misma muestra escogidos aleatoriamente.

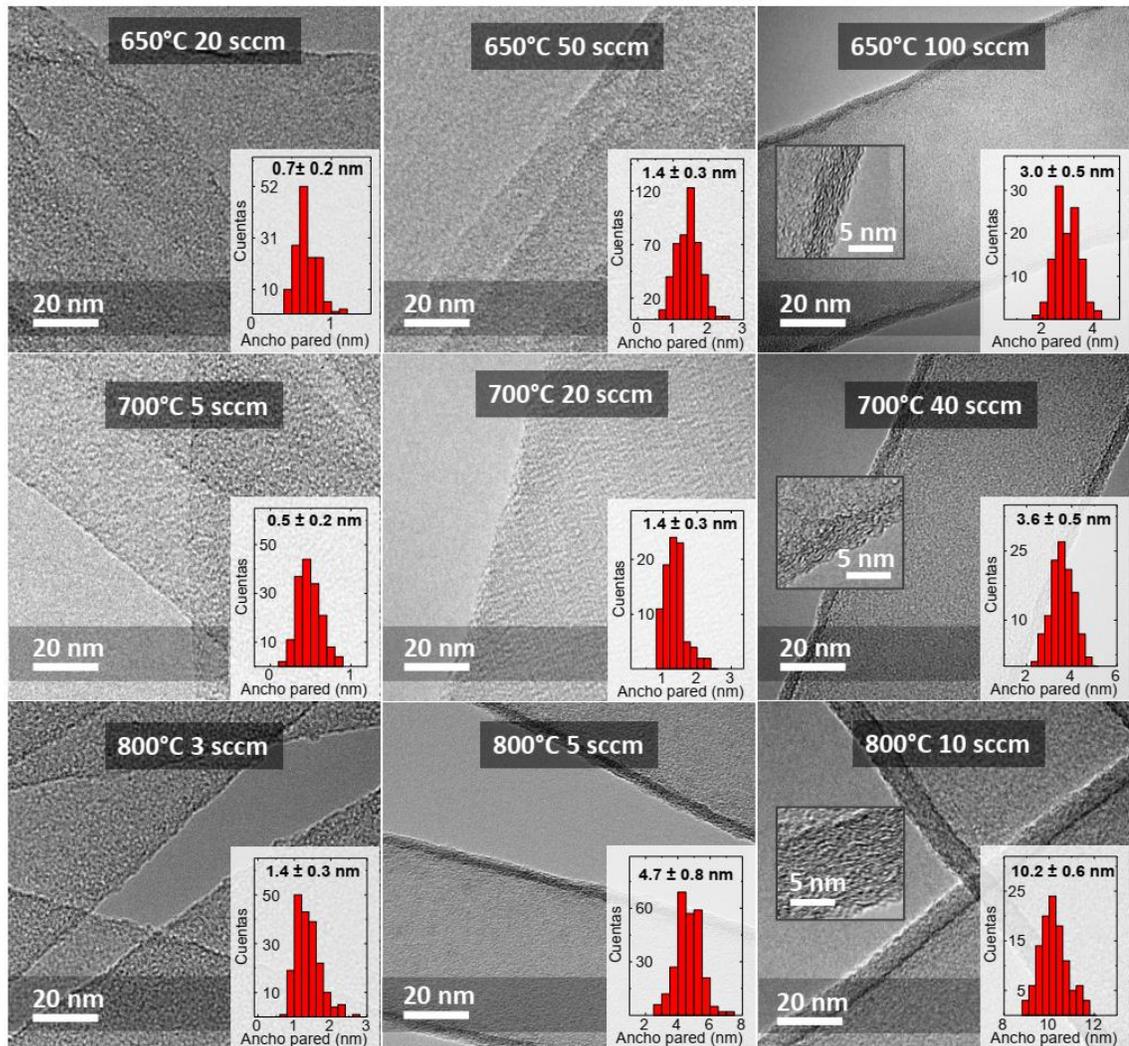


Figura 4-6: Imágenes TEM de los LC-CNTs de 9 muestras sintetizadas bajo distintas condiciones detalladas en cada cuadro (temperatura de síntesis y flujo de C_2H_2 durante la CVD). Se muestra un inserto de la distribución de anchos de pared del CNT y algunos cuadros muestran una imagen ampliada de esta pared.

El comportamiento general demuestra que, a temperatura constante de síntesis, cuando mayor es el flujo de C_2H_2 , mayor es el ancho de pared promedio de los LC-CNTs. Esto es consecuente con el estrechamiento de poros observado en el análisis de imágenes

SEM. Estas imágenes, además de comprobar la existencia de estas nanoestructuras crecidas dentro de la plantilla de alúmina porosa, muestran la homogeneidad del ancho de pared. El error observado para todos los casos bordea el 20%. El ancho de pared promedio de los LC-CNTs observado mediante esta técnica varía entre los 0,7 nm a 10,2 nm, dependiendo de la temperatura de síntesis y el flujo de C₂H₂ utilizado.

Se realiza una comparación entre la variación de diámetro de poro observada en el análisis de imágenes SEM y los valores de ancho de pared de los LC-CNTs observados en las imágenes TEM. Las muestras 650 °C – 50 sccm y 800 °C – 10 sccm mostraron el máximo estrechamiento del poro de ~ 25 nm en el análisis SEM, mientras que los anchos de pared de esos LC-CNTs no superaron los 2 nm y 10 nm respectivamente. Este comportamiento se observó en todas las muestras estudiadas. De esto es posible concluir que el carbono se deposita preferentemente en los bordes de los poros, sin embargo, todos los LC-CNTs observados presentan un ancho de pared homogéneo a lo largo de su eje, por lo tanto, este efecto está presente sólo en las puntas de los LC-CNTs, donde ocurre el contacto con el oro.

Los LC-CNTs de las muestras que no se lograron estudiar poseen paredes demasiado delgadas (<1 nm) por lo que los tubos colapsan sobre sí mismo, se pliegan, arrugan e incluso se destruyen en el proceso de preparación (Figura 4-7). Cabe recordar que el diámetro promedio de los LC-CNTs corresponde al diámetro interno del poro de alúmina, el cual es de $78,2 \pm 5,2$ nm (~ 2 órdenes de magnitud mayor que la pared de los tubos que colapsan). El ancho de pared para estos tubos fue extrapolado a partir de las muestras que sí lograron ser analizadas.

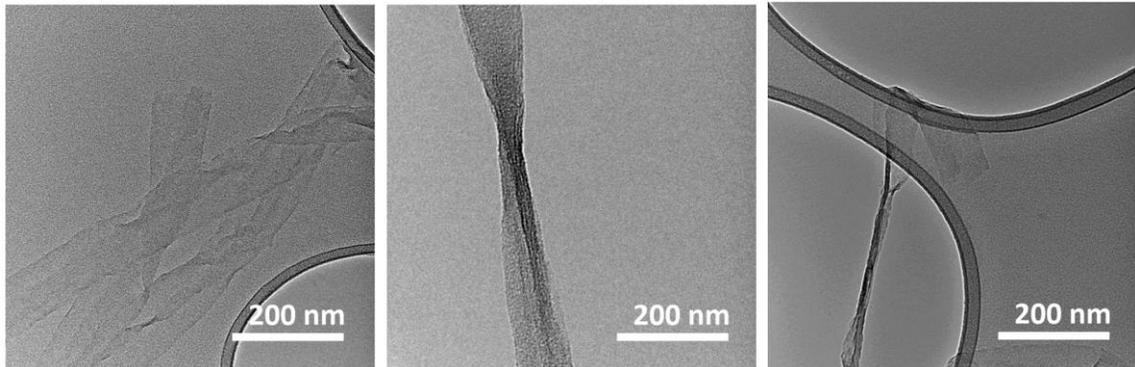


Figura 4-7: Bajo 1 nm de pared de nanotubo, estos comienzan a perder su forma y colapsan sobre si mismos o no resisten al tratamiento de degradación de la alúmina.

La Figura 4-8 muestra la relación entre el ancho de pared promedio de los LC-CNTs y el flujo de C_2H_2 para las diferentes temperaturas utilizadas durante la síntesis. Los valores se encuentran detallados en la Tabla 4-1. Esta relación es lineal en los rangos estudiados, lo que puede interpretarse como que el carbono crece a tasa constante dentro de los poros en estos rangos, y a pesar de depositarse preferentemente en los bordes del poro, no se obstruye su entrada, como podría haberse esperado para los flujos más altos de C_2H_2 .

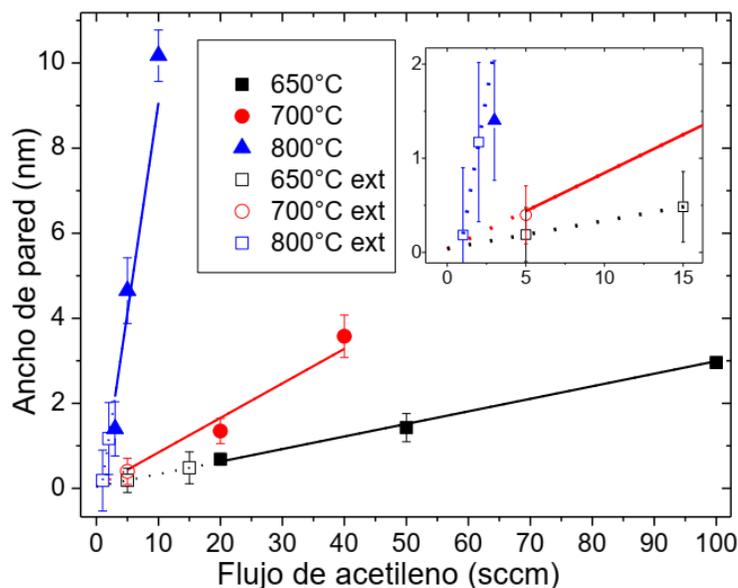


Figura 4-8: Ancho de pared de los LC-CNTs según el flujo de C_2H_2 utilizado durante la síntesis. Los puntos cerrados indican valores obtenidos desde las imágenes TEM. Se realizó un ajuste lineal a estos valores (línea continua) para extrapolar hacia valores más bajos de flujo (línea punteada). Los puntos abiertos indican valores de ancho de pared obtenidos mediante extrapolación. El gráfico inserto presenta una ampliación de los valores extrapolados.

650°C			700°C			800°C		
Flujo (sccm)	Ancho de pared (nm)	Error (nm)	Flujo (sccm)	Ancho de pared (nm)	Error (nm)	Flujo (sccm)	Ancho de pared (nm)	Error (nm)
5	0,19*	0,29	5	0,40*	0,31	1	0,18*	0,72
15	0,48*	0,37	20	1,35	0,30	2	1,17*	0,85
20	0,68	0,14	40	3,58	0,50	3	1,40	0,64
50	1,43	0,33				5	4,65	0,77
100	2,96	0,49				10	10,17	0,60

Tabla 4-1: Espesor de pared promedio de los nanotubos de carbono fabricados con distintas condiciones de síntesis en CVD. Los valores fueron calculados mediante análisis de imágenes TEM. Los valores con asterisco corresponden a extrapolaciones de los otros resultados.

Se midió el diámetro externo de los LC-CNTs. Se observó un mayor diámetro para los LC-CNTs con menor ancho de pared que para los LC-CNTs de pared más gruesa. Esto se contrapone con el hecho de que el diámetro externo está determinado por el tamaño de los poros de la alúmina, el cual es constante. Se observa que los tubos más delgados no son capaces de soportarse a sí mismos y colapsan o tienden a colapsar (ver Figura 4-7). Considerando las dimensiones involucradas, este colapso debería estar propiciado por la interacción de Van Der Vals entre las paredes opuestas del LC-CNT. Esta hipótesis se comprobó al observar que los tubos más delgados, los cuales se ven como cintas, muestran (virtualmente) un ancho de cinta igual a medio perímetro de los LC-CNTs más gruesos que no colapsan.

La Figura 4-9 muestra imágenes TEM de alta resolución de la pared de tres LC-CNTs distintos (a, b, c) de la muestra sintetizada a 800 °C con 10 sccm de flujo de C₂H₂ (muestra de pared de tubo más gruesa). Es posible observar un patrón interrumpido de líneas semiparalelas a la pared del LC-CNT. Los cuadros inferiores (d, e, f) muestran las líneas de referencia que se utilizaron para medir la distancia entre las líneas semiparalelas contiguas. La distancia entre estas líneas es de $0,36 \pm 0,04$ nm (Figura 4-10) y corresponde precisamente a la distancia interplanar del grafito (0,34 nm)^{35,36}. Esto nos demuestra que existen algunas zonas cristalinas dentro del LC-CNT (láminas de grafeno de ~1 nm de extensión) y otras zonas no cristalinas (o amorfas). Es importante mencionar que los tubos sintetizados a menor temperatura y menor flujo de C₂H₂ no presentan cristalinidad observable mediante esta técnica.

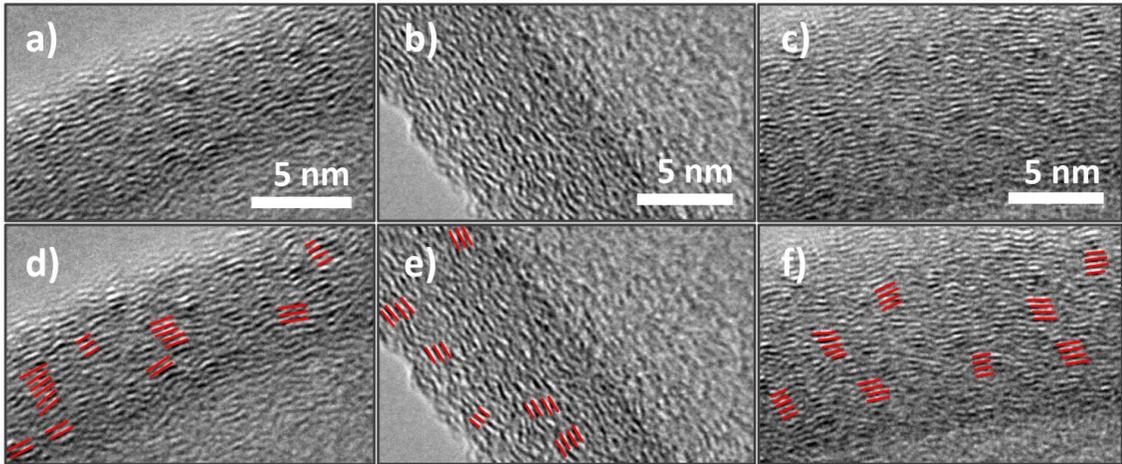


Figura 4-9: Imágenes HR-TEM de la pared de tres LC-CNTs distintos (a,b,c) de la muestra sintetizada a 800 °C – 10 sccm de C₂H₂. Los cuadros d, e y f muestran las líneas de referencia utilizadas para medir la distancia interplanar.

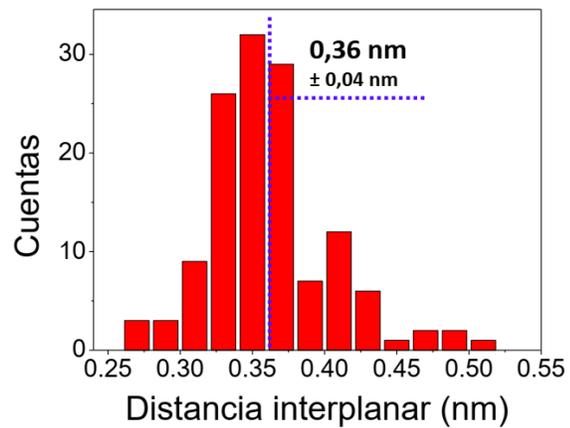


Figura 4-10: Histograma de las distancias entre planos de carbono medidas en distintos puntos de la pared de tres LC-CNTs sintetizados a 800 °C y 10 sccm. La distancia promedio es de 0,36 ± 0,04 nm.

La Figura 4-11 muestra el patrón de difracción generado por los electrones transmitidos y difractados a través de los LC-CNTs. Se observa en todos los casos dos anillos difusos. La presencia de anillos indica que el material no es completamente amorfo, mientras que el espesor de estos anillos y las zonas difusas muestran que el material tampoco es cristalino.

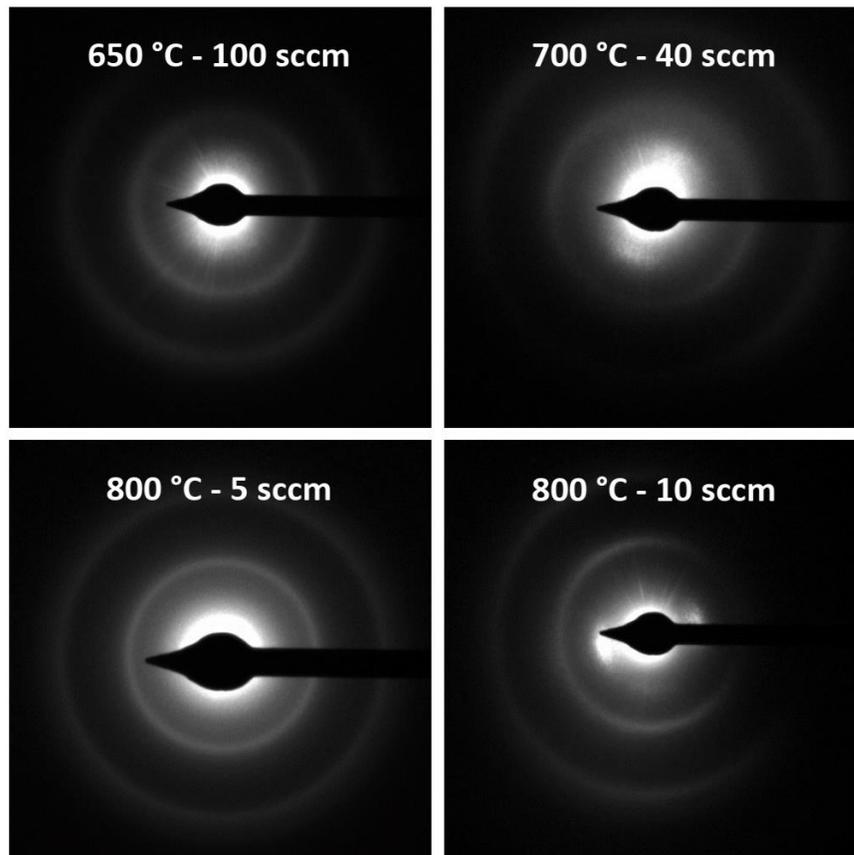


Figura 4-11: Patrón de difracción de electrones de cuatro muestras analizadas en el microscopio de transmisión de electrones.

4.4 Espectroscopía Raman

Se realizó espectroscopía Raman de las muestras para obtener información de los enlaces que conforman los LC-CNTs. En la Figura 4-12 se presentan los espectros de tres muestras sintetizadas a 650, 700 y 800 °C (9 muestras en total). Cada espectro a su derecha muestra el ancho de pared promedio observado o estimado del análisis previo con imágenes TEM. También se muestra la deconvolución de los picos encontrados de una muestra para cada temperatura a modo de referencia. Todos los espectros obtenidos (Figura 4-12) mostraron dos resonancias principales localizadas en torno a 1326 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} . Estas corresponden a las bandas D y G respectivamente, características de los materiales carbonáceos²⁶. Estas resonancias indican que el carbono se enlaza mediante hibridación sp^2 , además de ser un depósito de baja cristalinidad²⁶, estando contenidas en la segunda etapa de grafitización del modelo “three stage model” propuesto por Ferrari et al.³⁷. La banda G corresponde al modo de vibración E_{2g} (estiramiento o *stretching* del enlace C-C), mientras que la banda D que está asociada a desorden inducido en cristales de grafito³⁸. Esta última puede ser también asociada a un modo de “respiración” A_{1g} en estructuras de carbono amorfo^{39,40}. Para el ajuste del espectro obtenido, fue necesario considerar los picos D, G y dos picos localizados en torno a 1200 cm^{-1} y 1510 cm^{-1} . Estos últimos picos se denominan $7A_1$ y $5A_1$ y pueden ser atribuidos a modos de vibración de respiración de anillos de 7 y 5 carbonos respectivamente⁴¹, lo cual concuerda con el hecho de que el depósito obtenido posee baja cristalinidad.

Los espectros no presentan diferencias considerables más allá de una leve variación en la relación entre intensidades de picos D y G. Para analizar con mayor detalle los espectros Raman, se estudian tres parámetros característicos para cada pico. Posición (RS, por las siglas de *Raman Shift*), intensidad (I) y el ancho total a media altura (FWHM, por las siglas de *Full Width at Half Maximum*). Estos valores son expuestos en la Figura 4-13 en función del ancho de pared promedio de los LC-CNTs.

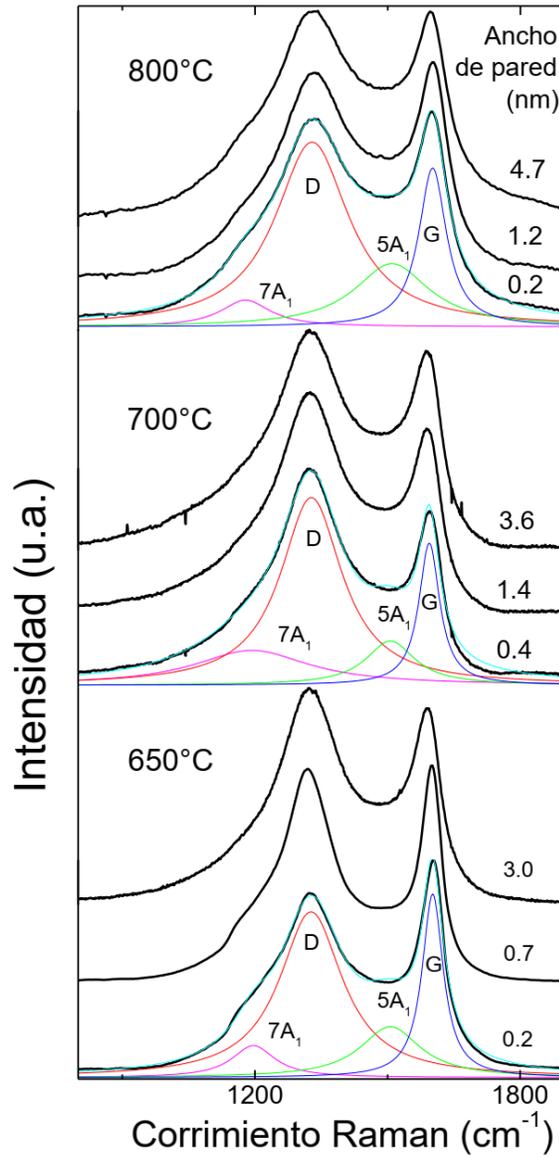


Figura 4-12: Espectros Raman de LC-CNTs sintetizados a 650 °C, 700 °C y 800 °C. Se muestra la deconvolución del espectro al inferior de cada cuadro para la identificación de los picos Raman. El ancho de pared promedio para cada espectro se muestra a la derecha en nanómetros.

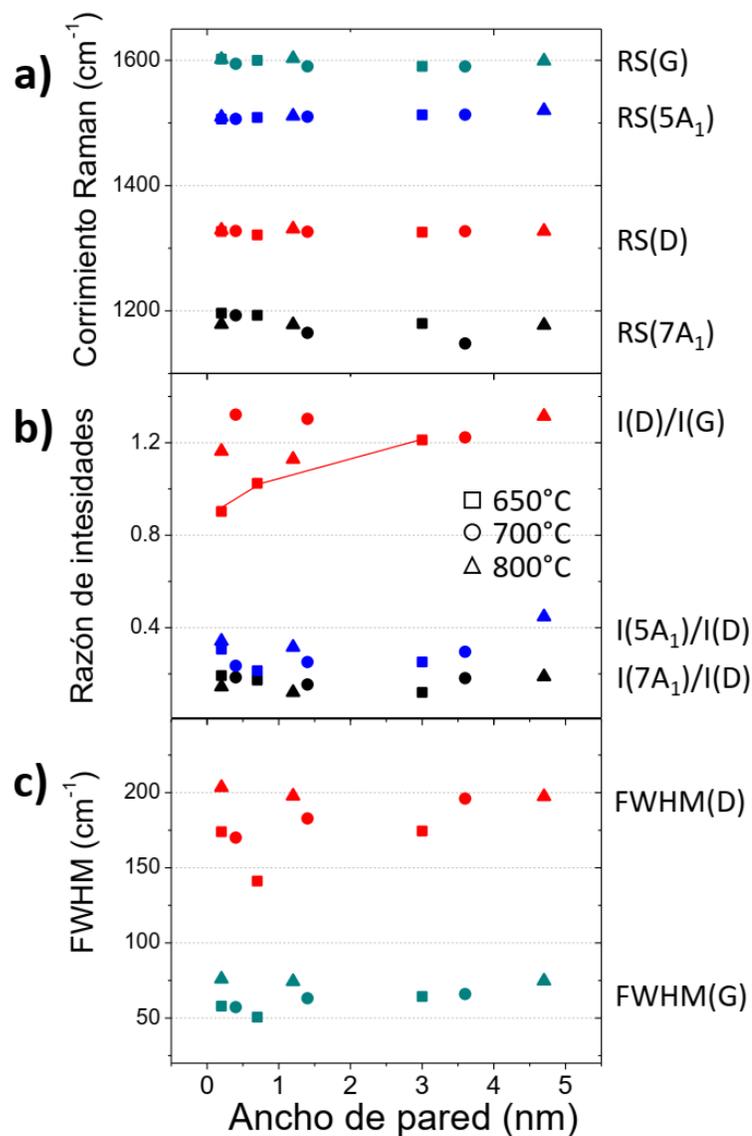


Figura 4-13: Parámetros característicos de los picos Raman obtenidos de la deconvolución de los espectros. Se muestra (a) la posición del pico, (b) razones entre intensidades y el ancho a media altura. Todo esto con respecto al ancho de pared promedio de los LC-CNTs. Los parámetros analizados se diferencian por color. Las temperaturas de síntesis de las muestras se diferencian por forma del marcador.

Es posible observar que en todas las muestras la posición de los picos Raman de las cuatro resonancias (RS(7A₁), RS(D), RS(5A₁) y RS(G)) es constante en función del ancho de pared de los LC-CNTs (Figura 4-13a). Esta presenta una variación máxima que rodea los 10 cm⁻¹ (menor a 1%). La excepción a este comportamiento son los picos 7A₁ en las muestras sintetizadas a 700 °C. Su posición se desplaza negativamente 45 cm⁻¹ (4%) desde los LC-CNTs de pared más delgada hacia los de pared más gruesa.

Para la relación de intensidades 7A₁/D y 5A₁/D (Figura 4-13b), se tiene una variación de entre 15% y 45%. Esta variación no parece seguir una tendencia por lo que estas diferencias se atribuyen al error de ajuste de los picos 7A₁ y 5A₁. Es importante recordar que estos picos son siempre de menor intensidad (< 50%) que los picos D y G, y se encuentran en la misma región del espectro, por lo que la deconvolución es de mayor dificultad y presenta entonces mayor error. La relación de intensidades entre los picos D y G presenta variaciones de 15% y 8%, sin tendencia clara, para las muestras de 800 °C y 700 °C respectivamente. Mientras que esta misma relación, en las muestras sintetizadas a 650 °C, presentan una variación del 30% con una clara tendencia a aumentar cuando aumenta el ancho de la pared de los LC-CNTs (Figura 4-13b). Este aumento de I(D)/I(G) se puede interpretar como un aumento del orden cristalino de los átomos de carbono³⁷.

Finalmente, según lo expuesto en la Figura 4-13c, el ancho total a media altura de los picos D y G no presenta tendencias claras y varían hasta 20% y 23% respectivamente al variar el ancho de pared de los LC-CNTs.

4.5 Medida Preliminar de la Resistencia Eléctrica con el Método de Dos Puntas

Con el propósito de obtener una medida eléctrica preliminar de los LC-CNTs y estudiar también la homogeneidad del depósito, se realizaron medidas de la resistencia eléctrica de las muestras con contacto directo a dos puntas, antes de la evaporación de oro. Considerando que las muestras en general presentan una resistencia mucho mayor a la resistencia de los contactos eléctricos, estas medidas son apropiadas y representativas de la muestra estudiada. Para realizar esta medición se utiliza un equipo fabricado en laboratorio (Figura 2-8, detallado en sección “Medidas Eléctricas”) conectado a un Electrómetro marca KEITHLEY, modelo 6547B.

La Tabla 4-2 muestra el rango de valores obtenidos para la resistencia eléctrica a través de los LC-CNTs en 5 lugares de la muestra para 13 muestras distintas. Estos valores fueron medidos antes de depositar los contactos de oro en las caras de la muestra. La tabla presenta que la resistencia eléctrica difiere hasta en 11 órdenes de magnitud para muestras distintas, lo cual no podría ser explicado únicamente por diferencias dimensionales, ya que las diferencias en el ancho de pared son sólo de dos órdenes de magnitud en el mayor caso. Esto se analiza con detalle en la sección “Análisis y Discusión”.

Muestra	Ancho de Pared (nm)	Resistencia (Ω)
650_5	0,19*	460G - 770G
650_15	0,48*	2,0k - 2,5k
650_20	0,68	1,2k - 3,6k
650_50	1,43	500 - 800
650_100	2,96	380 - 490
700_5	0,40*	80G - 120G
700_20	1,35	40k - 200k
700_40	3,58	0,4k - 1,0k
800_1	0,18*	580G - 900G
800_2	1,17*	150G - 300G
800_3	1,40	70 - 500
800_5	4,65	18 - 30
800_10	10,17	8 - 12

Tabla 4-2: Rango de resistencia eléctrica medida por contacto a dos puntas con el equipo construido en laboratorio para mediciones rápidas preliminares. Las medidas fueron tomadas antes del depósito de oro. *Valores estimados por interpolación o extrapolación.

5 Transporte Eléctrico a Bajas Temperaturas

Para estudiar los mecanismos de transporte eléctrico en los nanotubos de carbono de baja cristalinidad (LC-CNTs) se estudió la dependencia en temperatura de la conductancia eléctrica en un amplio rango de temperatura, entre 10 K y 310 K. Para esto las muestras son montadas dentro del sistema criogénico marca Janis detallado en la sección “Ciclo Cerrado de Refrigeración (CCR)”. El montaje según las características de la muestra se detalla a continuación.

5.1 Montaje y Software

Para medir la conductancia eléctrica de las muestras se utiliza alguno de los dos métodos de contacto directo: dos puntas y cuatro puntas. Se utiliza uno u otro método dependiendo de la razón entre las conductancias eléctricas de la muestra y las conexiones utilizadas. El método de dos puntas se utilizó cuando la razón de conductancias muestra/conexiones fue menor a 1%. Cuando esta razón es mayor a 1% se utilizó el método de cuatro puntas. Para cada método se requieren equipos distintos de medición, cuyos detalles se encuentran expuestos en la sección “Medidas Eléctricas”.

Se determinó en primera instancia la resistencia de las conexiones. Esto incluye cableado, conectores e interfaces entre metales. Esta no supera 1 Ω , por lo que se decide medir la conductancia a dos puntas para muestras que presenten una resistencia mayor 100 Ω , y así las conexiones afectan en un 1% como máximo a la resistencia total observada. Para las muestras que presentaron resistencias menores a 100 Ω se opta por utilizar el método a cuatro puntas, ya que gracias a esta configuración la resistencia de las conexiones no afecta al resultado de la medición.

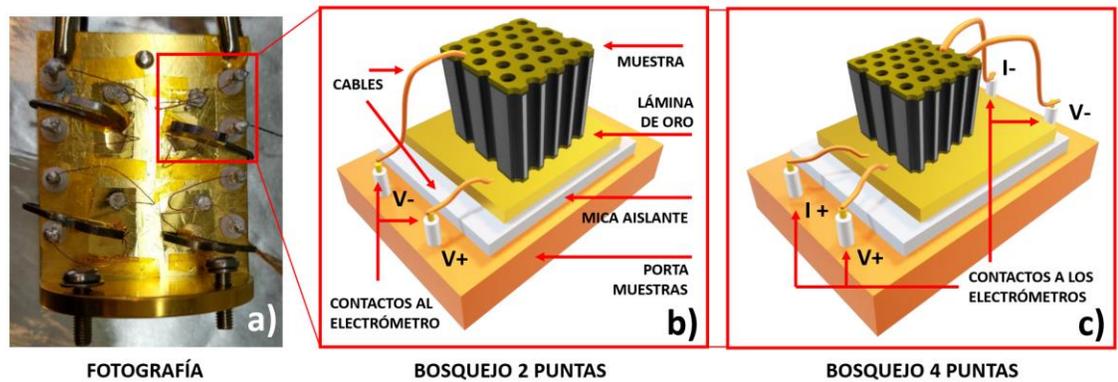


Figura 5-1: (a) Fotografía del montaje de cuatro dispositivos montados en el porta muestras. (b) Esquema de un dispositivo montado en la configuración de dos puntas y (c) en la configuración de cuatro puntas.

La Figura 5-1a muestra una fotografía del porta muestras y 4 muestras montadas en configuración de dos puntas. Se utiliza una tira de acero galvanizado para asegurar el contacto mecánico en todo momento del cable superior, el dispositivo y la lámina de oro inferior. Se utilizan trozos de mica como aislante eléctrico y conductor térmico entre cada interfaz metálica que requiera ser separada eléctricamente. Los cuadros (b) y (c) muestran esquemas del montaje para las dos configuraciones usadas: dos puntas y cuatro puntas respectivamente.

La temperatura y todas las mediciones eléctricas se encuentran controladas mediante un software diseñado en LabView específicamente para estos fines. Este software permite programar rutinas, lo que incluye un barrido de temperatura con escalones, donde en cada escalón se mide una curva I-V (corriente en función de voltaje aplicado o voltaje según corriente aplicada, según corresponda). La configuración actual permite programar rutinas paralelas para cuatro muestras montadas simultáneamente en el caso de medición a dos puntas y una muestra a la vez para el caso de medición a cuatro puntas.

5.2 Medición de Conductancia Eléctrica en Función de la Temperatura

Para medir la conductancia eléctrica en la configuración de dos puntas, se aplican diferencias de potencial entre 0,05 V y 1 V entre ambos electrodos de oro de la muestra, lo que produce una corriente eléctrica máxima de 10 mA medida por el electrómetro. Para el caso de cuatro puntas, se aplican corrientes eléctricas entre 10 μ A y 1 mA a través de la muestra, lo que produce una diferencia de potencial entre los electrodos entre 500 nV y 100 μ V, dependiendo de la muestra, la cual es medida por el nanovotímetro. Para ambos casos este proceso se repite como mínimo para 20 voltajes distintos (intensidades de corriente distintas) en torno a cero volts (cero amperes) con un tiempo mínimo de 1,5 s entre cada medición (tiempo de relajación). Cada curva I–V (Figura 5-2b) se obtiene a partir de un barrido de valores aplicados partiendo desde cero, luego se alcanza el máximo, luego se alcanza el mínimo pasando por cero y finalmente se vuelve a cero. A esta curva (I–V) se le calcula su pendiente, lo que corresponde a la conductancia eléctrica (G). Para todos los casos se obtiene una relación lineal (óhmica) entre voltaje y corriente eléctrica en los rangos estudiados.

Se repite el mismo procedimiento señalado en el párrafo anterior para cada temperatura entre 10 K y 310 K cada $3 \pm 0,1$ K. El tiempo de estabilización en cada temperatura es de 3 min para garantizar que la temperatura en la muestra no varía durante la medición. También se realizan estas mediciones desde 310 K a 10 K (barrido en sentido inverso o enfriamiento) para confirmar nuevamente que la temperatura es estable durante la medición al no observar un “corrimiento” en los datos obtenidos. Cada uno de los análisis (máximo 4 muestras a dos puntas y una muestra a cuatro puntas) toma 48 horas aproximadamente. Las curvas obtenidas de este análisis se denominan curvas G–T y representan la conductancia eléctrica de una muestra en función de su temperatura (Figura 5-2a). La unidad del sistema internacional para conductancia eléctrica es el Siemens (S), donde 1 S equivale a $1 \Omega^{-1}$.

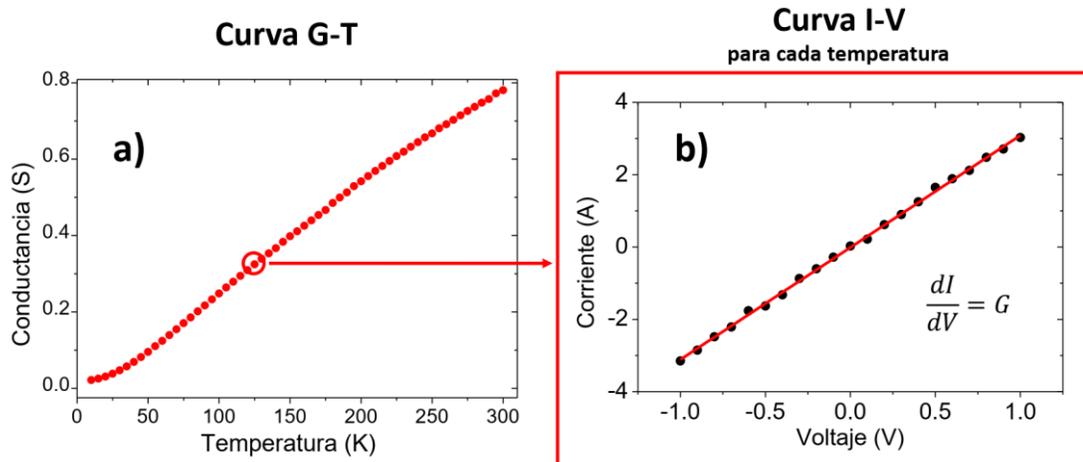


Figura 5-2: (a) Curva G-T de referencia. Representa la conductancia eléctrica en función de la temperatura en una muestra. Cada punto de la curva G-T se obtiene como la pendiente de (b) la curva I-V, la cual representa la intensidad de corriente eléctrica en función de la diferencia de potencial entre los electrodos superior e inferior de la muestra

5.3 Resultados

Se obtuvieron curvas de conductancia eléctrica en función de la temperatura (curvas G-T) para 9 de las 13 muestras sintetizadas. Mediante ajustes a estas curvas es posible determinar qué mecanismos de transporte eléctrico dominan para los LC-CNTs fabricados. Para ello, en primer lugar, se normaliza la conductancia eléctrica por área superficial de la muestra, por lo que los valores se expresan en Ω^{-1}/mm^2 . Se muestra en la Figura 5-3 las curvas G-T normalizadas por área en escala logarítmica. La Figura 5-4 muestra un acercamiento en las curvas de las 6 muestras con mayor conductancia eléctrica.

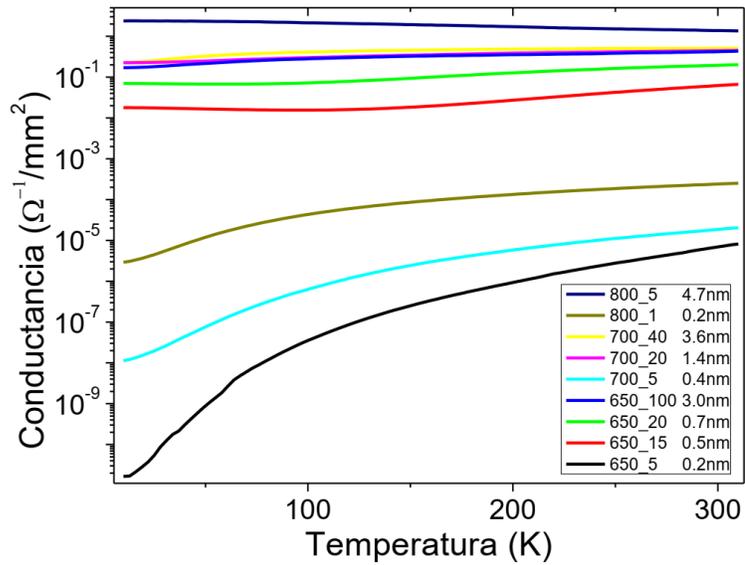


Figura 5-3: Curvas de conductancia eléctrica (escala logarítmica) en función de la temperatura para 9 muestras. Se indica el ancho de pared promedio de los LC-CNTs de cada muestra.

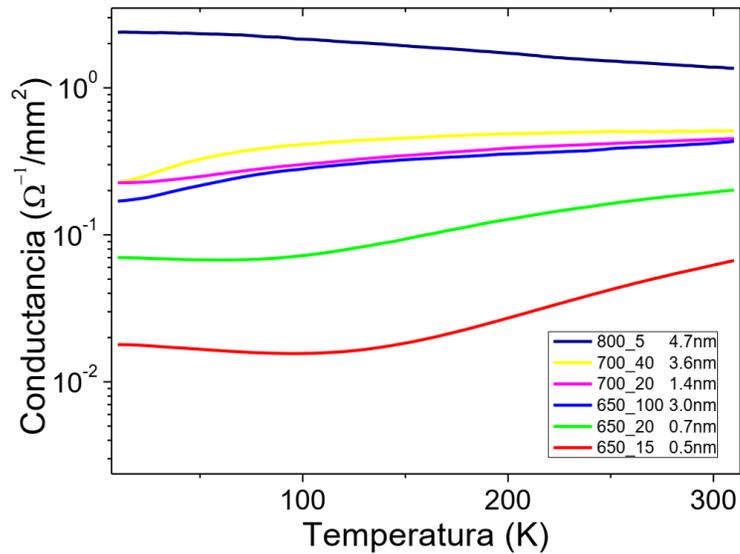


Figura 5-4: Acercamiento a las curvas G-T para las 6 muestras más conductoras eléctricamente (escala logarítmica).

Con el propósito de asegurar que la conductancia reportada anteriormente no proviene de la plantilla de alúmina, se midió la conductancia de una muestra que no contiene LC-CNTs (plantilla con electrodos de oro depositado en ambas caras).

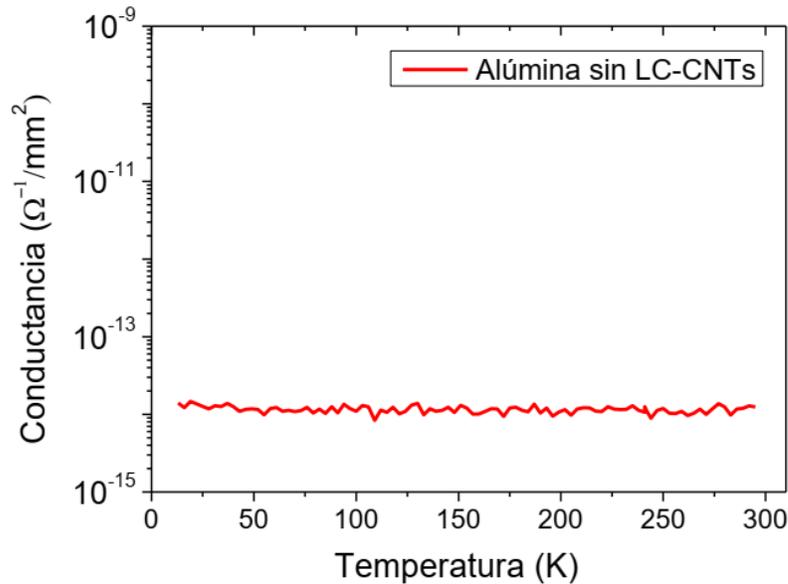


Figura 5-5: Conductancia eléctrica en función de la temperatura de una muestra sin LC-CNTs.

5.4 Análisis y Discusión

Analizando la Figura 5-3, se observa en primer lugar, que la conductancia eléctrica difiere en 10 órdenes de magnitud entre las muestras con mayor y menor conductancia a bajas temperaturas y 6 órdenes de magnitud de diferencia a temperatura ambiente. Esto indica una extrema dependencia eléctrica de los LC-CNTs a las condiciones de síntesis utilizadas. Además, al comparar la Figura 5-3 y la Figura 5-5 se observa que, incluso para los LC-CNTs de menor conductancia eléctrica, esta es 3 órdenes de magnitud mayor que la conductancia de la plantilla de alúmina. De esto se deduce que la conductancia eléctrica se debe a la presencia de LC-CNTs en todos los casos.

Se podría suponer, en primera instancia, que la diferencia de conductancia eléctrica entre las muestras estudiadas se debe a la diferencia en la cantidad de carbono depositado al interior de los nanoporos de la alúmina y, por lo tanto, al grosor de pared de los LC-CNTs. Esta suposición se basa en que mientras mayor es el ancho de pared de los LC-CNTs, mayor es el área transversal por la cual se transportan los electrones, produciendo un aumento de la conductancia eléctrica sin necesariamente aumentar la conductividad. Esta afirmación se descarta, debido a que la diferencia de ancho de pared entre los LC-CNTs más delgados y los más gruesos no es mayor a dos órdenes de magnitud (Figura 4-8), o sea, 4 órdenes de magnitud en área transversal, como máximo. Si consideramos la Ecuación 1, la cual relaciona conductancia eléctrica G con la conductividad eléctrica σ para materiales homogéneos ideales, la conductancia escala linealmente con el aumento de área transversal A , por lo que se descarta que las variaciones de conductancia eléctrica observada sean originadas únicamente por diferencias dimensionales. El largo L en todos los casos se mantiene constante ya que corresponde al largo de los LC-CNTs determinado por el espesor de la plantilla de alúmina. σ corresponde a la conductividad eléctrica, propiedad intrínseca que no depende de las dimensiones del material.

$$G = \frac{\sigma A}{L} \quad \text{Ecuación 1}$$

Para apoyar la afirmación de que la variación de conductancia no es únicamente debido a variaciones dimensionales, se calculó la resistividad eléctrica $\rho = \sigma^{-1}$, a temperatura ambiente (300 K) mediante la Ecuación 1, utilizando las medidas geométricas de los LC-CNTs obtenidas con los análisis en SEM (Figura 4-3) y HR-TEM (Figura 4-8). Los resultados se muestran en la Figura 5-6 y se detallan los valores en la Tabla 5-1.

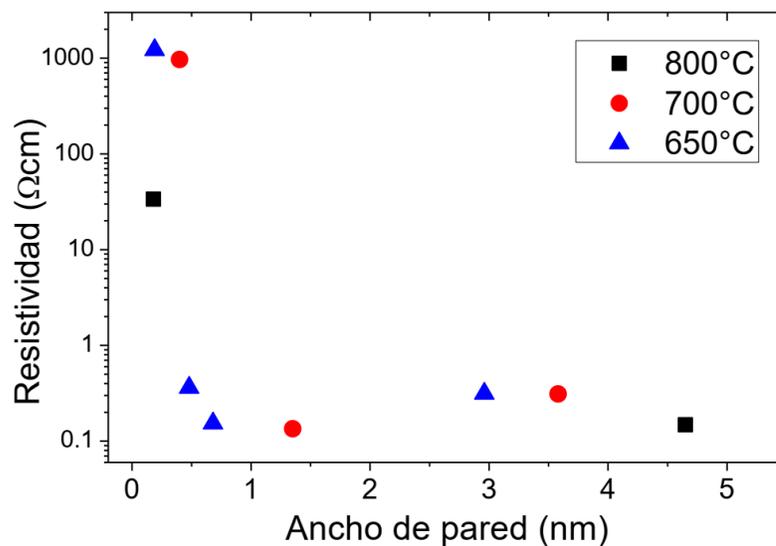


Figura 5-6: Resistividad eléctrica (escala logarítmica) de los LC-CNTs en función de su ancho de pared promedio. Cada temperatura de síntesis se representa por un color y una forma distinta.

Muestra	Ancho de pared (nm)	Resistividad (Ωcm)
800_5	4,65	$1,48 \times 10^{-1}$
800_1	0,18	$3,37 \times 10^1$
700_40	3,58	$3,11 \times 10^{-1}$
700_20	1,35	$1,35 \times 10^{-1}$
700_5	0,40	$9,67 \times 10^2$
650_100	2,96	$3,13 \times 10^{-1}$
650_20	0,68	$1,53 \times 10^{-1}$
650_15	0,48	$3,62 \times 10^{-1}$
650_5	0,19	$1,22 \times 10^3$

Tabla 5-1: Resistividad eléctrica de los LC-CNTs de las distintas muestras fabricadas. Se indica también su ancho de pared promedio a modo de referencia.

La Figura 5-6 muestra que los LC-CNTs con un ancho de pared promedio sobre 0,45 nm presentan resistividades similares en torno a $0,24 \pm 0,10 \Omega\text{cm}$. Mientras que los LC-CNTs con ancho de pared promedio bajo los 0,45 nm presentan un aumento drástico de la resistividad eléctrica de 2 a 3 órdenes de magnitud, alcanzando los 1200 Ωcm para la muestra de pared más delgada sintetizada a 650 °C.

Se normalizaron las curvas G-T al máximo valor de su conductancia eléctrica (Figura 5-7). Esto con el objetivo de analizar las formas de las curvas G-T sin importar sus magnitudes. Cada cuadro muestra una temperatura distinta de síntesis.

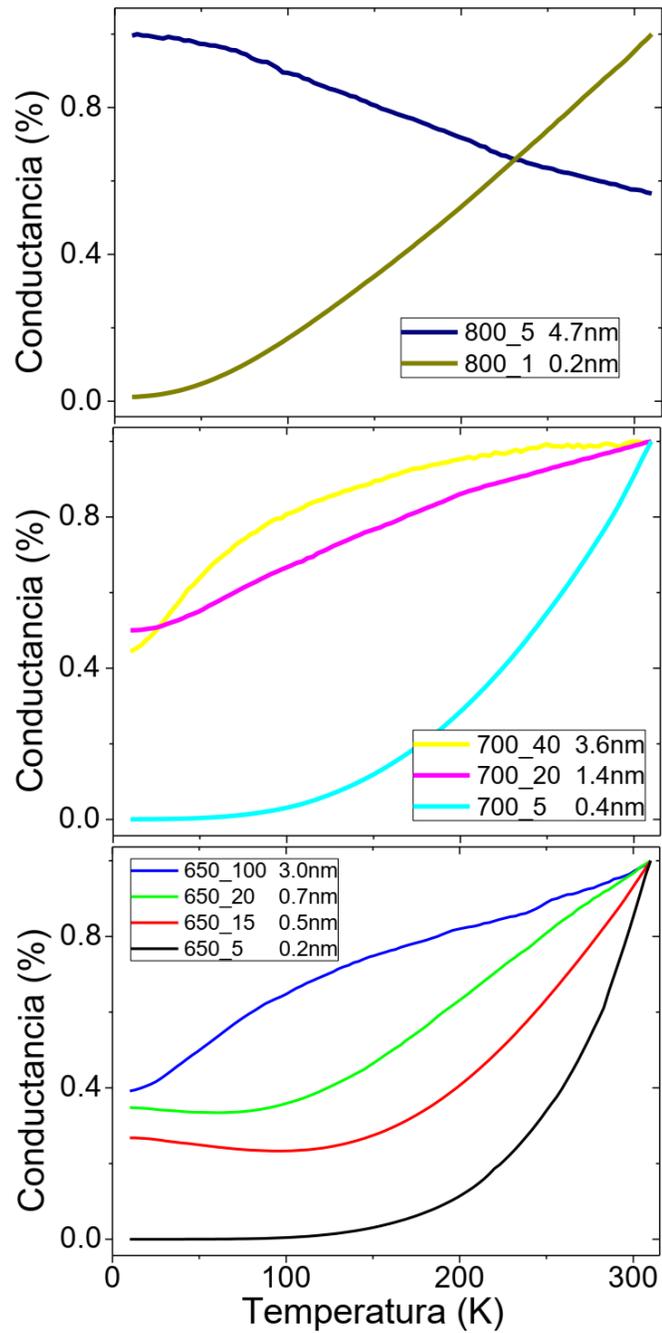


Figura 5-7: Conductancia eléctrica normalizada por su máximo valor para cada muestra. Se presentan las curvas G-T separadas por temperatura de síntesis de los LC-CNTs. 800 °C arriba, 700 °C centro, 650 °C abajo. Escala lineal.

Es notable la diferencia de formas de estas curvas (Figura 5-7) que varían en el signo de la primera y segunda derivada. Se aprecia de las Figura 5-3, Figura 5-4 y Figura 5-7, una evolución en la forma de estas curvas, desde las de pared más delgada (sintetizadas a menos temperatura y menos flujo de C₂H₂), hacia las de pared más gruesa (sintetizadas a mayor temperatura y mayor flujo de C₂H₂). Es posible entonces, que más de un mecanismo de transporte eléctrico domine la conductancia en los LC-CNTs (debido a las extremas diferencias observadas) y es posible que exista una transición suave donde ambos mecanismos coexisten. La naturaleza de estos mecanismos será estudiada a continuación.

Debido a la baja cristalinidad de los CNTs, observado en los análisis Raman y TEM, se opta, en primera instancia, por ajustar a las curvas G-T a la conductividad eléctrica definida en el mecanismo de transporte eléctrico denominado *Hopping* de Rango Variable, descrita por Mott ⁴² (Ecuación 2).

$$G_H = G_0/e \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1+d} \quad \text{Ecuación 2}$$

El mecanismo de transporte *Hopping* de rango variable ha sido adoptado en variados estudios de transporte eléctrico para otros materiales basados en carbono ⁴³⁻⁴⁵, como también en otros materiales no carbonosos ⁴⁶⁻⁴⁸. Este mecanismo es utilizado ampliamente en sistemas no cristalinos (o amorfos) y donde los estados electrónicos se encuentran fuertemente localizados. Según Mott ⁴², el transporte en estos casos es asistido por temperatura. Esto quiere decir que los electrones localizados (en una trampa potencial) pueden llegar a otro estado localizado mediante la absorción de la energía de un fonón del sistema, por lo que, en ausencia de calor, no existe conductancia.

El parámetro d de la Ecuación 2 depende de la dimensionalidad de la estructura a través de la cual los electrones se transportan. Debido al gran diámetro de los LC-CNTs (80 nm) se espera no observar transporte unidimensional ⁴³. Para el caso de los tubos más delgados podría observarse transporte bidimensional y para los tubos más gruesos, transporte tridimensional, como lo sería en el caso de un bulto de carbono de baja cristalinidad. La Figura 5-8 presenta el ajuste de la ecuación de *Hopping* con $d = 1, 2$ y 3 para las muestras con pared de tubo más delgadas (650_5: 0,2 nm, 750_5: 0,4 nm, 800_1: 0,2 nm), muestras a las que les fue posible ajustar la ecuación antes mencionada.

Para todos los ajustes realizados, el parámetro R^2 es extremadamente cercano a 1, donde 1 significa ajuste perfecto. Este parámetro no varía más de 0,2% al cambiar la dimensionalidad del ajuste. Sin embargo, se observa en estas tres muestras la tendencia de que la ecuación de *Hopping* (Ecuación 2) se ajusta mejor a los resultados considerando el transporte eléctrico en tres dimensiones.

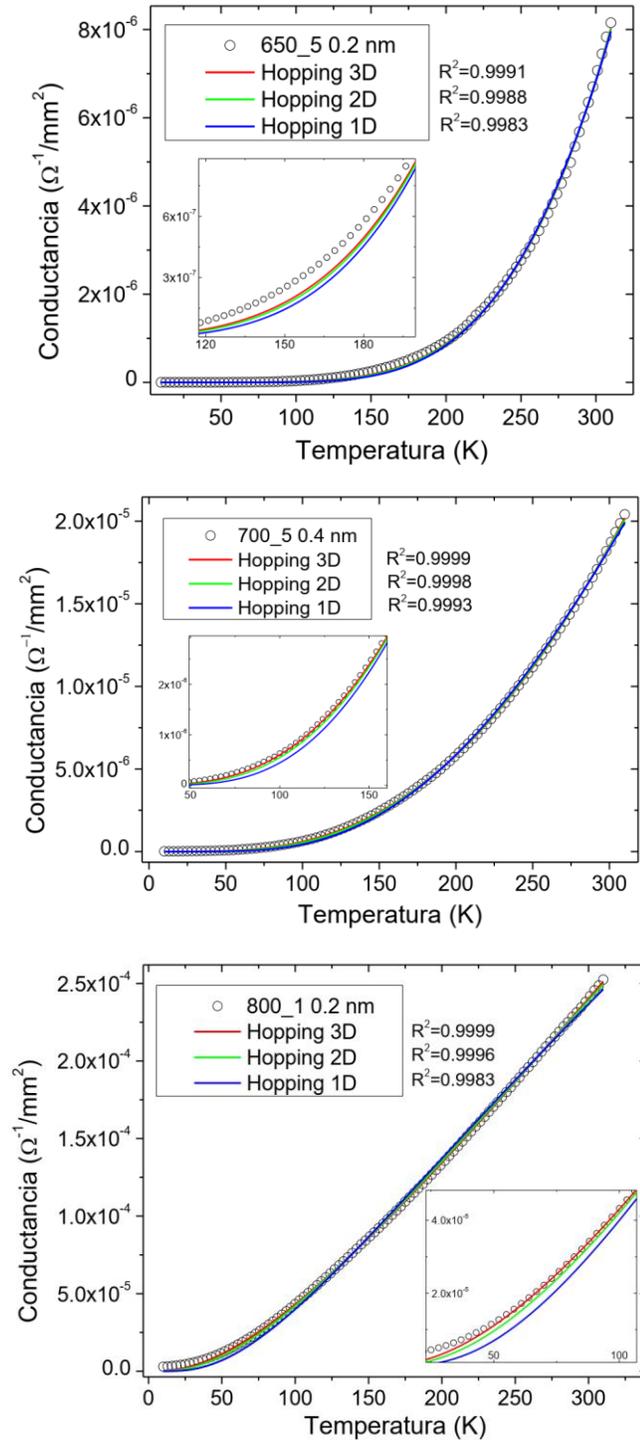


Figura 5-8: Ajuste de la conductancia eléctrica por *Hopping*, con parámetro $d = 1$, $d = 2$ y $d = 3$, a las curvas G-T de las tres muestras de pared de nanotubo más delgada, sintetizadas a 650 °C (arriba), 700 °C (centro) y 800 °C (abajo).

Una vez definida la dimensionalidad del transporte eléctrico en las muestras de pared de tubo más delgado, se procede a realizar el ajuste de la Ecuación 2 con $d = 3$ para todas las otras muestras. Sin embargo, según el mecanismo de *Hopping*, la conductancia eléctrica es nula cuando la energía térmica también lo es ($T = 0$ K), por lo tanto, no es posible ajustar la Ecuación 2 al resto de las curvas G-T (ver tendencia de las curvas a bajas temperaturas en Figura 5-7). Entonces, el mecanismo de transporte de *Hopping* no puede explicar el resto de los resultados y, posiblemente, otro mecanismo de transporte está ocurriendo de forma independiente o paralela, como lo han propuesto también otros autores para otros sistemas carbonáceos^{43,45,49}. En este caso se requiere de un mecanismo en la cual los electrones tengan movilidad sin necesidad de absorber energía de los fonones.

El mecanismo más adecuado encontrado en la literatura es definido en la teoría de transporte de Boltzmann, en la cual la fórmula de Bloch-Grüneisen (Ecuación 3) determina la resistencia eléctrica de materiales metálicos no magnéticos^{50,51}. En esta teoría la resistencia eléctrica se produce debido a interacciones electrón-fonón y debido a dispersión (*scattering*) de electrones por defectos en el material. La dispersión por defectos es independiente a la temperatura, por lo cual produce una resistencia residual constante r_0 , mientras que la resistencia por interacción electrón-fonón es dependiente de la temperatura. La conductancia eléctrica G_m , según este modelo, se expresa como el inverso de la resistencia eléctrica (Ecuación 3).

$$G_m = \left[\alpha \cdot \left(\frac{T}{\theta} \right)^5 \cdot \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx + r_0 \right]^{-1} \quad \text{Ecuación 3}$$

En la Ecuación 3, el parámetro α es proporcional a la constante de acoplamiento electrón-fonón, por lo que expresa la intensidad de la dependencia en temperatura que posee la conductancia G_m . θ es la temperatura de Debye, la cual se obtiene de manera

experimental, aunque su valor es cercano a la energía del modo vibracional de la red cristalina de mayor frecuencia. En otras palabras, a esta temperatura se logra excitar el fonón más energético.

La Figura 5-9 presenta el ajuste de la Ecuación 3 a la muestra de pared de tubo más gruesa (800_5: 4,7 nm), donde es posible observar que la conductancia eléctrica se explica en su totalidad por la teoría de Bloch-Grüneisen, sin la necesidad de incluir en forma paralela el *Hopping* de Mott como parte responsable del transporte eléctrico. Entonces, según esta teoría, al menos para esta muestra, los LC-CNTs se comportan como un material metálico. Este comportamiento es propio de algunos materiales carbonáceos que poseen una alta grafitización^{6,10}, ósea, alta cristalinidad de enlaces sp^2 .

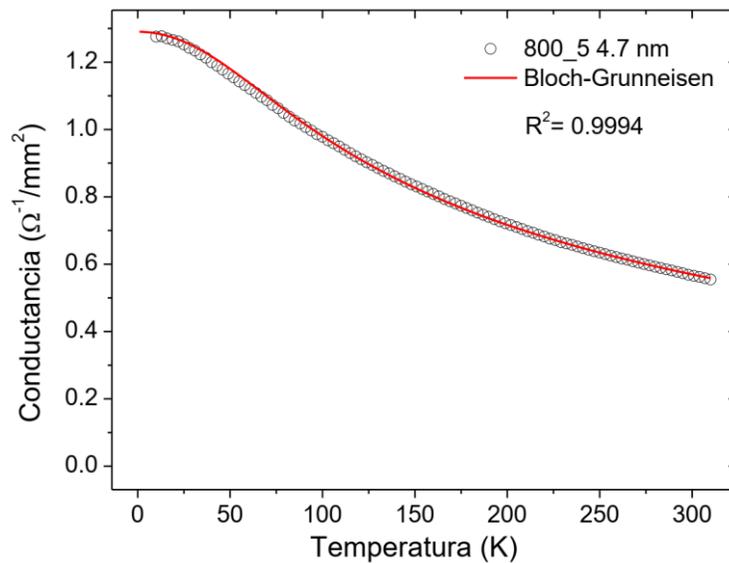


Figura 5-9: Ajuste de la conductancia eléctrica según el modelo de Bloch-Grüneisen, a la curva G-T de la muestra de pared de nanotubo más ancho. Los círculos negros representan los resultados y la línea representa el ajuste.

El resto de las muestras no logró ser modelado por la Ecuación 3. Se espera que las curvas G-T que no lograron ser ajustados con la Ecuación 2 de *Hopping*, ni con la Ecuación 3 de Bloch-Grüneisen, puedan ser ajustadas como una suma de ellas, lo que demostraría que ambos mecanismos ocurren de forma paralela con mayor o menor contribución cada uno, dependiendo de cada muestra. Debido al método experimental utilizado para medir el transporte eléctrico, el cual estudia miles de millones de nanotubos simultáneamente, no sería posible determinar si los distintos mecanismos en paralelo ocurren en distintas zonas de la muestra, en distintos LC-CNTs, o incluso dentro del mismo LC-CNT.

La Figura 5-10 presenta los ajustes de la suma de Ecuación 2 y Ecuación 3 a los datos de las curvas G-T de todas las muestras estudiadas. La Tabla 5-2 resume los parámetros T_0 , θ y ρ_0 obtenidos al realizar estos ajustes para cada muestra. El parámetro ρ_0 se obtiene a partir de la normalización del parámetro r_0 mediante la Ecuación 1.

Los gráficos a, b y c de la Figura 5-10 muestran que la conductancia eléctrica en función de la temperatura (curva G-T), es explicada para los LC-CNTs de pared delgada (bajo los 0,45 nm) si se considera que el mecanismo de transporte es dominado por *Hopping* de rango variable descrito por Mott. A medida que los LC-CNTs tienen mayor ancho de pared, el mecanismo metálico de Bloch-Grüneisen también contribuye a la conductancia (gráficos d - h), hasta dominar completamente en el tubo de pared más gruesa sintetizados a 800 °C (de 4,7 nm, correspondiente al gráfico i).

Considerando los resultados expuestos anteriormente, respecto a los mecanismos de transporte eléctrico en los LC-CNTs, es posible deducir que el transporte eléctrico de las muestras de ancho de pared promedio menor a 0,45 nm (650_5, 700_5, 800_1) es dominado por *Hopping* puro. La diferencia de forma de las curvas se debe a diferencias en el parámetro T_0 , lo cual, según indica la Ecuación 4, corresponde a diferencias en densidad de estados electrónicos disponibles ($N(E_F)$) y/o diferencias en el parámetro de decaimiento espacial de la función de onda γ ⁴⁵. k_B corresponde a la constante de Boltzmann.

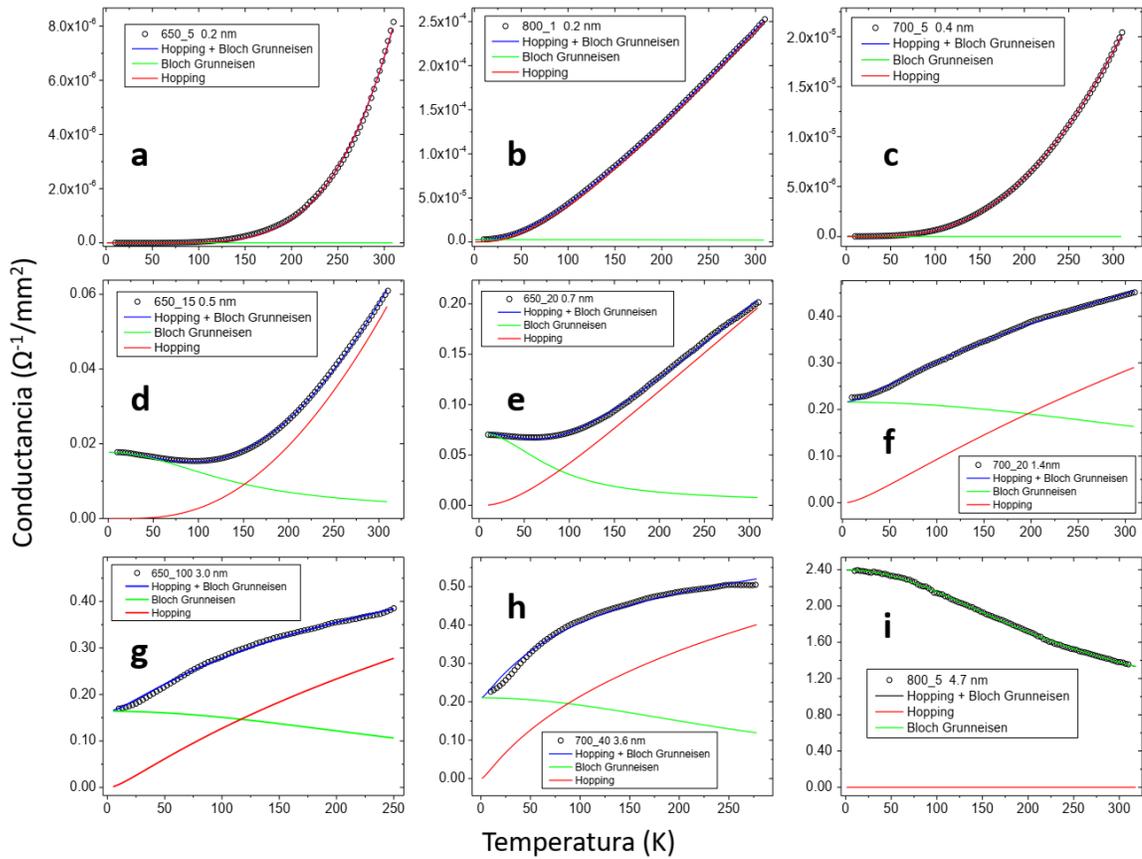


Figura 5-10: Ajuste de las conductancias eléctricas de ambos mecanismos de transporte a las curvas G-T de todas las muestras analizadas. Se muestran ordenadas según el ancho de pared promedio de los LC-CNTs. Los círculos negros representan los resultados y las líneas representan los ajustes.

Muestra	Ancho de pared (nm)	T_0 (K)	error	θ (K)	error	ρ_0 (Ωcm)	error
800_1	0,18	$2,93 \cdot 10^5$	$1,19 \cdot 10^3$	--	--	--	--
650_5	0,19	$4,15 \cdot 10^7$	$9,38 \cdot 10^5$	--	--	--	--
700_5	0,40	$4,11 \cdot 10^6$	$2,63 \cdot 10^4$	--	--	--	--
650_15	0,48	$3,11 \cdot 10^6$	$5,39 \cdot 10^4$	918	83	1,23	0,02
650_20	0,68	$1,57 \cdot 10^5$	$5,41 \cdot 10^3$	770	125	0,42	0,01
700_20	1,35	$5,14 \cdot 10^4$	$6,25 \cdot 10^3$	2000	--	0,28	0,001
650_100	2,96	$2,14 \cdot 10^4$	$3,25 \cdot 10^3$	1700	--	0,80	0,01
700_40	3,58	$4,75 \cdot 10^3$	$6,41 \cdot 10^2$	1500	--	0,82	0,01
800_5	4,65	--	--	895	10	0,09	0,001

Tabla 5-2: Parámetros obtenidos al ajustar las ecuaciones de conductancia eléctrica de los mecanismos de transporte por *Hopping* y Bloch-Grüneisen para las 9 muestras estudiadas.

$$T_0 = \frac{\gamma^3}{N(E_F)k_B} \quad \text{Ecuación 4}$$

Ambos valores, N y γ , son promedios de la densidad de estados y de parámetros de decaimiento de las funciones de onda en todo el sistema, debido a que no se trata de un material cristalino. Debido a que la dependencia de T_0 con el parámetro de decaimiento es cúbica, es altamente probable que la variación de T_0 se deba en mayor grado a variaciones de γ y en menor medida a variaciones de la densidad de estados N . De esto se concluye que las muestras con menor T_0 poseen, en promedio, estados electrónicos con una mayor extensión espacial (menos localizados), lo que se traduce en que, a una temperatura dada distinta de cero, es más probable que un electrón encuentre un estado electrónico vecino disponible donde moverse y así conducir electricidad. Esta variación en la localización de los estados debido a variaciones en las condiciones de síntesis ya ha sido reportada previamente ^{44,52}.

Es posible extender esta explicación para el transporte eléctrico a través de los LC-CNTs de todas las muestras a las que fue necesario considerar el mecanismo por *Hopping* al realizar el ajuste, ya sea *Hopping* puro o en paralelo con Bloch-Grüneisen. Se muestra en la Figura 5-11 el parámetro T_0 obtenido de estos ajustes (valores expuestos también en Tabla 5-2). Se presentan estos valores en función del ancho de pared de los LC-CNTs diferenciados por color según la temperatura de síntesis.

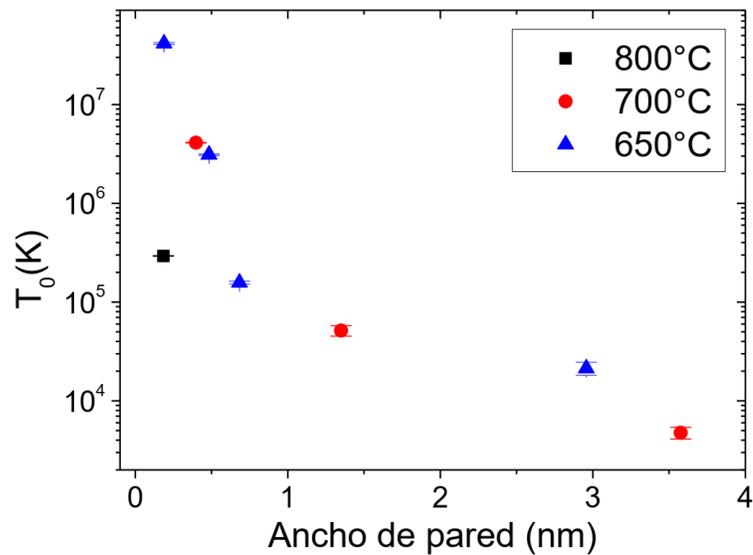


Figura 5-11: Parámetro T_0 del ajuste del transporte eléctrico por *Hopping*, en función del ancho de pared de los nanotubos para las tres temperaturas de síntesis. Escala logarítmica.

Se observa en la Figura 5-11 una relación decreciente entre el parámetro T_0 y el ancho de pared de los LC-CNTs para las muestras sintetizadas a 650 °C y 700 °C. El ancho de pared sería la variable que determina el decaimiento espacial γ de la función de onda y no la temperatura de síntesis para estos casos. La muestra 800_1 no sigue la tendencia del resto del grupo, demostrando que, mediante una síntesis de LC-CNTs a 800 °C, sí se disminuye considerablemente el decaimiento espacial γ de la función de

onda de los estados electrónicos. O sea, a pesar de ser una pared delgada de 0,18 nm, presenta una extensión de la función de onda γ tan extendida como la muestra de 0,68 nm sintetizada a 650 °C. De esto se puede deducir que el aumento de temperatura de síntesis, de 700 °C a 800 °C promueve la formación de una estructura menos defectuosa, o sea, con mayor cristalinidad. Esto ha sido reportado previamente por otros autores^{35,53}, como también se ha reportado este fenómeno al calentar los CNTs posteriormente a la síntesis^{31,43}.

Las muestras 650_15, 650_20, 650_100, 700_20 y 700_40 presentan ambos mecanismos de transporte de forma paralela, lo cual se observa en los gráficos d, e, f, g y h de la Figura 5-10, respectivamente. Ambos mecanismos se expresan con diferente preponderancia dependiendo de la muestra. A medida que aumenta el ancho de pared de los LC-CNTs y la temperatura de síntesis, el mecanismo metálico domina cada vez más, hasta dominar completamente en la muestra de pared más gruesa sintetizada a 800 °C (800_5).

Se analiza el parámetro θ obtenido de los ajustes de la conductancia eléctrica según el mecanismo Bloch-Grüneisen (Ecuación 3) para todas las muestras que requirieron la consideración de este modelo para explicar su conductancia eléctrica. Los valores de θ expuestos en la Tabla 5-2 se grafican en la Figura 5-12. Estos varían desde 770 K hasta sobre 2500 K. Cabe destacar que la Ecuación 3 no es trivial de ajustar, debido a que algunos de sus parámetros tienden a infinito o cero cuando no se restringen límites. Aunque el parámetro θ diverge en variados ajustes, se considera un valor de θ umbral, para el cual el ajuste alcanza un R^2 máximo, luego de esto, mayores valores de θ no mejoran la calidad del ajuste. Se consideró este valor de θ umbral como el válido para los análisis.

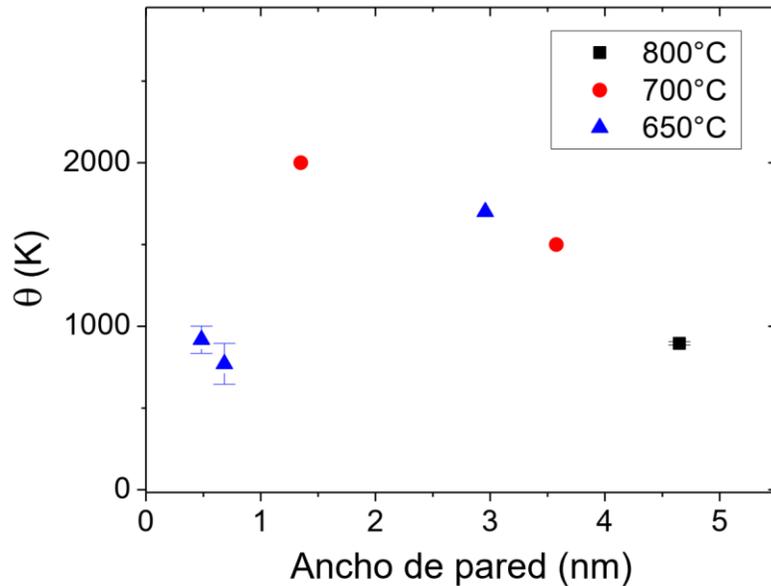


Figura 5-12: Parámetro θ obtenido del ajuste de la conductancia eléctrica según el mecanismo de Bloch-Grüneisen a las muestras que presentaron este comportamiento.

Los valores de θ para otros materiales carbonosos varían desde los 350 K hasta los 2700 K, donde los valores más bajos corresponden a carbono amorfo y a transporte en grafito a través del eje C ^{50,54,55}. Los valores más altos corresponden a transporte en planos de grafeno. De esto se deduce que los materiales más cristalinos debiesen presentar un mayor valor de θ .

Los valores obtenidos para θ en los ajustes de la Ecuación 3 de Bloch-Grüneisen, concuerdan con los rangos expuestos en la literatura, pero no presentan una tendencia clara, por lo que no se logra relacionar las distintas condiciones de síntesis a la cristalinidad de las muestras mediante este método.

El valor de α del modelo de Bloch-Grüneisen, como se menciona anteriormente, es proporcional a la constante de acoplamiento electrón-fonón. Este parámetro, al ser normalizado por la resistencia eléctrica a temperatura θ , es constante para cada material^{51,56}. α se encuentra en el rango entre 0,82 y 1,02 para los LC-CNTs. La pequeña

desviación indica que la interacción electrón fonón en el transporte eléctrico explicado por el modelo de Bloch-Grüneisen es semejante en todos los casos.

Finalmente, ρ_0 depende de la pureza de cada material ⁵¹. Incluso para materiales iguales este puede ser distinto dependiendo de la densidad de defectos. Está determinado principalmente por la dispersión que sufren los electrones debido a borde de grano o impurezas del material. Este parámetro es independiente en temperatura y se obtuvo en todos los casos extrapolando los resultados de resistividad eléctrica a 0 K (se normalizaron los valores de resistencia eléctrica r_0 según Ecuación 1). Los valores de ρ_0 (detallados en Tabla 5-2) se muestran en la Figura 5-13.

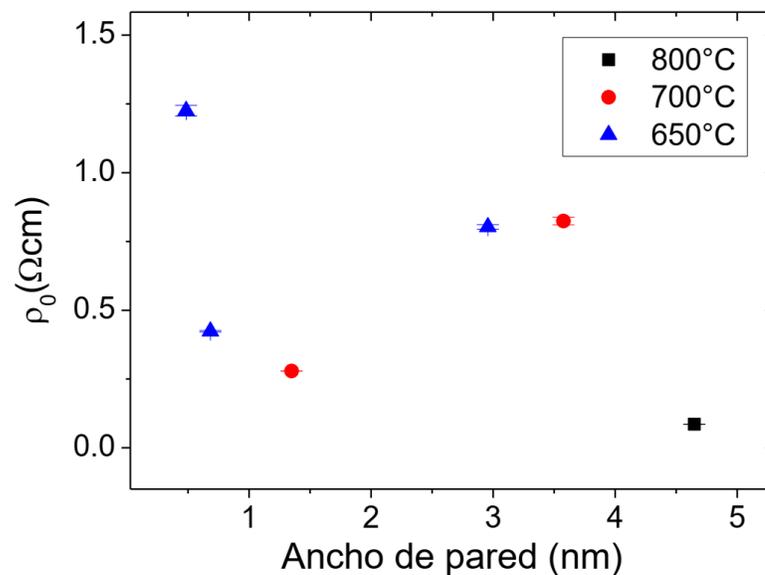


Figura 5-13: Parámetro ρ_0 obtenido como la extrapolación de la resistividad eléctrica hacia temperatura nula.

De la Figura 5-13, se observa que la resistividad residual, según el modelo de Bloch-Grüneisen, varía entre 0,09 Ωcm y 1,23 Ωcm . Esta no presenta una tendencia para las muestras estudiadas, por lo que no es posible afirmar que el ancho de pared o que la temperatura de síntesis influya en la densidad de defectos en el material.

6 Sensor de Gases

Se fabricó un dispositivo basado en LC-CNTs, similar a los estudiados previamente, para evaluar su desempeño como sensor químico resistivo. Este dispositivo es más robusto que el fabricado con alúmina autoportada ya que se encuentran soportados en un sustrato de silicio. Esto facilita su manipulación para la aplicación como sensor de gases. A continuación, se presenta la fabricación de estos dispositivos, sin detallar los procesos ya descritos en la fabricación de nanotubos en alúmina autoportada. La Figura 6-1 muestra un esquema del dispositivo.

6.1 Fabricación de Muestras

Los LC-CNTs fueron sintetizados dentro de una plantilla de alúmina nanoporosa, la cual se encuentra sobre un sustrato de silicio como soporte. Esta síntesis es similar a la mencionada anteriormente para el caso de los LC-CNTs fabricados en alúmina autoportada. Los detalles se encuentran en la sección “Anodización”. En este caso, la plantilla de alúmina se fabrica a partir de una película de aluminio de 5 μm de espesor (99,999% de pureza). Esta película se depositó mediante un evaporador de haz de electrones a una tasa de 2 $\text{\AA}/\text{s}$ sobre un sustrato de silicio (100) pulido y dopado tipo n (1-10 Ωcm). La película de aluminio es anodizada en dos etapas, siendo la primera etapa de sólo 40 min y la segunda etapa de 50 min. De esto se obtiene una plantilla de poros ordenados y homogéneos de 2,5 μm de espesor aproximadamente. Finalmente se realiza el ataque químico (*etching*) para aumentar el ancho de los poros y remover la capa de óxido en el fondo del poro, para dejar expuesto el sustrato de silicio.

La síntesis de los LC-CNTs dentro de las plantillas de alúmina sobre silicio se llevó a cabo utilizando los mismo equipos y procedimientos empleados para los nanotubos

que fueron utilizados en el estudio de transporte eléctrico (“Depósito Químico en Fase Vapor (CVD)”). Se modificaron los parámetros de síntesis, como el tiempo de síntesis y el flujo del gas precursor (C_2H_2). Todas las muestras fueron sintetizadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$, el tiempo de depósito de carbono se varió entre 1 y 30 min, mientras que el flujo de C_2H_2 se mantuvo constante a 25 sccm. En este caso el ancho de la pared de los tubos queda determinado por el tiempo de depósito y no por el flujo de C_2H_2 , como ocurría en el caso de la síntesis los CNTs utilizados en la sección anterior. En este caso se utiliza el silicio como electrodo inferior del dispositivo, mientras que el electrodo superior es una capa de oro depositada sobre el dispositivo utilizando el mismo equipo y procedimiento que los utilizados para las alúminas autosoportadas (“Depósito de Metales Mediante Evaporación por Haz de Electrones”).

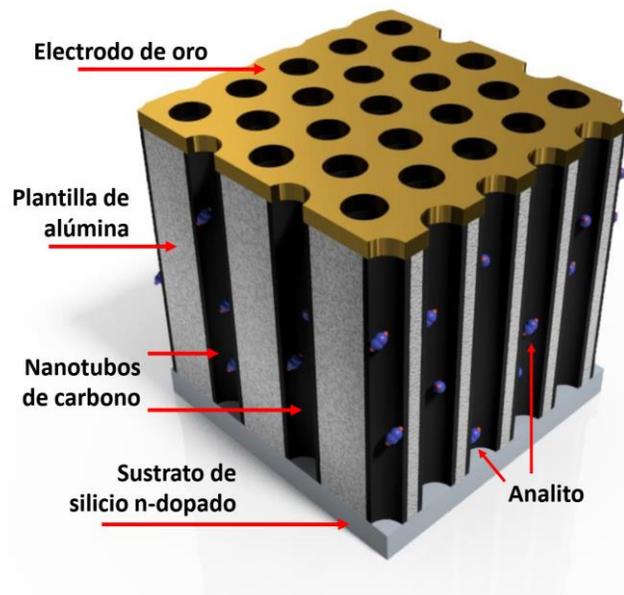


Figura 6-1: Esquema del dispositivo sensor resistivo de gases. El dispositivo está compuesto por un arreglo de LC-CNTs sintetizados dentro de una plantilla de alúmina porosa. La plantilla está soportada en un sustrato de silicio y posee un electrodo de oro en la cara superior. Se muestran moléculas de analito ingresando a los LC-CNTs, las cuales se intentan detectar.

6.2 Caracterización

La Figura 6-2a muestra una vista superior de la plantilla de alúmina con LC-CNTs en su interior crecidos durante 5 min de síntesis. El diámetro promedio de los poros es de $42,9 \text{ nm} \pm 6,2 \text{ nm}$, los cuales se reducen a $29,7 \text{ nm} \pm 8,6 \text{ nm}$ luego del depósito del electrodo de oro. La Figura 6-2c muestra una vista lateral del dispositivo en el cual es posible observar que el espesor del electrodo de oro es de $129 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$. El promedio de penetración de oro dentro de los LC-CNTs es de $186 \text{ nm} \pm 65 \text{ nm}$ y la penetración máxima es de 320 nm , según se muestra en el cuadro d. Debido a que la altura de la plantilla de alúmina es de $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ y la penetración máxima de oro observada es cercana a 320 nm , se considera que los electrodos superior e inferior se encuentran conectados eléctricamente sólo a través de los LC-CNTs.

La Figura 6-3 muestra microscopias de transmisión (TEM y HR-TEM) de los LC-CNTs una vez suspendidos sobre grillas de carbono para analizar sus dimensiones y cristalinidad. Es posible observar el bajo nivel de cristalinidad de los CNTs crecidos por 30 min en la Figura 6-3. Los anchos de pared de los LC-CNTs sintetizados por 5, 20 y 30 min de CVD son $0,7 \pm 0,4 \text{ nm}$, $1,4 \pm 0,4 \text{ nm}$ y $3,0 \pm 0,4 \text{ nm}$ respectivamente.

Los espectros Raman obtenidos de 4 muestras (Figura 6-4), representan un bajo nivel de grafitización, al igual como se observa en los análisis TEM. Al realizar el ajuste de los espectros Raman a picos gaussianos, se obtienen las mismas 4 resonancias antes observadas para los LC-CNTs sintetizados en alúmina autosoportada (G, D, $7A_1$, $5A_1$).

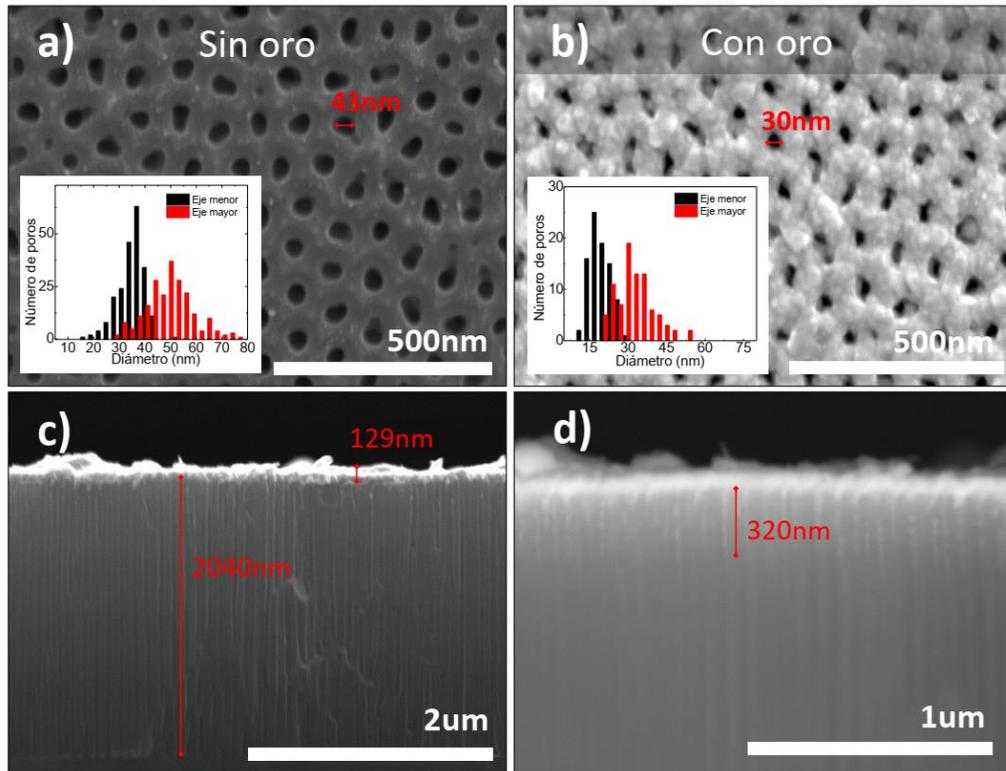


Figura 6-2: Imagen SEM del dispositivo fabricado con LC-CNTs sintetizados con 5 min de CVD. (a) y (b) son vistas superior del dispositivo, antes y después del depósito del electrodo de oro respectivamente. (c) Imagen de la vista lateral del dispositivo (electrones secundarios), que muestra la altura de los poros y el espesor del electrodo de oro. (d) Imagen de la vista lateral del dispositivo (electrones retro dispersados) que muestra la penetración de oro dentro de los nanotubos.

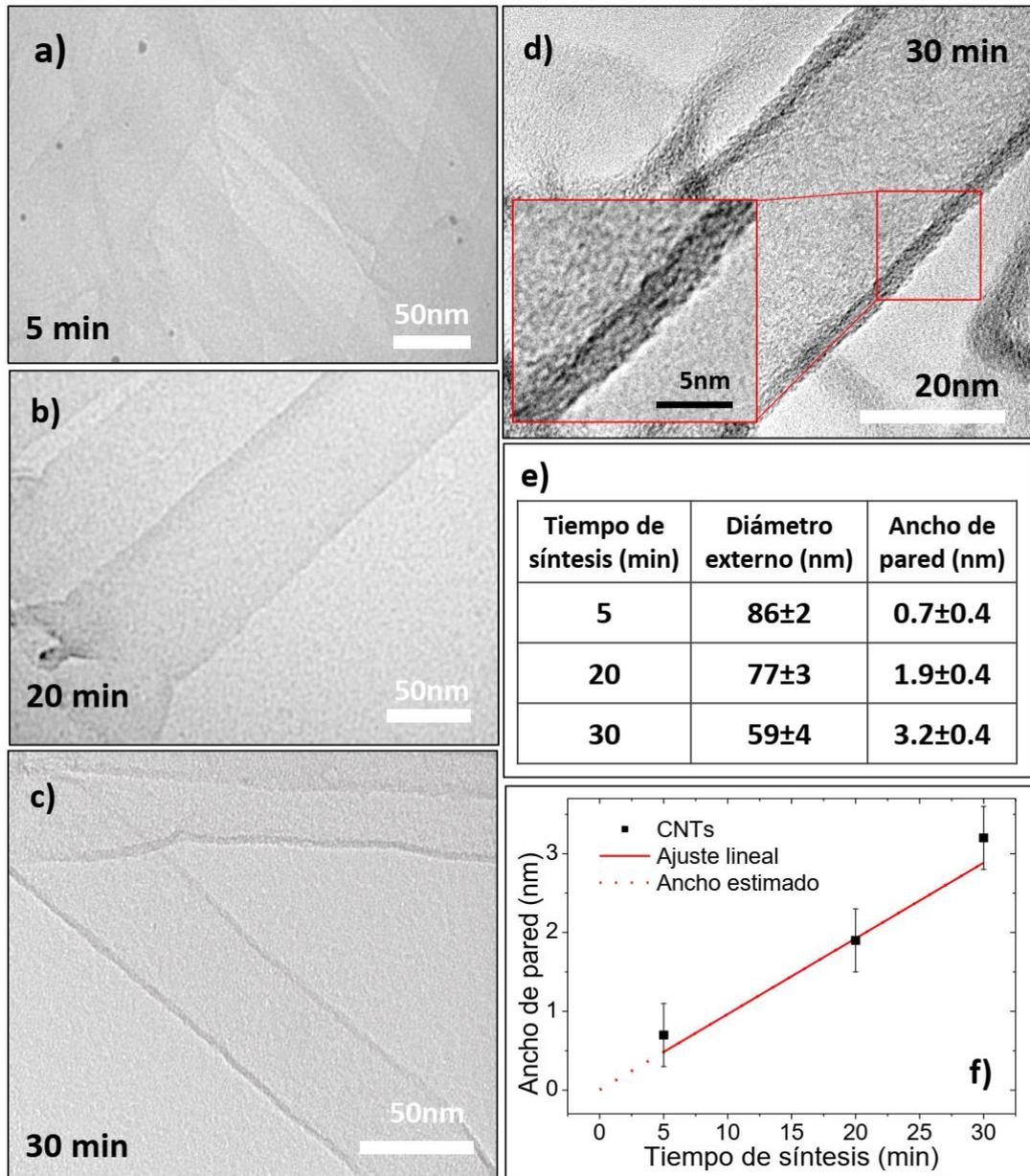


Figura 6-3: (a), (b) y (c) corresponden a micrografías TEM de LC-CNTs sintetizados con 5 min, 20 min y 30 min de tiempo de CVD respectivamente. (d) HR-TEM de los LC-CNTs del cuadro (c). En la tabla (e) se enumeran el tiempo de síntesis de CVD y tanto el diámetro externo como el espesor de pared de los LC-CNTs obtenidos a partir de las imágenes HR-TEM. El gráfico (f) muestra el grosor de la pared de los LC-CNTs en función del tiempo de síntesis, en el que se incluyó un ajuste lineal de los datos para extrapolación a menores tiempos.

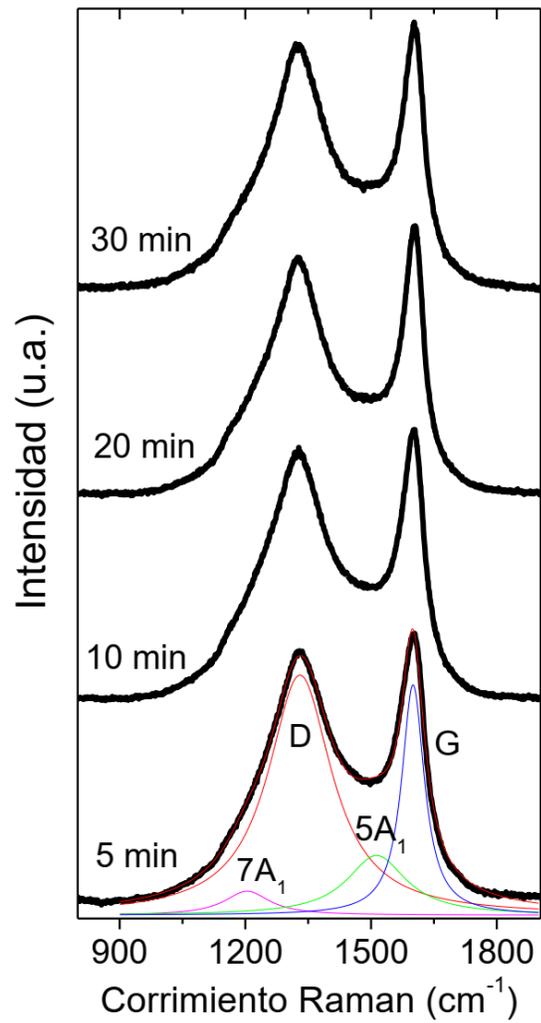


Figura 6-4: Espectros Raman de LC-CNTs sintetizados por 5, 10, 20 y 30 min. Se muestra un ejemplo de la deconvolución realizada para la identificación de 4 picos Raman.

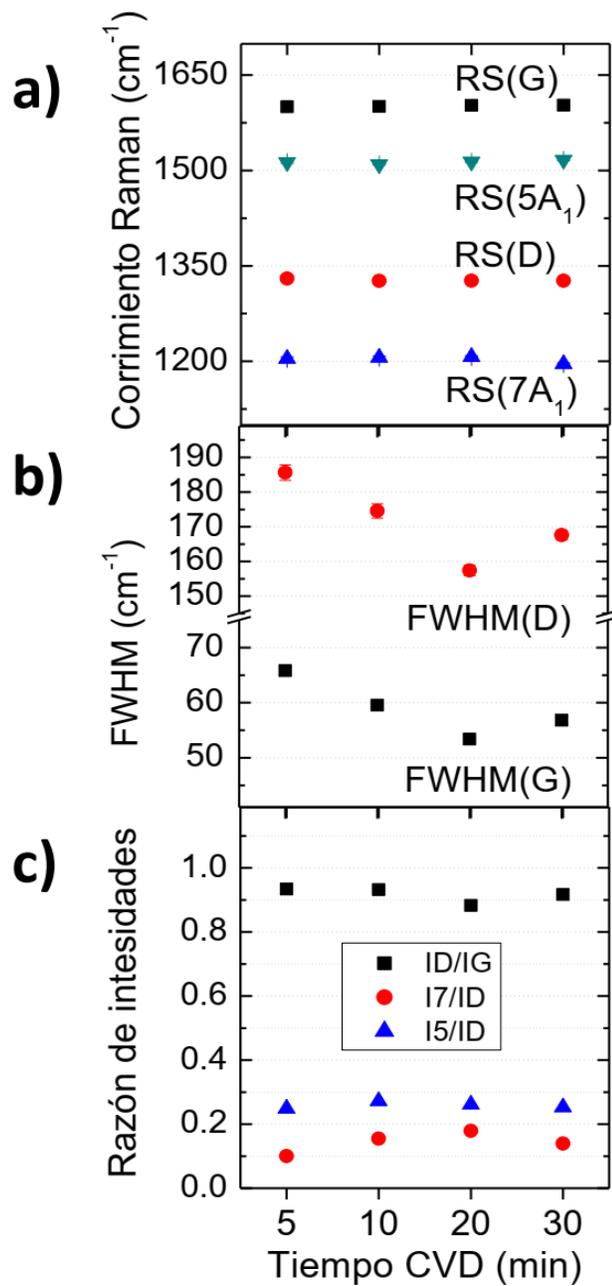


Figura 6-5: Se muestran gráficos de la dependencia respecto al tiempo de CVD de los siguientes parámetros: a) la posición de los picos de resonancia $7A_1$, D, $5A_1$ y G, b) el ancho total a mitad del máximo (FWHM) de los picos G y D y c) las razones de intensidad de los picos I(D)/I(G), I($7A_1$)/I(D) y I($5A_1$)/I(D).

La posición de los picos (RS) es constante para las distintas muestras. Tampoco se observa cambio significativo en el nivel de grafitización de las muestras estudiadas al analizar la proporción entre las intensidades de los picos G y D ²⁶. Este se mantiene constante en 0,9. Tampoco hay variación en la razón entre las intensidades $I(7A_1)/I(D)$ ni $I(5A_1)/I(D)$. Sin embargo, al estudiar el ancho total a media altura (FWHM), se observa una disminución de este parámetro hasta un 20% a medida que aumenta el ancho de los tubos. Esto podría ser un indicio de que el nivel de grafitización crece ligeramente a medida que aumenta el ancho de pared de los LC-CNTs ²⁶.

Gran parte del análisis realizado en la sección “Espectroscopía Raman” para los LC-CNTs sintetizados en alúmina autosoportada, también es válido para estos nanotubos, como, por ejemplo, los picos Raman corresponden a los mismos modos de vibración, el carbono se presenta en hibridación sp^2 y con en una estructura de baja grafitización.

6.3 Condiciones de Medición de Respuesta Resistiva

Como se mencionó anteriormente, este dispositivo fue fabricado para el estudio de su desempeño como sensor de dos analitos, hidrógeno (H_2) y acetileno (C_2H_2). El método de detección es a través de cambios en la resistencia eléctrica del dispositivo debido a la presencia de distintas concentraciones de analito en su entorno. La resistencia eléctrica se obtiene a partir de mediciones de corriente eléctrica generada por una diferencia de potencial constante aplicada entre el electrodo de oro y el sustrato de silicio.

Para este estudio se utilizó una cámara de vidrio a presión atmosférica a 21 °C, dentro de la cual se encuentra la muestra, aislada de luz ambiente y conectada en cada electrodo a un borne del picoamperímetro Keithley modelo 6487. La cámara cuenta con una entrada de gases desde un sistema de controladores de flujo Alicat, modelo MC. Este

sistema de controladores entrega la mezcla requerida a la cámara de vidrio, la cual posee una salida a presión atmosférica.

Todas las mezclas de gases (analito más argón) suman un flujo de 100 sccm a modo de estandarización. Además, cabe destacar que la concentración nominal de la mezcla no es necesariamente igual a la concentración real en la superficie de la muestra ni al interior de los nanotubos ya que esta depende del tiempo de exposición a la mezcla y el tamaño de la cámara. En este caso la cámara tiene un volumen de 200 cm³ y en todos los casos la muestra fue expuesta durante 2 min a la mezcla, lo que equivale a que la concentración real en la muestra alcanza sólo un 50% de la concentración nominal.

6.4 Resultados

De las curvas de corriente eléctrica a través del dispositivo en función del tiempo, se obtiene la respuesta resistiva. Se define la respuesta resistiva como la variación porcentual de la resistencia eléctrica en presencia del analito respecto a la resistencia sin presencia del analito (Ecuación 5).

$$S = \frac{R_{Ar} - R_{analito}}{R_{Ar}} 100\% \quad \text{Ecuación 5}$$

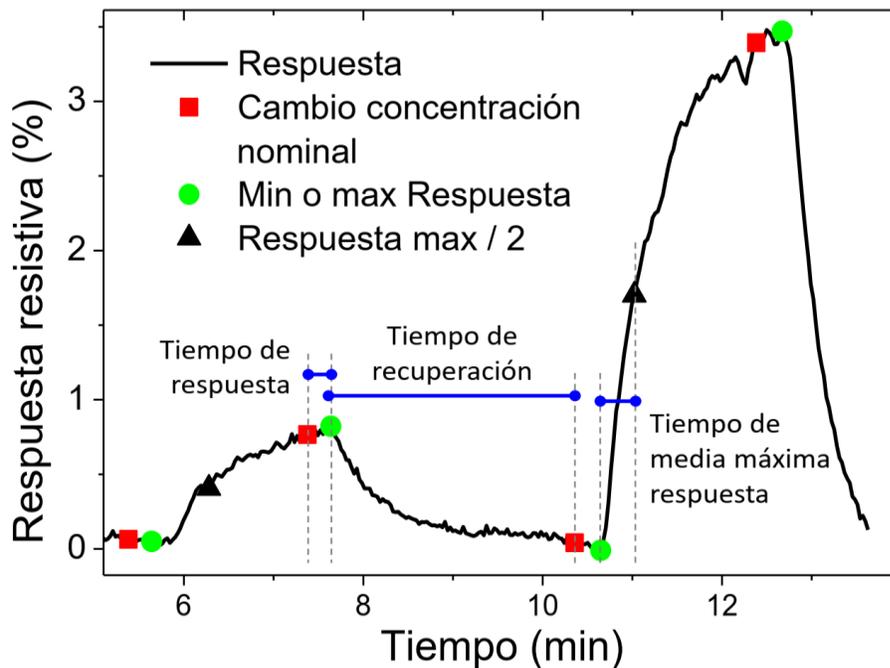


Figura 6-6: Respuesta resistiva en función del tiempo de un dispositivo con LC-CNTs sintetizados durante 5 min. Se definen tres tiempos característicos de la respuesta resistiva.

La Figura 6-6 muestra la respuesta resistiva en función del tiempo de un dispositivo con LC-CNTs sintetizados con 5 min de CVD, expuestos a dos pulsos de C_2H_2 , de 20000 ppm a la izquierda y 50000 ppm a la derecha, durante 2 min de exposición cada uno. Se definen tres tiempos característicos para el posterior análisis. Se denomina “Tiempo de respuesta” al tiempo que tarda el dispositivo en cambiar su resistencia eléctrica, más allá del ruido eléctrico, luego de cambiar la concentración nominal de la mezcla en la salida de los controladores de flujo, ya sea al abrir o cerrar el flujo de analito. Es el tiempo transcurrido desde “Cambio de concentración nominal” hasta “Mínimo o Máximo de respuesta” de la Figura 6-6. Se define el “Tiempo de recuperación” como el tiempo que tarda el dispositivo en volver a su resistencia eléctrica en argón luego de cerrar el flujo de analito. Es el tiempo transcurrido desde un “Máximo de respuesta” hasta el

siguiente “Cambio de concentración nominal”. Y por último se define el “Tiempo de media máxima respuesta” como el tiempo que demora la respuesta resistiva en llegar a la mitad de su máximo después de alcanzar el último mínimo. Estos tiempos característicos serán considerados para analizar los fenómenos físicos que posiblemente originan la respuesta resistiva.

La respuesta resistiva observada en la Figura 6-6 se explica si consideramos que los LC-CNTs pueden presentar un comportamiento de semiconductor tipo *p*, lo cual ha sido previamente reportado en otros CNTs ^{17,18,57}. Estructuras basadas en carbono exhiben un comportamiento receptor de electrones, por lo que, al adsorber moléculas reductoras (donadoras de electrones), como el H₂ y el C₂H₂, se produce una disminución de la densidad de portadores de carga (huecos) en la superficie. Estas moléculas interactúan mediante fisisorción con la capa interna de los LC-CNTs promoviendo una transferencia parcial de densidad electrónica ¹⁴. Esta interacción causa entonces un aumento de la resistencia eléctrica en la superficie del LC-CNT bajo la presencia del analito.

En total, se midió la respuesta resistiva de 7 muestras, cada una con distintos tiempos de síntesis. Los anchos de pared promedio de LC-CNTs no medidos por análisis de imágenes TEM (Figura 6-3) fueron calculados como interpolación y extrapolación de este análisis. La Tabla 6-1 muestra los anchos de pared promedio junto con las respuestas resistivas máximas obtenidas. Cabe destacar que sólo presentaron respuesta resistiva con H₂ las muestras cuya pared de nanotubo está en el rango entre 0,4 nm y 1,0 nm y con C₂H₂ entre 0,4 nm y 1,9 nm. Con el objetivo de encontrar un máximo de respuesta resistiva, se evaluó el desempeño bajo diferentes voltajes entre -5 V y 5 V. Estos resultados se muestran en la Figura 6-7 para respuesta a H₂ y Figura 6-8 para C₂H₂. Se observa un máximo de respuesta cercano a cero bias, en el rango $\pm 0,3$ V en todos los casos.

Tiempo de síntesis (min)	Ancho de pared (nm)	Max. Respuesta @50.000 H ₂ (%)	Max. Respuesta @50.000 C ₂ H ₂ (%)	Conductancia (S/m ²)
1	0.1*	0	0	1.24x10 ⁻⁵
3	0.3*	0	0	2.38x10 ⁻³
4	0.4*	2.74	5.23	1.58x10 ⁻¹
5	0.5	0.97	5.66	3.77x10 ⁻¹
10	1.0*	0.41	1.32	2.00x10 ⁰
20	1.9	0	2.16	2.87x10 ⁰
30	3.2	0	0	6.83x10 ⁰

Tabla 6-1: Máxima respuesta resistiva bajo la exposición a 50000 ppm de H₂ y C₂H₂ en atmósfera de argón, para 7 muestras que contienen LC-CNTs sintetizados durante diferentes tiempos de CVD. *Anchos de pared estimados por ajuste lineal mostrado en Figura 6-3.

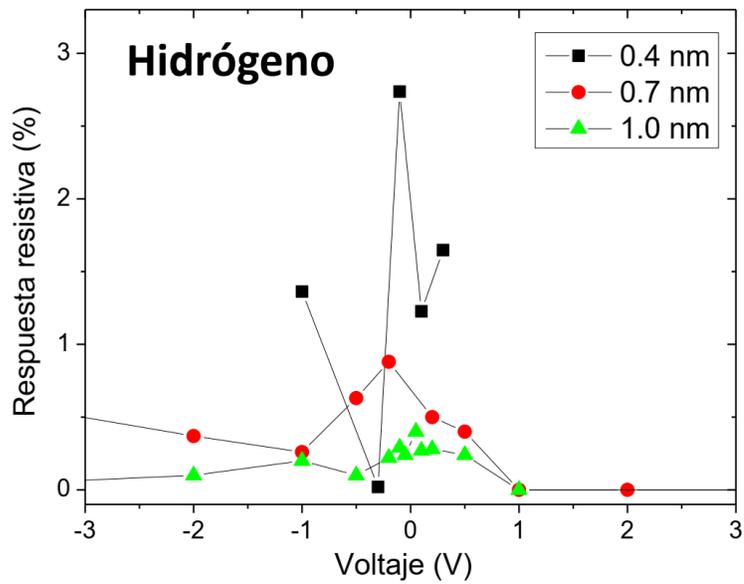


Figura 6-7: Respuesta resistiva máxima, luego de 2 min de exposición a 50000 ppm de H₂, bajo diferentes voltajes entre los electrodos de la muestra.

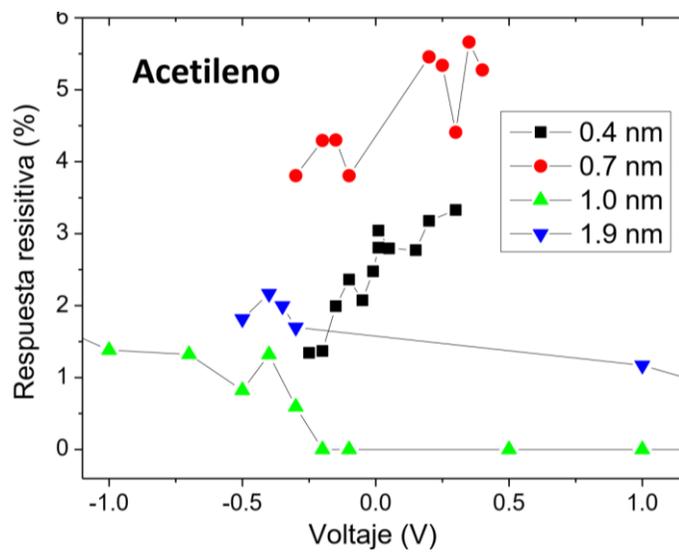


Figura 6-8: Respuesta resistiva máxima, luego de 2 min de exposición a 50000 ppm de C₂H₂, bajo diferentes voltajes entre los electrodos de la muestra.

Se observa una fuerte dependencia de la respuesta resistiva al ancho de pared de los LC-CNTs. En la tabla se incluye el ancho de pared promedio, el cual se obtuvo directamente de las imágenes TEM o estimadas desde el ajuste lineal reportado en la Figura 6-3. La conductancia reportada a cero bias para cada dispositivo también está incluida. Como muestra la Tabla 6-1, solo los dispositivos sintetizados entre 4 y 20 min, o sea, paredes de tubo entre 0,4 nm y 2 nm, exhiben respuesta resistiva en presencia de analito en la cámara. La respuesta más alta se observa en tubos sintetizados en torno a 5 min, lo que corresponde a 0,7 nm. En el caso de dispositivos con LC-CNTs sintetizados por menos de 4 min, el ruido eléctrico fue más alto que la respuesta que se estaba buscando (del orden de 1%), por lo que no fue posible observarla. Esto ocurrió para las conductancias menores a $5 \times 10^{-3} \text{ S/m}^2$.

La dependencia de la respuesta resistiva en función del grosor de la pared de los tubos más gruesos podría explicarse considerando que la adsorción de moléculas en la capa interna de la pared del tubo afecta significativamente el transporte eléctrico cuando el grosor de esta pared es más delgado, y se vuelve menos importante para los tubos más gruesos, debido a la menor contribución de estos estados electrónicos ubicados cerca de la superficie de la pared a la conductancia eléctrica total. Se estudió la respuesta resistiva de la muestra sintetizada por 5 min (0,5 nm) durante 5 ciclos a diferentes concentraciones de H_2 y C_2H_2 entre 10000 ppm y 50000 ppm bajo una atmósfera de argón (Figura 6-9). La máxima respuesta resistiva a cada concentración exhibe un comportamiento cuasi lineal para ambos analitos, lo cual indica que el mecanismo de sensado no está saturado. La saturación observada para cada caso es más bien explicada por el equilibrio alcanzado entre adsorción del analito en las paredes de los LC-CNTs y la desorción del analito debido al flujo de argón ^{15,17}

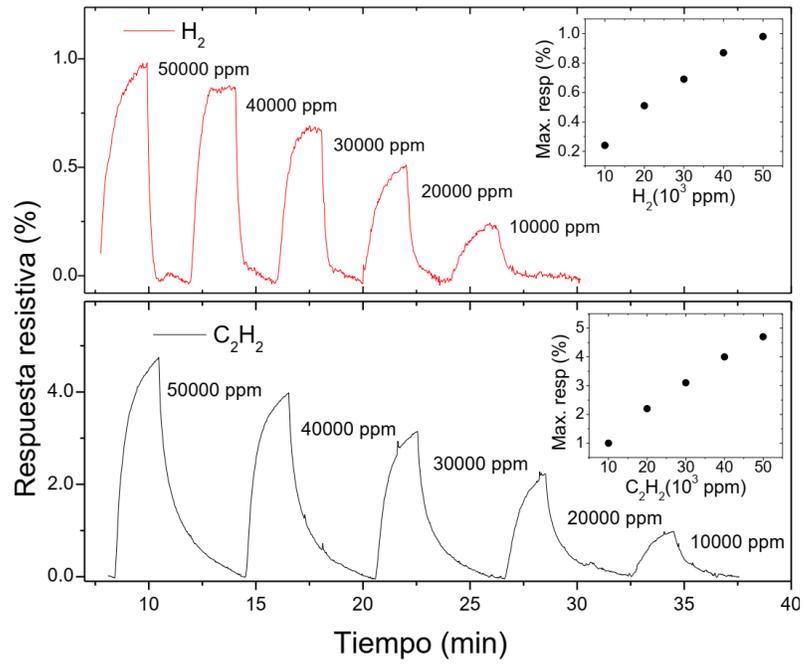


Figura 6-9: Respuesta resistiva en función del tiempo para 5 ciclos de exposición con diferentes concentraciones de (arriba) H_2 y (abajo) C_2H_2 . La muestra corresponde a LC-CNTs sintetizados por 5 min. Los gráficos insertos muestran la respuesta máxima para cada concentración utilizada (luego de 2 min de exposición).

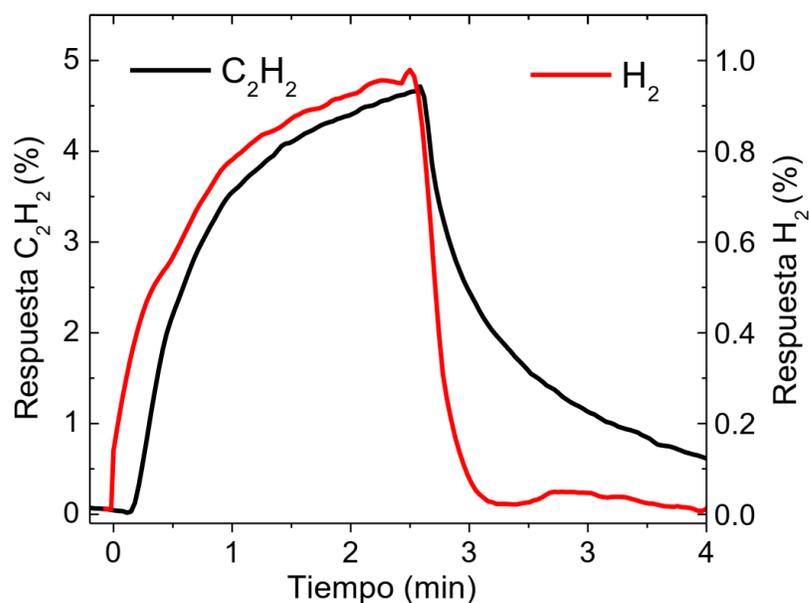


Figura 6-10: Curvas representativas de respuesta resistiva para un ciclo de H_2 (rojo) y C_2H_2 (negro) de la muestra sintetizada por 5 min (0,5 nm de ancho de pared promedio). Los datos son presentados con escala vertical independiente.

La Figura 6-10 muestra ciclos representativos de respuesta resistiva para H_2 y C_2H_2 para la muestra de LC-CNTs sintetizados por 5 min (0,5 nm de ancho de pared promedio). Se muestra en escala vertical independiente para enfocar el análisis en la forma de las curvas y no en su magnitud. Se ajustó la escala horizontal a tiempo cero cuando la curva de respuesta de H_2 se separa del ruido. Los ciclos muestran diferentes comportamientos, que pueden analizarse considerando los tres tiempos característicos mencionados anteriormente: el tiempo de respuesta, tiempo de recuperación y el tiempo medio máximo de respuesta. Para ambos analitos y en todas las concentraciones estudiadas, el tiempo de respuesta de los dispositivos fue inferior a 15 s, período de tiempo que se atribuye a la distancia que debe recorrer el analito desde la salida del controlador de flujo hasta el dispositivo. Considerando el flujo de $100\text{ cm}^3/\text{s}$ y un área transversal de las líneas de gases

de $0,3 \text{ cm}^2$, la distancia promedio recorrida por el gas en 15 s es de 80 cm aproximadamente, lo cual concuerda con las dimensiones del experimento. El tiempo de recuperación, exhibe diferencias significativas. El dispositivo tarda menos de 30 s en regresar a la señal base para el H_2 y más de 2 min para el C_2H_2 . Como se explicará a continuación, esta diferencia se puede atribuir al tipo de interacción entre los analitos y la pared interna de los LC-CNTs. Y en último lugar, el tiempo medio máximo de respuesta se obtuvo entre 15 s y 25 s para todos los casos, siendo solo un par de segundos más rápido para H_2 que para C_2H_2 .

6.5 Discusión

Los comportamientos observados en las curvas de respuesta resistiva se pueden explicar de la siguiente forma. Los LC-CNTs presentan una hibridación sp^2 , deducida del análisis de los espectros Raman de la Figura 6-4 ²⁶. El enlace π de las estructuras sp^2 puede interactuar con otros enlaces π , como los de la estructura C_2H_2 , produciéndose un apilamiento de tipo π - π ⁵⁸. Por otro lado, el comportamiento de tipo p presentado por la estructura permite que los portadores de carga positivos (huecos producidos por la baja cristalinidad de la estructura) interactúen eléctricamente con el par de electrones de la molécula H_2 . Ambos procesos ocurren cuando el analito se adsorbe en la pared interna del LC-CNT. El C_2H_2 se adsorbe en zonas donde las nubes π son accesibles para esta molécula y el H_2 se adsorbe principalmente en zonas de mayor densidad de huecos (cerca de los defectos). En ambos casos, se produce una transferencia parcial de la densidad de carga negativa desde el analito a los CNT, lo que disminuye la conductancia eléctrica de la estructura de carbono. La diferencia entre los tiempos de recuperación de estos gases se explica ya que las moléculas de C_2H_2 pueden apilarse una sobre otra mediante interacciones π - π . Entonces, el C_2H_2 aún puede ser adsorbido a pesar de que la superficie

de carbono esté saturada con una monocapa de estas moléculas. Por otro lado, las interacciones entre H₂ y un hueco saturan las zonas de adsorción, así evitando la adsorción de otra molécula. Esto explica la mayor respuesta resistiva al C₂H₂, el mayor tiempo en alcanzar la respuesta máxima media y el mayor tiempo de recuperación en comparación con el H₂.

Finalmente, se analizan las magnitudes obtenidas para las respuestas resistivas. Las respuestas máximas fueron de alrededor del 6% para C₂H₂ y 3% para H₂ para una concentración de 50000 ppm. Suponiendo linealidad entre concentración de analito y respuesta máxima (comportamiento observado en Figura 6-9 y utilizado por Sadek et al.⁵⁷) es posible comparar el rendimiento de nuestro dispositivo y otros dispositivos basados en CNTs utilizando 10000 ppm de H₂ en argón como referencia. Sadek et al.⁵⁷ y Kumar et al.¹⁸ reportan respuestas de 0,8% y 0,1% para nanotubos de carbono de multipared (MWCNTs), mientras la respuesta extrapolada de nuestro dispositivo es de 0,6%. Los mismos autores presentan dispositivos modificados con nanopartículas metálicas (Pt, Au, Pd), con lo cual su rendimiento mejora en al menos un orden de magnitud. Otros autores (Kong et al.¹⁹ y Sayago et al.¹⁷) también presentan altas respuestas con CNTs dopados con partículas metálicas, en torno al 3%, para estas mismas condiciones. Esto indica que sería posible aumentar considerablemente la respuesta resistiva de nuestro dispositivo incluyendo alguna de las nanopartículas antes mencionadas. Se propone esta investigación como trabajo a futuro.

7 Conclusión

Se logró fabricar dispositivos basados en arreglos de nanotubos de carbono de baja cristalinidad (LC-CNTs). El depósito químico en fase de vapor con uso de plantilla de alúmina nanoporosa resultó ser un método eficaz para la síntesis de un arreglo de miles de millones de LC-CNTs, paralelos entre ellos y con extremos abiertos y accesibles por ambos lados. Se consiguió caracterizar las dimensiones de la plantilla y de los LC-CNTs. La plantilla de alúmina fabricada tiene un espesor de $30,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$ y poros de $78,2 \pm 5,2 \text{ nm}$ de diámetro. El largo y el diámetro externo de los nanotubos quedó determinado por las dimensiones de la plantilla, mientras que el ancho de pared queda determinado por las condiciones de síntesis. Este último varía entre $0,2 \text{ nm}$ y 10 nm , mostrando una relación directa y lineal respecto al flujo de gas precursor utilizado. También se observó que, a mayor temperatura, mayor es el ancho de pared resultante.

Además, se caracterizó la composición y cristalinidad de los CNTs. El único elemento presente en el nanotubo fue el carbono, el cual se encuentra enlazado mediante hibridación sp^2 , además de presentarse con baja cristalinidad según las observaciones por espectroscopía Raman y microscopía de transmisión.

En la medición de conductancia eléctrica, se obtuvo 6 órdenes de magnitud de diferencia a temperatura ambiente y 11 órdenes de diferencia a bajas temperaturas, entre las muestras de menor y mayor conductancia. Aunque este valor depende, en parte, de las dimensiones de los LC-CNTs, las variaciones de ancho de pared no pueden explicar por sí solas estas grandes diferencias de conductancia eléctrica. Adicionalmente, se obtuvieron los valores de resistividad eléctrica de los LC-CNTs considerando las dimensiones antes calculadas. Los LC-CNTs con ancho de pared promedio sobre $0,45 \text{ nm}$ presentan resistividades similares en torno a $0,24 \pm 0,10 \Omega\text{cm}$. Mientras que los LC-CNTs con ancho de pared promedio bajo los $0,45 \text{ nm}$ presentan un aumento drástico de la resistividad eléctrica de dos a tres órdenes de magnitud, alcanzando los $1200 \Omega\text{cm}$ para la muestra de pared más delgada.

Se propusieron dos mecanismos para explicar el transporte eléctrico en los LC-CNTs. Estos son el mecanismo de *Hopping* de rango variable tridimensional, usado generalmente para sistemas no ordenados con estados electrónicos localizados y el mecanismo de transporte según la fórmula de Bloch-Grüneisen, usado para materiales metálicos. Para los arreglos de LC-CNTs de ancho de pared promedio menor a 0,45 nm, el transporte fue dominado completamente por *Hopping*. Para las muestras de pared más ancha, se presentan ambos mecanismos de transporte de forma paralela y a medida que aumenta el ancho de pared y la temperatura de síntesis, el mecanismo de Bloch-Grüneisen domina en mayor proporción, hasta dominar completamente en la muestra de pared más ancha sintetizada a 800 °C.

Para las muestras sintetizadas a 650 °C y 700 °C, el ancho de pared fue la variable que determinó la conductancia eléctrica y no la temperatura de síntesis. Se concluyó que el ancho de la pared determina el parámetro de decaimiento espacial de la función de onda de los estados electrónicos. Por otro lado, al aumentar la temperatura de síntesis a 800 °C, se disminuyó considerablemente el decaimiento espacial sin haber aumentado el ancho de pared, por lo que la temperatura se vuelve la variable determinante.

Se obtuvo también, que la temperatura de Debye (θ) varía entre 770 K y 2500 K, lo cual concuerda con valores reportados para otros materiales carbonosos. Al igual que el resto de los parámetros obtenidos del ajuste de la ecuación de Bloch-Grüneisen, θ no presenta una tendencia clara que permita relacionar las distintas condiciones de síntesis a la cristalinidad de las muestras. Se propone como trabajo a futuro un estudio detallado de otros mecanismos de transporte que podrían estar contribuyendo a la conductancia eléctrica de los LC-CNTs, ya sea en serie o paralelamente.

Por último, se realizó un estudio del desempeño de dispositivos fabricados con este tipo de CNTs, como sensores de gases resistivos para acetileno (C_2H_2) e hidrógeno (H_2). Para esto se fabricaron arreglos de LC-CNTs de 2,5 μm de largo, sintetizados a 650 °C, con flujo de C_2H_2 constante y distintos tiempos de depósito de carbono, entre 1 y 30 min. Los anchos de pared promedio obtenidos son desde 0,1 nm a 3,0 nm. Se concluyó

que los LC-CNTs presentan un comportamiento de semiconductor tipo p , ya que la adsorción de moléculas reductoras causa un aumento de la resistencia eléctrica. Las muestras que presentaron respuesta resistiva al H_2 son las que poseen una pared de nanotubo en el rango entre 0,4 nm y 1,0 nm y al C_2H_2 entre 0,4 nm y 1,9 nm. Se observó una fuerte dependencia de la respuesta resistiva al ancho de pared de los LC-CNTs. Esto se debe a que la adsorción de moléculas afecta en mayor medida a la resistencia eléctrica total cuando una mayor proporción de la muestra corresponde a superficie. Los dispositivos con LC-CNTs de pared menor a 0,4 nm presentaron conductancias eléctricas bajas, tales que el ruido eléctrico fue más alto que la respuesta que se estaba buscando (del orden de 1%). Las respuestas máximas obtenidas fueron de alrededor del 6% para C_2H_2 y 3% para H_2 para una concentración de 50000 ppm.

La respuesta de los dispositivos a la presencia de analito es prácticamente instantánea (pocos segundos). Por otro lado, los tiempos de media máxima respuesta y de recuperación son menores para el H_2 que para el C_2H_2 , 20% y 75% menor respectivamente. Esto se explicó por la naturaleza de interacción entre el analito y la superficie interna del LC-CNTs. El par de electrones de la molécula de H_2 interactúa con los huecos de la superficie del nanotubo, saturando rápidamente los sitios donde interactuar, mientras que la molécula de C_2H_2 se adsorbe mediante interacción de sus orbitales π con los orbitales π de la configuración sp^2 del carbono en el nanotubo, lo que permite un apilamiento π - π de más de una molécula de C_2H_2 en el mismo sitio. Esto también explica la mayor respuesta resistiva al C_2H_2 en comparación con el H_2 . Al comparar el rendimiento de nuestro dispositivo con otros dispositivos basados en CNTs, se concluye que logramos fabricar un sensor potencialmente competitivo, ya que se alcanzaron respuestas resistivas similares a las obtenidas por otros autores en dispositivos de carbono sin modificaciones. Como reportan estos mismos autores, se podría aumentar la respuesta en al menos un orden de magnitud modificando los LC-CNTs con nanopartículas metálicas, como platino, oro y paladio. Se propone esta investigación como trabajo a futuro.

Bibliografía

1. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Saito, R. Physics of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **33**, 883–891 (1995).
2. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
3. Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W. & Gibson, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **381**, 678–680 (1996).
4. Salvevat, J., Bonard, J., Thomson, N., Kulik, A. & Zupporoli, L. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* **69**, 255–260 (1999).
5. Langer, L. *et al.* Electrical resistance of a carbon nanotube bundle. *J. Mater. Res.* **9**, 927–932 (1994).
6. Biercuk, M. J., Ilani, S., Marcus, C. M. & McEuen, P. L. Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Top. Appl. Phys.* **111**, 455–493 (2007).
7. An, J., Zhan, Z. & Zheng, L. Controllable Synthesis of Carbon Nanotubes. in *Industrial Applications of Carbon Nanotubes* 1–45 (Elsevier, 2017).
8. Kociak, M. *et al.* Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2416–2419 (2001).
9. Tang, Z. K. *et al.* Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes. *Science*. **292**, 2462–2465 (2001).
10. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. & De Heer, W. A. Carbon nanotubes - The route toward applications. *Science*. **297**, 787–792 (2002).
11. Xiao, J. *et al.* Alignment controlled growth of single-walled carbon nanotubes on quartz substrates. *Nano Lett.* **9**, 4311–4319 (2009).
12. Huang, L., Jia, Z. & O'Brien, S. Orientated assembly of single-walled carbon nanotubes and applications. *J. Mater. Chem.* **17**, 3863–3874 (2007).
13. Zaporotskova, I. V., Boroznina, N. P., Parkhomenko, Y. N. & Kozhitov, L. V. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review. *Mod. Electron. Mater.* **2**, 95–105 (2016).
14. Rajaputra, S. *et al.* Multi-walled carbon nanotube arrays for gas sensing

- applications. *Nanotechnology* **19**, (2008).
15. Sadek, A. Z. *et al.* Facile, size-controlled deposition of highly dispersed gold nanoparticles on nitrogen carbon nanotubes for hydrogen sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **160**, 1034–1042 (2011).
 16. Mangu, R., Rajaputra, S. & Singh, V. P. MWCNT-polymer composites as highly sensitive and selective room temperature gas sensors. *Nanotechnology* **22**, (2011).
 17. Sayago, I. *et al.* Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films. *Synth. Met.* **148**, 15–19 (2005).
 18. Kumar, M. K. & Ramaprabhu, S. Nanostructured Pt functionlized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11291–8 (2006).
 19. Kong, J., Chapline, M. G., Dai, H., Nanotubes, F. C. & Sensors, M. H. Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors. *Adv. Mater.* **13**, 1384–1386 (2001).
 20. Colbert, D. T. & Smalley, R. E. Electric Effects in Nanotube Growth. *Carbon N. Y.* **33**, 921–924 (1995).
 21. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
 22. Thess, A. *et al.* Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science (80-.)*. **273**, 5274 (1996).
 23. Hafner, J. H. *et al.* Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. *Chem. Phys. Lett.* **296**, 195–202 (1998).
 24. Dai, H. *et al.* Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471–475 (1996).
 25. Endo, M. *et al.* Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers. *Carbon N. Y.* **33**, 873–881 (1995).
 26. Segura, R. A., Hevia, S. & Häberle, P. Growth of Carbon Nanostructures Using a Pd-Based Catalyst. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 10036–10046 (2011).
 27. Hevia, S. *et al.* Selective growth of palladium and titanium dioxide nanostructures inside carbon nanotube membranes. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1–16 (2012).

28. Kyotani, T., Tsai, L. F. & Tomita, A. Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film. *Chem. Mater.* **8**, 2109–2113 (1996).
29. Sigurdson, S., Sundaramurthy, V., Dalai, A. K. & Adjaye, J. Effect of anodic alumina pore diameter variation on template-initiated synthesis of carbon nanotube catalyst supports. *J. Mol. Catal. A Chem.* **306**, 23–32 (2009).
30. Fernandez, L. & Isabel, M. *Analisis Temperatura Ann y Tiempo EP.* (2018).
31. Segura, R. A. *et al.* Gold nanoparticles grown inside carbon nanotubes: Synthesis and electrical transport measurements. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 1–13 (2014).
32. Goldstein, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* (Kluwer Academic, 2003).
33. Brent Fultz, J. M. Hy. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Journal of Chemical Information and Modeling* vol. 1 (2008).
34. Smith, E. & Dent, G. *Modern Raman spectroscopy—a practical approach.* (Wiley, 2005).
35. Jin, C., Park, J., Huh, Y. & Yong, J. Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. **343**, 33–38 (2001).
36. Palser, A. H. R. Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes. *J. Med. Entomol.* **49**, 656–671 (2012).
37. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrol.* **61**, 14095–14107 (2000).
38. Thomsen, C. & Reich, S. Double resonant raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214–5217 (2000).
39. Mapelli, C., Castiglioni, C. & Zerbi, G. Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **60**, 12710–12725 (1999).
40. Castiglioni, C., Negri, F., Rigolio, M. & Zerbi, G. Raman activation in disordered graphites of the A'1 symmetry forbidden $k \neq 0$ phonon: The origin of the D line. *J.*

- Chem. Phys.* **115**, 3769–3778 (2001).
41. Doyle, T. E. Vibrational dynamics and structure of graphitic amorphous carbon modeled using an embedded-ring approach. *Phys. Rev. B* **51**, 196–200 (1995).
 42. Mott, N. & Davis, E. *Electronic processes in non-crystalline materials*. vol. 1 (Oxford University Press, 2012).
 43. Lentz, C. M., Haque, M. A., Foley, H. C. & Samuel, B. A. Synthesis and characterization of glassy carbon nanowires. *J. Nanomater.* **2011**, (2010).
 44. Sullivan, J. P., Friedmann, T. A. & Baca, A. G. Stress relaxation and thermal evolution of film properties in amorphous carbon. *J. Electron. Mater.* **26**, 1021–1029 (1997).
 45. Uher, C. & Sander, L. M. Unusual temperature dependence of the resistivity of exfoliated graphites. *Phys. Rev. B* **27**, 1326–1332 (1983).
 46. Yu, D., Wang, C., Wehrenberg, B. L. & Guyot-Sionnest, P. Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 1–4 (2004).
 47. Rajesh, K. R. & Menon, C. S. Electrical and optical properties of vacuum deposited ZnPc and CoPc thin films and application of variable range hopping model. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **43**, 964–971 (2005).
 48. Ahmad, A. & Collins, R. A. The effect of oxygen on the electrical characteristics of triclinic lead phthalocyanine. *Thin Solid Films* **217**, 75–82 (1992).
 49. Kim, H. M., Choi, M. S., Joo, J., Cho, S. J. & Yoon, H. S. Complexity in charge transport for multiwalled carbon nanotube and poly(methyl methacrylate) composites. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 1–7 (2006).
 50. Efetov, D. K. & Kim, P. Controlling electron-phonon interactions in graphene at ultrahigh carrier densities. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 2–5 (2010).
 51. Bid, A., Bora, A. & Raychaudhuri, A. K. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ≥ 15 nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 1–8 (2006).
 52. Kuriyama, K. & Dresselhaus, M. S. Metal-insulator transition in highly

- disordered carbon fibers. *J. Mater. Res.* **7**, 940–945 (1992).
53. Li, W. Z., Wen, J. G. & Ren, Z. F. Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **74**, 397–402 (2002).
 54. Zhu, T. & Ertekin, E. Phonons, Localization, and Thermal Conductivity of Diamond Nanothreads and Amorphous Graphene. *Nano Lett.* **16**, 4763–4772 (2016).
 55. Pop, E., Varshney, V. & Roy, A. K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bull.* **37**, 1273–1281 (2012).
 56. Cvijović, D. The bloch–gruneisen function of arbitrary order and its series representations. *Theor. Math. Phys.* **166**, 37–42 (2011).
 57. Sadek, A. Z. *et al.* Uniformly dispersed Pt-Ni nanoparticles on nitrogen-doped carbon nanotubes for hydrogen sensing. *J. Phys. Chem. C* **114**, 238–242 (2010).
 58. Kim, K. S., Karthikeyan, S. & Singh, N. J. How different are aromatic π interactions from aliphatic π interactions and non- π stacking interactions? *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3471–3477 (2011).

