

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



Fabricación de nanotubos de Al_2O_3/TiO_2 mediante la técnica de depósito por capa atómica utilizando nanotubos de carbono como plantilla

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO
DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
OSCAR ARTURO ROMO JIMENEZ

DIRECTORES:
Dr. HUGO ALEJANDRO BORBÓN NUÑEZ
Dr. JORGE OCTAVIO MATA RAMÍREZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. MAYO DEL 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA ARQUITECTURA Y DISEÑO

Fabricación de nanotubos de Al_2O_3/TiO_2 mediante la técnica
de depósito por capa atómica utilizando nanotubos de
carbono como plantilla

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

OSCAR ARTURO ROMO JIMENEZ

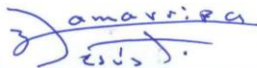
APROBADA POR:



Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Director



Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Codirector



Dr. José de Jesús Zamarripa Topete
Sinodal



Dr. Enrique Efrén García Guerrero
Sinodal



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Sinodal

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo, desarrollado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) ha sido financiado por los proyectos PAPIIT IN107715, PAPIIT IN105114 y PAPIIT IT100314.

Muchas personas contribuyeron con este trabajo de las cuales principalmente quiero agradecer al Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez por apoyarme durante todo el periodo de la tesis y por inspirarme a seguir aprendiendo.

También quiero agradecer al Dr. Hugo Tiznado por darme oportunidad de trabajar en su laboratorio de fisicoquímica de nanomateriales. Agradezco al M.C. David Domínguez por su apoyo en la caracterización de XPS, Al Dr. Nicola Radnev Nedev por el apoyo en la caracterización de elipsometria, al Dr. Franklin David Muñoz Muñoz por la introducción al tema y al Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez por su gran apoyo durante la licenciatura y en el proceso en la tesis.

También quiero a mis compañeros de laboratorio por su apoyo y consejos durante todo el periodo de la tesis.

DEDICATORIAS

Este trabajo está dedicado a:

Mis padres Arturo Romo Jimenez y Rebeca Jimenez Martinez por su constante apoyo durante toda mi carrera profesional.

A mis hermanos Carlos Aarón Romo Jimenez y Samuel Saul Romo Jimenez

A mi hermana Yessica Marisol Romo Jimenez.

RESUMEN

En la actualidad se han estado utilizando las propiedades del dióxido de titanio para diversas aplicaciones tales como en fotocatalisis, celdas solares sensibilizadas por colorantes y sensores. Para obtener una mejor eficiencia de este material es preciso disminuir sus dimensiones, de tal manera que el área superficial aumente. A su vez, es necesario cristalizar el dióxido de titanio en su fase anatasa, debido a que presenta mejores propiedades para sus diversas aplicaciones, en comparación con otras fases cristalinas del mismo material. En este trabajo se fabricaron nanotubos de una bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante la técnica de depósito por capa atómica utilizando MWCNTs como plantilla, posteriormente, los nanotubos recubiertos se sometieron a un tratamiento térmico en el cual se oxidó la parte orgánica de tal manera que el producto final consistió en nanotubos de una bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Se realizaron estudios por diversas técnicas tales como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x para analizar la composición química del material, microscopía electrónica de transmisión para estudiar la morfología de los nanotubos, así como difracción de rayos-x para analizar la estructura cristalina del material depositado. Se encontró que, para los nanotubos recubiertos con la bicapa, la degradación de la plantilla orgánica ocurre entre los 600°C y 700°C . A su vez, se observó que la bicapa actúa como un aislante térmico que retrasa la degradación de la parte orgánica. Tras la degradación de la plantilla de carbono, observamos que la estructura tubular del nanotubo de la bicapa se conserva. Se encontró que la cristalización del dióxido de titanio a la fase anatasa ocurre a los 400°C .

Índice

LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABLAS.....	2
1. INTRODUCCIÓN	3
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Nanotubos de carbono.....	5
2.1.1 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono	6
2.1.2 Funcionalización de CNTs	8
2.2 Métodos para recubrir CNTs y sustratos planos	9
2.2.1 Recubrimiento por rociado.....	9
2.2.2 Recubrimiento profundo.....	10
2.2.3 Recubrimiento de giro.....	10
2.2.4 Depósitos basados en soluciones.....	10
2.2.5 Depósito por láser pulsado (PLD)	12
2.2.6 Depósito químico de vapor (CVD)	13
2.2.7 Depósito por capa atómica (ALD)	14
2.2.8 Nanotubos recubiertos con metales inorgánicos	16
2.3 Características del dióxido de titanio.....	17
2.4 Nanotubos de una bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	19
2.5 Técnicas de caracterización de nanotubos recubiertos con materiales Semiconductores y cerámicos	21
2.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	21
2.5.2 Elipsometría espectroscópica	22
2.5.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	24
2.5.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS)	25
2.5.5 Difracción de rayos-x (XRD)	26
3. HIPÓTESIS	28
4. OBJETIVO GENERAL.....	29

5. OBJETIVOS PARTICULARES	29
6. METODOLOGÍA.....	30
6.1 Materiales	30
6.2 Métodos	30
6.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono de multipared (MWCNTs)	30
6.2.2 Depositor por capa atómica.	30
6.2.3 Elipsometría espectroscópica	33
6.2.4 Análisis termogravimétrico.....	33
6.2.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x.....	34
6.2.6 Difracción de rayos-x	34
6.2.7 Microscopio electrónico de transmisión	34
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	35
7.1 Recubrimiento nanotubos de carbono con Al_2O_3/TiO_2	35
7.2 Elipsometría espectroscópica	35
7.3 Análisis termogravimétrico	36
7.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x.	39
7.5 Difracción de rayos-x.	41
7.6 Microscopía electrónica de transmisión.	43
8. CONCLUSIONES.....	47
9. PROYECCIONES	49
10. REFERENCIAS.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Construcción de nanotubos de carbono a partir de una hoja de grafeno..	6
Figura 2. Esquema de los pasos básicos para un depósito por láser pulsado.	13
Figura 3. Proceso de crecimiento mediante la técnica de ALD.	15
Figura 4. Estructuras cristalinas de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 (Sus, 2009). .	19
Figura 5. Esquema de las partes elementales del sistema de caracterización de elipsometría espectroscópica.	24
Figura 6. Esquema de los componentes del microscopio electrónico de transmisión (Zhen Guo, 2009).	25
Figura 7. Fundamento de la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-x.	26
Figura 8. Condiciones geométricas para la difracción de los planos de la red.	27
Figura 9. Portamuestras utilizado para recubrir los MWCNTs y los testigos de silicio.	31
Figura 10. Sistema de depósito por capa atómica utilizado.	32
Figura 11. Análisis termogravimétrico de los MWCNTs recubiertos con la bicapa incluyendo el análisis de los MWCNTs sin recubrir.	37
Figura 12. Análisis termogravimétrico con las derivadas del peso.	38
Figura 13. Datos obtenidos por la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x de la muestra de 50 ciclos de alúmina y 50 ciclos de titanio antes y después del TGA.	39
Figura 14. Espectros de XPS al realizar una erosión la muestra testigo. El tiempo de erosión fue de 40 a 310s.	41
Figura 15. Difracción de rayos-x de la muestra de 20/200 con y sin tratamiento térmico.	42
Figura 16. Imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión de la muestra de 50 ciclos de alúmina y 50 ciclos de titanio. (f) y (g) antes del análisis termogravimétrico, (h) y (i) después del análisis termogravimétrico.	43
Figura 17. Imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión de la muestra de 20 ciclos de alúmina y 100 ciclos de titanio. (f) y (g) antes del análisis termogravimétrico, (h) y (i) después del análisis termogravimétrico.	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales utilizados para el depósito de la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sobre los nanotubos de carbono.....	30
Tabla 2. Tiempos dosis, purga y residencia para cada precursor y espesores para cada muestra en relación a los ciclos realizados.	32
Tabla 3. Ciclos de ALD para cada muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	33
Tabla 4. Espesores obtenidos mediante la técnica de elipsometría espectroscópica.	36

1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono las investigaciones se han enfocado en diseñar y fabricar dispositivos nanoestructurados. Hoy en día, es de vital importancia lograr la síntesis de nanoestructuras inorgánicas con forma y dimensiones controladas. Hasta la fecha se han reportado varios tipos de nanoestructuras tales como esferas de multicapas cero dimensionales (0D), nanotubos unidimensionales (1D), nanopelículas heterogéneas bidimensionales (2D) y materiales mesoporosos tridimensionales (3D)(Qiu et al., 2012). Estos materiales son muy atractivos no solo por sus interesantes arquitecturas interiores, sino también por las variaciones que presentan en sus propiedades fisicoquímicas lo que puede potenciarlos en muchas aplicaciones tecnológicas.

El dióxido de titanio (TiO_2), es uno de los metales de transición más importantes que ha llamado la atención en los últimos años debido a que es un material no tóxico, químicamente estable y con una alta reactividad fotocatalítica. El Dióxido de titanio puede ser utilizado en diversas aplicaciones tales como fotocátalisis, celdas solares sensibilizadas por colorante y sensores(Hyung et al., 2012). El TiO_2 puede encontrarse en diversas fases cristalinas las cuales las que tienen mejor estabilidad son las fases de anatasa y rutilo. La fase anatasa es preferida sobre la del rutilo ya que exhibe mejores propiedades relacionadas con la movilidad de los electrones, baja constante dieléctrica, baja densidad y temperaturas de síntesis relativamente bajas (cerca de los $450\text{ }^\circ\text{C}$)(Hyung et al., 2012).

En la actualidad las estructuras tubulares han sido intensamente investigadas debido a sus diversas aplicaciones. Por esta razón es de gran importancia lograr

la síntesis de nanotubos de TiO_2 de una manera controlada. La morfología y estructura de los nanotubos de TiO_2 , así como el área superficial, el tamaño de las paredes y el tamaño del largo del nanotubo son factores importantes para alcanzar un funcionamiento adecuado.

Los principales métodos para la fabricación de nanotubos de TiO_2 son el método hidrotermal(Nam, Yang, & Duc, 2013), oxidación anódica(Shankar et al., 2008) y el método asistido por una plantilla(Hyung et al., 2012). La ventaja que ofrece el método asistido por una plantilla es que permite tener un control de la morfología del nanotubo, por esta razón el diámetro y el largo de los nanotubos puede ser determinado por la plantilla. Recientemente, se han estado utilizando nanotubos de carbono como plantilla debido a su fácil eliminación.

Este trabajo se enfoca en la fabricación de nanotubos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante la técnica de depósito por capa atómica utilizando nanotubos de carbono como plantilla. Se utilizaron diversas técnicas para la caracterización de las muestras tales como, un análisis termogravimétrico para conocer el comportamiento de la oxidación de la plantilla, un análisis por elipsometría espectroscópica para conocer el espesor de la bicapa de las muestras, un análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x para verificar la composición de las muestras obtenidas, un análisis de difracción de rayos-x para conocer la estructura cristalina de las muestras y un análisis por el microscopio electrónico de transmisión con el fin de observar la morfología de las muestras

2. ANTECEDENTES

2.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) se han vuelto uno de los nanomateriales más atractivos en la revolución nanotecnología. Los nanotubos de carbono han sido objeto de especial atención debido a sus notables propiedades mecánicas y eléctricas y han sido utilizados en muchos proyectos de investigación científica y de ingeniería (Paper & Fountain, 2016) y (Qian et al., 2014). Los nanotubos de carbono fueron observados y descritos por primera vez en 1952 por Radushkevish y Lukyanovich (Monthieux & Kuznetsov, 2006), posteriormente se observaron los nanotubos de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés) así como los nanotubos de multipared (MWCNT, por sus siglas en inglés) en 1976 por Oberlin et al (Oberlin, Endo, & Koyama, 1976). Más recientemente el descubrimiento de los CNTs es atribuida a Iijima como el primer científico que describió el proceso de preparación de MWCNTs después de un evento casual durante la prueba de un nuevo método de evaporización de arco para la fabricación de la molécula de carbono C_{60} en 1991. En 1993 otros dos trabajos de Iijima describen el proceso de crecimiento de SWCNTs (Chem et al., 2011).

Los nanotubos de carbono de pared simple son formados por el enrollamiento de hojas de grafeno hasta completar un cilindro. Los índices (m,n) determinan el diámetro y la quiralidad los cuales son parámetros clave de las propiedades de los nanotubos (Figura 1). Dependiendo de la quiralidad (el ángulo quiral entre los hexágonos y el eje del tubo), los SWCNTs pueden ser metales o semiconductores, con bandgaps que son relativamente grandes (0.5 eV para diámetros típicos de

1.5 nm) o pequeños (10 meV), incluso si tienen diámetros prácticamente idénticos. Para nanotubos semiconductores con la misma quiralidad, el band gap es inversamente proporcional al diámetro. Por lo tanto, hay infinitas posibilidades para el tipo de nanotubo y cada nanotubo puede exhibir distintas propiedades físicas (Dai, 2002). Por otra parte, los MWCNTs son múltiples cilindros concéntricos con un diámetro creciente sobre un eje común que están separados por una distancia de 0.34 nm. Se pueden sintetizar nanotubos de doble pared pero los MWCNTs han demostrado ser mejores en el mercadeo en la actualidad (Paper & Fountain, 2016).

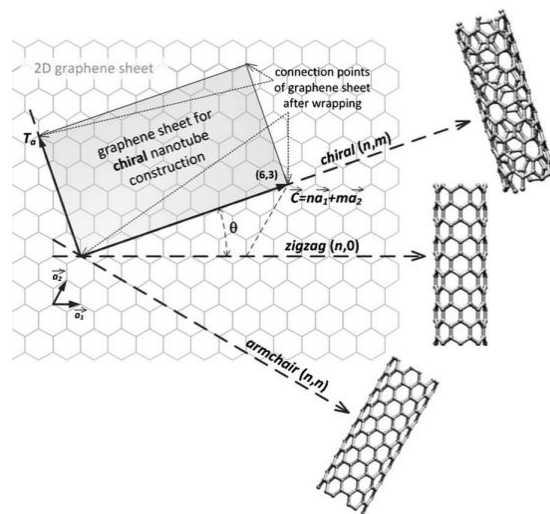


Figura 1 Construcción de nanotubos de carbono a partir de una hoja de grafeno (Chem et al., 2011).

2.1.1 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono

Técnicas de preparación a altas temperaturas tales como descarga de arco o ablación láser fueron los primeros que se usaron para la producción de nanotubos de carbono, pero en la actualidad estos métodos han sido reemplazados por las

técnicas de deposición química de vapor a bajas temperaturas ($<800\text{ }^{\circ}\text{C}$), ya que mediante estas técnicas es posible controlar la orientación, alineamiento, longitud, diámetro, pureza y densidad de los nanotubos de carbono (Chem et al., 2011).

El método de descarga de arco utiliza temperaturas arriba de 1700°C para la síntesis de CNTs, usualmente causa algunos defectos estructurales en comparación con otras técnicas (Chem et al., 2011). Este método utiliza una descarga de arco de corriente directa entre un cátodo de grafito y un ánodo de grafito con agregados de metales (para el caso de SWCNTs) en una cámara llena con un gas, usualmente helio, a presiones subatmosféricas (L. Zhu, 1998).

Otro método de síntesis de CNT, es el método de depósito por láser pulsado, en el cual las propiedades de los CNTs preparados por este método son fuertemente dependientes de muchos parámetros tales como: las propiedades del láser (fluencia de energía, potencia del pico, pulso, tasa de repetición y oscilación de longitud de onda), la composición química y estructural del material blanco, la presión de la cámara y la composición química, la presión y el fluido del gas inerte, el sustrato y la temperatura ambiente así como la distancia entre el objetivo y los sustratos (T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley, 1995). Los principios y mecanismos son similares al método de descarga de arco, la diferencia está en que la energía es proporcionada por un láser chocando contra una masa de grafito que contiene materiales catalíticos, usualmente cobalto o níquel (Chem et al., 2011).

Actualmente el método más común para la síntesis de nanotubos de carbono debido a su simplicidad y bajo costo es la técnica de deposición de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés). Este método fue originalmente desarrollado entre 1960 y 1970 y ha sido utilizado exitosamente por más de 20 años. En este método, los CNTs son producidos por una fuente con carbono (usualmente en su forma gaseosa) que se descompone a altas temperaturas y pasa sobre un catalizador de metal de transición (típicamente Fe, Co o Ni). Las ventajas de utilizar este método son que se pueden producir una alta cantidad de CNTs, estos nanotubos tienen una alta pureza y la síntesis ocurre a temperaturas bajas de alrededor de 550 y 1000 °C, lo que permite que el método sea más accesible para aplicaciones de laboratorio (Koziol, Boskovic, & Yahya, 2010).

2.1.2 Funcionalización de CNTs

La funcionalización es la modificación de las propiedades químicas y físicas por la adsorción de grupos funcionales en las paredes o extremos de los nanotubos de carbono.

Los átomos de carbono en las paredes de los CNTs son químicamente estables debido a la naturaleza aromática del enlace. Por lo tanto, los CNTs son inertes y pueden interactuar con algún material a su alrededor mediante fuerzas de Van Der Waals pero incapaces de proporcionar una transferencia de carga eficiente a través de la interface del material y el nanotubo. Por esta razón, parte de la investigación está enfocada en desarrollar metodologías para la modificación de la superficie de los nanotubos de carbono (P. C. Ma, Siddiqui, Marom, & Kim, 2010).

En general la funcionalización de CNTs puede ser resumido en dos categorías: funcionalizaciones covalentes y no covalentes. Las funcionalizaciones covalentes están basadas en la formación de un enlace entre las entidades funcionales y los nanotubos. También podría ser dividido en una funcionalización covalente en las paredes y una funcionalización covalente indirecta con grupos carboxílicos en la superficie de los CNTs. La funcionalización covalente directa está asociada con el cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 . La funcionalización indirecta covalente toma ventaja de transformaciones químicas de los grupos carboxílicos en los extremos abiertos y los agujeros en las paredes del nanotubo (Meng, Fu, & Lu, 2009). Las funcionalizaciones no covalentes son principalmente basadas en la formación de complejos supramoleculares usando diferentes fuerzas de adsorción tales como, la fuerza de Van Der Waals, puentes de hidrogeno y fuerzas electrostáticas. Comparada con la funcionalización química no covalente tiene la ventaja de que puede ser operado bajo condiciones de reacción relativamente suaves y se podría mantener la estructura perfecta de los CNTs(Meng et al., 2009).

2.2 Métodos para recubrir CNTs y sustratos planos

Existen diversos métodos para formar recubrimientos sobre CNTs y sustratos planos entre los que destacan principalmente:

2.2.1 Recubrimiento por rociado

El método de recubrimiento mediante rociado o spray-coating envuelve rociar una dispersión de CNTs en un sustrato caliente en donde cada gota alcanza la superficie del sustrato caliente y lleva a una descomposición pirolítica, en

consecuencia, forma una capa fina sobre los CNTs. El exceso de solvente y de subproductos escapa al aire en forma de gas(L. Fu & Yu, 2014).

2.2.2 Recubrimiento profundo

La técnica de recubrimiento profundo o dip-coating se basa principalmente en sumergir un sustrato en una dispersión de CNTs a una velocidad constante y permanece dentro por un periodo de tiempo, después se comienza a sacar el sustrato a una velocidad constante. Una capa delgada de dispersión se capturarán y después de un proceso de secado se formará una película delgada (L. Fu & Yu, 2014). Esta técnica se ha estado utilizando para formar películas de polímeros sobre CNTs.

2.2.3 Recubrimiento de giro

Esta técnica, también conocida como spin-coating, se basa en colocar una pequeña cantidad de CNTs sobre un sustrato, este sustrato se hace girar concéntricamente para generar una fuerza de centrifugación, este proceso permitirá que los CNTs se dispersen sobre el sustrato y después de un proceso de secado se formará una película delgada (L. Fu & Yu, 2014). Mediante esta técnica se han logrado recubrir películas de TiO_2 sobre CNTs para ser aplicadas en celdas solares (Shi et al., 2012).

2.2.4 Depósitos basados en soluciones

Este conjunto de técnicas utiliza reacciones en solución para formar capas a escalas nanométricas sobre algún sustrato, un ejemplo de este tipo de técnicas es el proceso de depósito capa por capa (LBL, por sus siglas en inglés), en este

proceso se pueden depositar de una manera controlada partículas cargadas, colorantes no reactivos, compuestos metálicos, y polielectrólitos. Mediante esta técnica es posible controlar el espesor, homogeneidad y secuencia de las capas por medio de la arquitectura molecular, el auto-ensamblaje y las interacciones electrostáticas (HYDE & A, 2007).

Con el método LBL se han logrado sintetizar nanotubos de TiO_2 utilizando nanovarillas de níquel como plantilla, El proceso radica en recubrir la plantilla, que es en este caso níquel, con un polielectrólito con carga opuesta y un precursor inorgánico, titanio (IV) bis (amoniolactato) dihidróxido (TALH), y posteriormente se aplica un reflujo con calentamiento para eliminar la plantilla, de esta manera se obtienen nanotubos de dióxido de titanio (Mayya, Gittins, Dibaj, & Caruso, 2001). También se han reportado trabajos en donde se recubren nanovarillas de CNTs con TiO_2 mediante esta técnica y, a su vez, se han caracterizado las propiedades fotocatalíticas (Darányi et al., 2011).

Existe una ruta de recubrimiento parecida a la anteriormente mencionada conocida como depósito en fase líquida (LPD, por sus siglas en inglés). Para sintetizar nanotubos de TiO_2 mediante LPD, se expone el sustrato de forma tubular en una solución de ácido bórico mezclado con el precursor, por ejemplo, hexafluorotitanato de amonio, seguido de un proceso de inmersión. El espesor y estructura puede ser controlado por el tiempo de deposición (Jian-hong Lee, Leu, Hsu, Chung, & Hon, 2005). Mediante la técnica de depósito en fase líquida se han sintetizado CNTs recubiertos con TiO_2 y se ha encontrado que la actividad fotocatalítica es mayor a la de películas puras de TiO_2 (Wu et al., 2015).

El método de Sol-Gel también puede ser integrado dentro del conjunto de métodos de depósito en solución. El proceso de sol-gel consiste en preparar una solución coloidal (Sol) seguido de una hidrólisis para formar un material sólido con solvente (gel), este gel se amolda a la superficie que se quiere recubrir y se calienta a altas temperaturas (Hyung et al., 2012). Además este método puede ser combinado con otros, por ejemplo, se ha reportado la síntesis de nanovarillas de bicapas de níquel y titanio. En este trabajo se sintetizan nanovarillas de níquel mediante el método de Sol-Gel seguido de el recubrimiento con dióxido de titanio con la técnica LBL durante la etapa del Gel (Qiu et al., 2012). Este método de síntesis se ha vuelto común en la actualidad debido a su fácil proceso, por ello, existe una gran variedad de trabajos en donde se recubren sustratos mediante esta técnica. Por ejemplo, se han logrado obtener nanotubos de MWCNTs/TiO₂ con un espesor bien definido y también se ha logrado degradar la parte orgánica mediante un calentamiento a altas temperaturas, lo que podría significar en un aumento en las propiedades catalíticas del material (Gao, Chen, & Li Puma, 2009).

2.2.5 Depósito por láser pulsado (PLD)

La técnica de Depósito por Láser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) se basa principalmente en enfocar un láser de alta energía sobre el material que se desea depositar dentro de una cámara con alto vacío. El láser provoca que el material se transforme en plasma el cual viajará por la cámara hasta depositarse en el sustrato (ver figura 2) (Alexe et al., 2016). Se ha logrado depositar TiO₂ sobre sustratos de silicio mediante esta técnica utilizando una masa redonda de TiO₂

dentro de una cámara con una atmosfera de oxígeno controlada (entre 5×10^{-5} y 0.5 mbar).

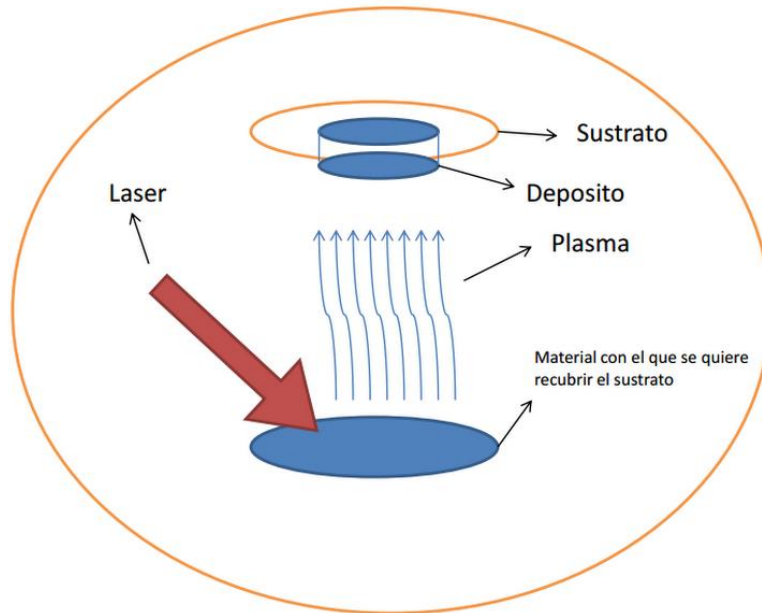


Figura 2. Esquema de los pasos básicos para un depósito por láser pulsado.

2.2.6 Depósito químico de vapor (CVD)

El depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) es un proceso de síntesis en el cual los constituyentes químicos reaccionan en fase vapor cerca del sustrato para formar un depósito sólido. Este método combina muchas disciplinas tales como termodinámica, dinámica de fluidos, cinética y química (Park, 1997a).

Las ventajas de utilizar este método son las siguientes (Park, 1997b):

- La tasa de deposición es alta y permite lograr recubrimientos de hasta centímetros de forma rápida.

- El equipo de CVD normalmente no requiere de un alto vacío y puede ser adaptado a diversas variaciones.
- En algunos casos puede ser más económico que otros procesos como el PVD

Este método de síntesis nos permite variar el espesor depositado desde 80 hasta 3000 nm (Foong, Shen, Hu, & Sellinger, 2010). Se han logrado recubrir sustratos con diversos materiales, algunos de ellos son TiO_2 (Mills, Elliott, Parkin, Neill, & Clark, 2002), SiO_2 (Melechko et al., 2015) y Cu (Hoon Kim, Bhandari, Xu, & Gordon, 2008). Este método de síntesis puede ser combinado con otras técnicas para ampliar sus aplicaciones, por ejemplo, esta técnica se ha adaptado para lograr depósitos sobre polvos. Mediante esta combinación se ha logrado crear materiales fotocatalíticos como nanocompuestos de Fe-Ni/ TiO_2 utilizando nanotubos de carbono como plantilla (L. Ma et al., 2014).

2.2.7 Deposito por capa atómica (ALD)

El método de síntesis llamada depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) es una técnica en fase vapor que permite el crecimiento de películas delgadas sobre algún sustrato. Actualmente, es considerado una de las técnicas más prometedoras para fabricar dispositivos nanoestructurados. Los beneficios del ALD incluyen un alto control del espesor a escalas atómicas, una producción de recubrimientos altamente conformales, una temperatura de crecimiento baja y una gran uniformidad sobre el área (Hyungjun Kim, Lee, & Maeng, 2009). En contraste con otras técnicas, el método de ALD procede de reacciones autolimitantes entre los reactivos y los sustratos.

El método de depósito por capa atómica consiste en 4 pasos esenciales: 1) la exposición del precursor con el sustrato, 2) la purga del precursor y los subproductos fuera de la cámara de reacción, 3) exposición de los reactantes, típicamente oxidantes, 4) purga de los reactantes y los subproductos fuera de la cámara (ver figura 3). El paso crítico para lograr un depósito conformal fuera y dentro de estructuras complejas es la saturación de la adsorción de los precursores sobre toda la superficie. Esto a su vez está determinado por algunos factores tales como el flujo molecular, la probabilidad de adsorción (o desorción), la difusión sobre la superficie y la presión (Hyungjun Kim et al., 2009).

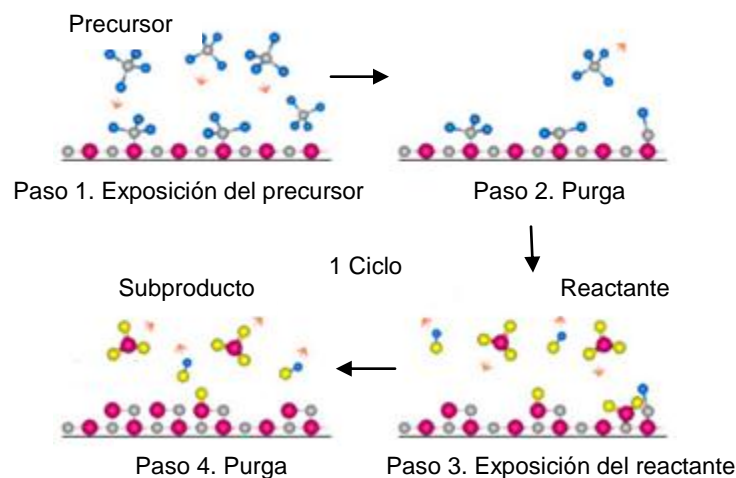


Figura 3. Proceso de crecimiento mediante la técnica de ALD.

Otro paso importante para lograr un crecimiento por capa atómica es lograr una purga completa de los precursores y los reactantes ya que de lo contrario podrían existir reacciones en fase gas cerca del sustrato, lo que significaría un crecimiento por CVD (Hyungjun Kim et al., 2009).

2.2.7.1 Recubrimiento de Polvos con ALD

El desarrollo de técnicas que permitan lograr formar un recubrimiento sobre polvos es de alta prioridad para la tecnología en la actualidad. Recientemente, el desarrollo de la nanotecnología ha sido de gran interés producir recubrimientos a escalas nanométricas. Hasta el momento, la técnica ALD nos permite recubrir materiales llegando a escalas atómicas. También esta técnica puede aplicarse a casi cualquier tipo de material en polvo con diferentes tamaños de partícula y morfología, produciendo recubrimientos conformales con capas enlazadas químicamente (Tiznado, Domínguez, Machorro, Contreras, & Soto, 2014).

Una configuración común para crecer recubrimientos sobre muestras en polvo consiste en la creación de condiciones de lecho fluidizado en el reactor, para esto se requiere que se establezca la dinámica de los precursores del ALD para que sean compatibles con las condiciones de fluidización. Esto quiere decir que el tiempo de purga para extraer el reactante anterior y el tiempo de residencia para lograr una completa saturación del siguiente precursor debe estar armonizado con una velocidad de gas apropiado para mantener el estado de fluidización (Tiznado et al., 2014). Sin embargo, las condiciones iniciales como la masa, la cinética de aglomeración y el tamaño de las partículas varían de un polvo a otro, por lo tanto el cambio de polvos de diferentes materiales no es sencilla debido a que se tendrían que ajustar nuevas condiciones (Tiznado et al., 2014).

2.2.8 Nanotubos recubiertos con metales inorgánicos

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono por lijima (lijima, 1991), el diseño y síntesis de materiales a nanoescala tales como nanotubos, nanovarillas,

nanopartículas y nanocintas se ha investigado vigorosamente. En particular, los nanotubos han llamado la atención de muchos investigadores debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas y químicas. Dentro de los métodos para la síntesis de nanotubos el más representativo es el método utilizando una plantilla, varios tipos de plantilla se pueden utilizar tales como alúmina anódica porosa, organogeles, hidrogeles, nanotubos de colesterol, nanotubos de carbono y nanoalambres cristalinos (Ogihara, Sadakane, Nodasaka, & Ueda, 2006). El proceso de la síntesis de nanotubos de óxidos es finalizado una vez que se elimina la plantilla. La ventaja de utilizar plantillas es que los óxidos pueden tomar diferentes formas dependiendo de la forma de la plantilla (Dong Li, Xuwei Qu, Salete M. C. Newton, 2012).

En la actualidad se han estado empleando con mayor frecuencia los nanotubos de carbono como plantilla para la síntesis de óxidos debido a la practicidad del proceso y las facilidades para la eliminación de estos. Se han logrado sintetizar nanotubos de Al_2O_3 (J. S. Lee et al., 2003), (Muñoz-muñoz et al., 2015) y (Zhang et al., 2002), ZrO_2 (Rao, Satishkumar, & Govindaraj, 1997), V_2O_5 (Satishkumar, Govindaraj, Vogl, Basumallick, & Rao, 1997), TiO_2 (Rao, 2005), WO_3 (Satishkumar et al., 2000), Sb_2O_5 (Satishkumar et al., 2000), RuO_2 (Min et al., 2003) y SiO_2 (B. L. Fu et al., 2004).

2.3 Características del dióxido de titanio

El TiO_2 está presente en la naturaleza en tres formas cristalinas; el rutilo (tetragonal simple, $a = b = 4.584 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$), la anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 2.502 \text{ \AA}$) y la brookita (ortorrómbico, $a = b =$

5.436 Å, $c = 5.135$ Å). Existen otras estructuras cristalinas del TiO_2 , por ejemplo la cortunita que ha sido sintetizada a altas temperaturas y es uno de los materiales policristalinos que más dureza presentan. Sin embargo, solo el rutilo y la anatasa tienen aplicación tecnológica (Sus, 2009). Como se muestra en la figura 4 las estructuras cristalinas de la anatasa y rutilo son muy parecidas, en ambas estructuras existen seis átomos por celda unitaria y todos los átomos son equivalentes por simetría. La fase anatasa tiene una estructura tetragonal centrada en las caras por lo que su celda convencional se representa por dos celdas unitarias (12 átomos) (Sus, 2009). La estructura de la fase rutilo está un poco más densamente empaquetada que la fase anatasa, como referencia, la densidad de la fase anatasa y rutilo corresponden a 3.830 g/cm^3 y 4.240 g/cm^3 , respectivamente (Arami, Mazloumi, Khalifehzadeh, & Sadrnezhad, 2007). La notable diferencia de densidades entre el rutilo y la anatasa desempeña un factor importante en las propiedades del material. En general, las propiedades de la fase anatasa y rutilo son muy parecidas, como ejemplo puede ser su bandgap la cual corresponde a 3.2 para la fase anatasa y 3.0 para la fase rutilo.

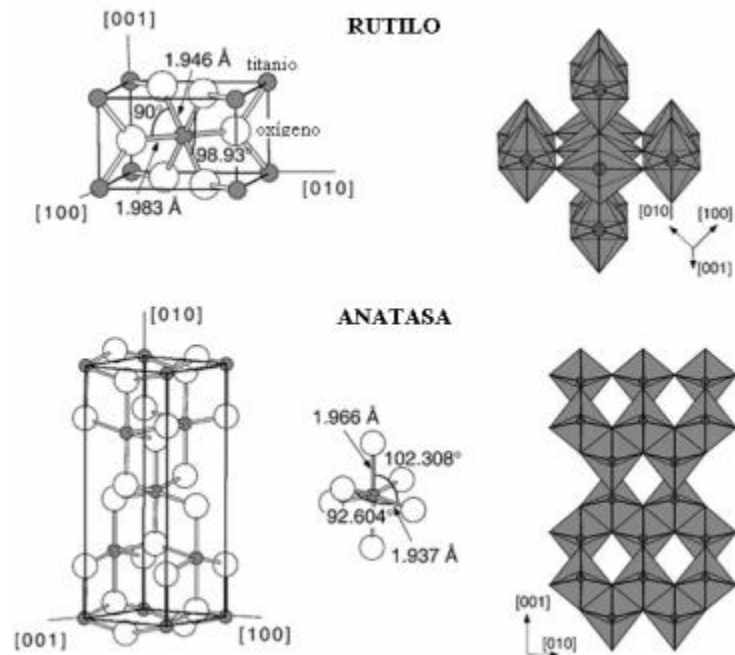


Figura 4. Estructuras cristalinas de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 (Sus, 2009).

La fase anatasa es considerada el polimorfo más activo para la descomposición de contaminantes orgánicos recalcitrantes en agua y aire bajo la luz ultravioleta. No es tóxico, es relativamente barato, y químicamente estable en un amplio rango de pH (H. Zhu et al., 2006). En la actualidad es de gran interés fabricar nanotubos de dióxido de titanio debido a su gran área superficial y sus propiedades fotocatalíticas. Existen diversas técnicas para la síntesis de nanotubos de dióxido de titanio como el método hidrotérmal (Ranjitha, Muthukumarasamy, Thambidurai, & Velauthapillai, 2015), método asistido por un template (Foong et al., 2010) y anodización electroquímica (Li, Chang, Chien, & Lu, 2010).

2.4 Nanotubos de una bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

El óxido de aluminio, comúnmente conocido como alúmina, es un compuesto formado por aluminio y oxígeno que tiene fórmula química Al_2O_3 . Presenta una

estructura atómica formada por enlaces híbridos iónico-covalente de gran estabilidad electrónica, y por esta razón presenta una gran estabilidad física y química que confiere propiedades como rigidez, elevado punto de fusión y dureza.

Las propiedades físicas y químicas están relacionadas con la estructura cristalina y por lo tanto cada una de las fases de este material presenta diferentes propiedades. El óxido de aluminio presenta diversos polimorfos, los que se encuentran en la naturaleza son conocidos como Corindón y Esmeril. La fase cristalina más estable para la alúmina es la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Corindón).

En la actualidad se han estado utilizando las propiedades de físicas y químicas de la alúmina para la fabricación de nanotubos de dióxido de titanio, estos métodos consisten en sintetizar membranas de alúmina y mediante alguna técnica de depósito (normalmente la técnica de depósito por capa atómica) se deposita el dióxido de titanio, después se utiliza una solución de hidróxido de sodio para eliminar la alúmina quedando así los nanotubos de dióxido de titanio (Jongmin Lee, Ju, Kwang, Sung, & Lee, 2010) y (Foong et al., 2010). Por otra parte, algunos estudios demuestran que la alúmina puede mejorar la estabilidad térmica y aumentar las propiedades catalíticas del dióxido de titanio (Camposeco, Castillo, & Mejía-centeno, 2015). La presencia de Al_2O_3 mejora la estabilidad térmica del TiO_2 , retardando la transformación de la fase cristalina de anatasa a la fase de rutilo (Camposeco et al., 2015). Los materiales de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ han sido empleados para la fotodegradación de diferentes contaminantes tales como colorantes, oxidación de NO, ácido 2,4 diclorofenoxiacético, 4-nitrofenol, dioxina y gas acetaldehído bajo luz ultravioleta. El uso de los materiales de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ exhibe

mejores propiedades fotocatalíticas en comparación con el dióxido de titanio puro (Bahramian, Raeissi, & Hakimizad, 2015).

Los óxidos de alúmina y titanio tienen diversas aplicaciones como en la industria marina y química, celdas solares, óptica, electrónica, biomedicina, etc. Una mezcla de estos dos materiales puede proveer características superiores a las que tienen individualmente. Muchas industrias están interesadas en recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ debido a su alta dureza, excelentes propiedades de corrosión y alta resistencia química y térmica (Bahramian et al., 2015).

2.5 Técnicas de caracterización de nanotubos recubiertos con materiales Semiconductores y cerámicos

2.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico mide el cambio en el peso del material como una función de la temperatura (o tiempo) bajo una atmósfera controlada. Este análisis se realiza incrementando la temperatura de la muestra en un horno y midiendo en tiempo real su peso con una balanza. La pérdida de masa es observada si el evento térmico involucra la pérdida de un componente volátil, por ejemplo, una reacción de combustión. Para el caso de la fabricación de nanotubos utilizando CNTs como plantilla, un análisis termogravimétrico es útil para caracterizar el comportamiento de la oxidación de la plantilla de carbono.

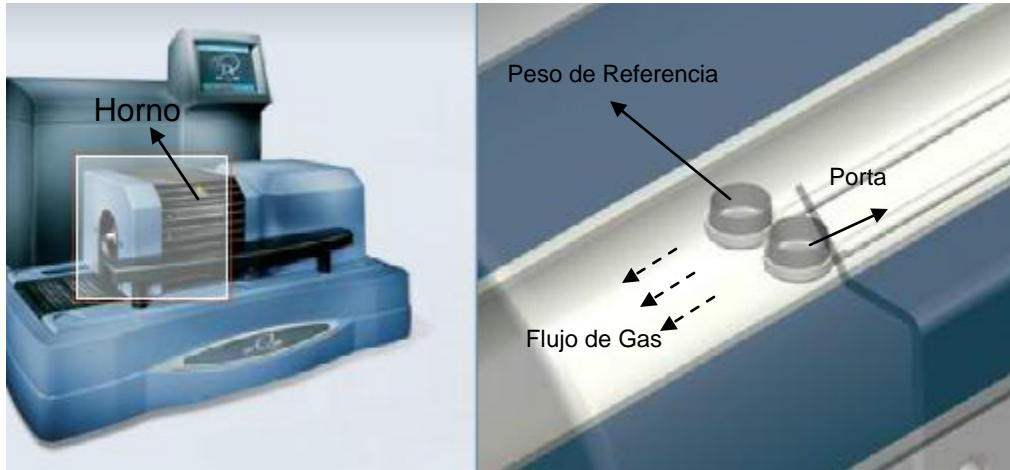


Figura 5. Sistema de análisis termo gravimétrico Q600 de TA Instruments.

2.5.2 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría espectroscópica es una técnica de caracterización de películas delgadas muy versátil que puede ser aplicada en diferentes campos. La elipsometría consiste en la medición del cambio en el estado de polarización de un haz de luz cuando es reflejada oblicuamente sobre una muestra (figura 5). La naturaleza exacta del cambio de polarización está determinada por las propiedades de la muestra (espesor e índice de refracción).

El rango de espesor que puede ser medido por esta técnica está entre 1 Angstrom y 30 micrómetros (Sestak et al., 2013). Es importante conocer las dimensiones de los materiales a nanoescala, por esta razón es de vital importancia esta técnica de caracterización.

Las ventajas de utilizar esta técnica de caracterización son las siguientes:

1. Técnica no destructiva y sin contacto con la muestra
2. Sin preparación de la muestra
3. Muestras sólidas y líquidas
4. Rápido mapeo del espesor de la muestra
5. Medición de una o varias capas
6. Medición precisa de espesores por debajo de los 10 Angstroms

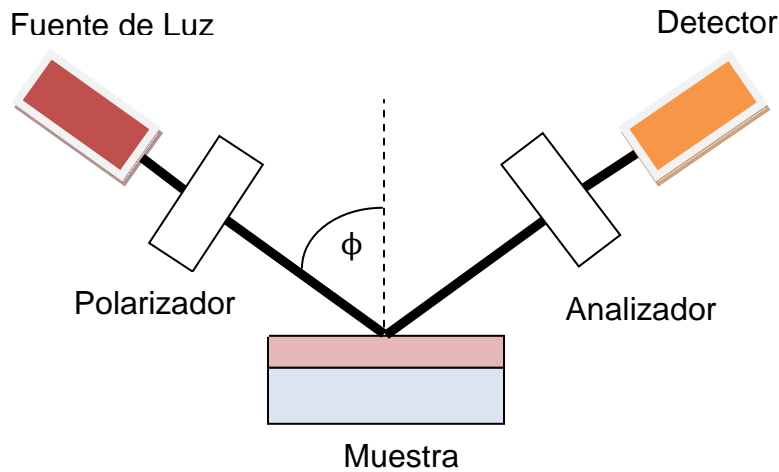


Figura 5. Esquema de las partes elementales del sistema de caracterización de elipsometría espectroscópica.

2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión usualmente consiste en un cañón de electrones, un juego de lentes electromagnéticas, una cámara de muestras y una pantalla. Un haz de electrones monocromáticos es acelerado por una tensión de polarización. El voltaje de aceleración determina la energía del haz de electrones y por lo tanto la longitud de onda de los electrones. El haz de electrones pasa por un campo magnético generado por lentes electromagnéticas y son concentrados y dirigidos hacia la muestra. Después de que los electrones atraviesan la muestra estos son dirigidos a través de una serie de lentes y después sobre una pantalla para formar una imagen (figura 6). Por esta razón, un paso crítico de la técnica es la preparación de la muestra ya que tiene que ser suficientemente delgada para que los electrones atraviesen la muestra (Zhen Guo, 2009). La visualización de los

nanotubos por esta técnica es sencilla debido a que son lo suficientemente delgadas para que los electrones atraviesen la muestra. Mediante esta técnica se puede visualizar la morfología y hasta los planos cristalinos de nanomateriales

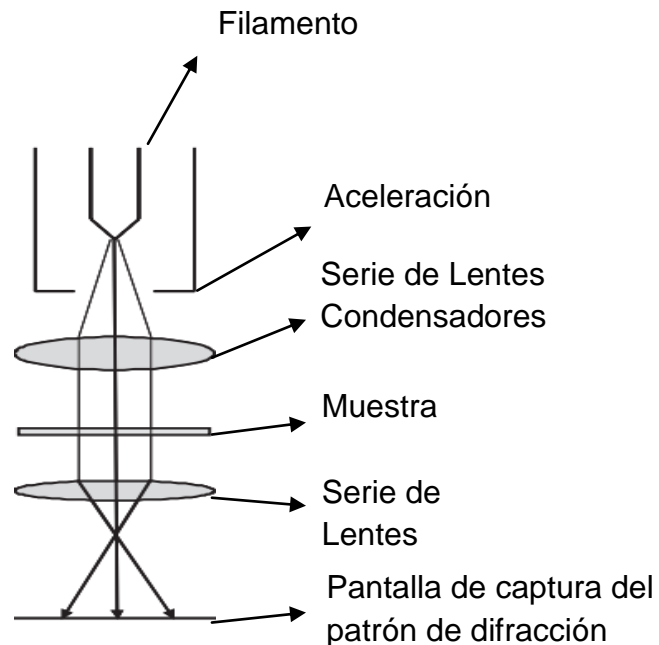


Figura 6. Esquema de los componentes del microscopio electrónico de transmisión (Zhen Guo, 2009).

2.5.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS)

La espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X es una espectroscopia semi-cuantitativa que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría, estado químico, y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. En esta técnica de caracterización los rayos-x monocromáticos con una energía bien definida son absorbidos por la muestra, causando la emisión de los electrones (figura 7). Estos electrones son llamados fotoelectrones de rayos-x. El

XPS grafica la intensidad de los electrones que han sido capturados contra la energía cinética, esta energía cinética está muy relacionada a la energía de unión de los materiales mediante la ecuación $KE = h\nu - BE - \phi$ en donde KE es la energía cinética del electrón, $h\nu$ es la energía del haz incidente, BE es la energía de unión y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro. Por lo tanto, el XPS nos proporciona la energía de unión y subsecuentemente la banda electrónica e incluso la densidad de estado (Zhen Guo, 2009). Siempre es importante conocer la composición de los nanomateriales ya que ayuda a corroborar si realmente se obtuvo el material deseado, por esta razón es importante realizar mediciones con esta técnica de caracterización.

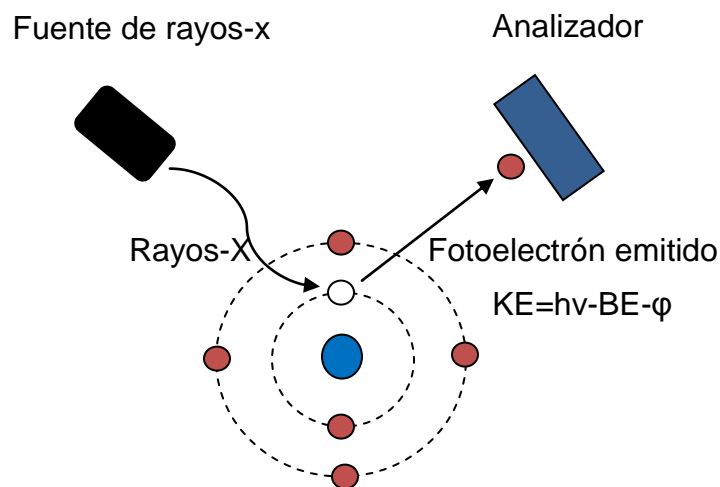


Figura 7. Fundamento de la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-x.

2.5.5 Difracción de rayos-x (XRD)

Cuando un haz de rayos-X monocromáticos atraviesa un cristal, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los

átomos o iones del cristal. Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la pequeña parte del haz de rayos-X. Si las capas de átomos en el cristal no tuviesen un espaciado del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos-X, podría producirse nada más que simples reflexiones y dispersión de los rayos-X. El principio del método está basado en la difracción de los rayos-X por planos atómicos periódicos y la detección de los ángulos de la señal difractada(Epp, 2016).

La interpretación geométrica del fenómeno de XRD (interferencias constructivas) fue dada por W. L. Bragg. La figura 8 da los detalles acerca de las condiciones geométricas para la difracción y la determinación de la ley de bragg.

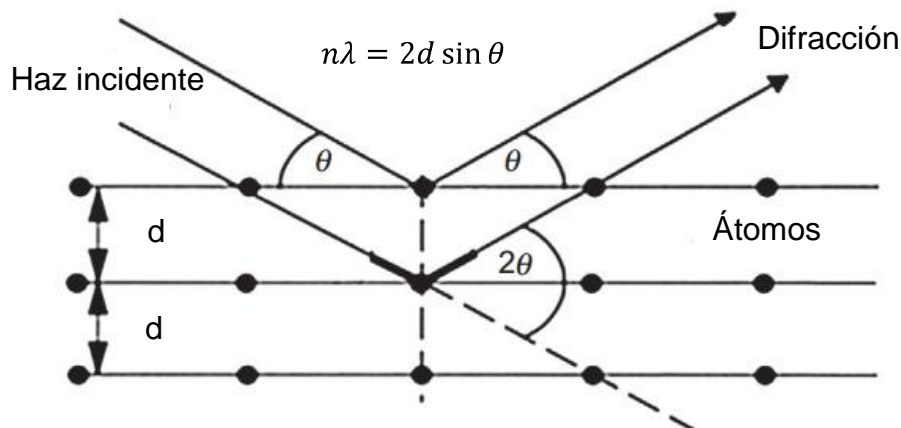


Figura 8. Condiciones geométricas para la difracción de los planos de la red.

3. HIPÓTESIS

Aplicando los conocimientos adquiridos en la carrera de ingeniería en nanotecnología se logrará la fabricación de nanotubos de una bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ utilizando nanotubos de carbono como plantilla mediante la técnica de depósito por capa atómica.

4. OBJETIVO GENERAL

Fabricar nanotubos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante la técnica de depósito por capa atómica utilizando nanotubos de carbono como plantilla

5. OBJETIVOS PARTICULARES

- Recubrir nanotubos de carbono con una bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante la técnica de depósito por capa atómica, variando los espesores de las monocapas.
- Lograr un recubrimiento conformal a lo largo de la plantilla de carbono.
- Estudiar la eliminación de la plantilla de carbono mediante un análisis termogravimétrico sin dañar los nanotubos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.
- Realizar un análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en ingles) para conocer la composición química de los nanotubos recubiertos.
- Analizar la morfología de los nanotubos obtenidos mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en ingles).
- Evaluar los espesores depositados sobre los nanotubos de carbono mediante un análisis por elipsometria espectroscópica utilizando testigos de silicio.
- Realizar un estudio de difracción de rayos X con el fin de conocer la fase cristalina del dióxido de titanio.

6. METODOLOGÍA

6.1 Materiales

Se cortaron obleas de silicio en trozos de aproximadamente 0.5 x 1.5 cm para usarlos como muestra testigo dentro del portamuestras del ALD.

Tabla 1. Materiales utilizados para el depósito de la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sobre los nanotubos de carbono

Precusores	Marca y porcentaje de pureza
Trimetilaluminio (TMA)	Strem 98%
Tetrakis(dimetilamino)titanio (TDMAT)	Strem 98%
Reactante	
H_2O	Desionizada

6.2 Métodos

6.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono de multipared (MWCNTs)

Los MWCNTs se sintetizaron por CVD mediante el método de spray pirolisis. Los MWCNTs en crudo se trataron con una solución de ácido nítrico con el objetivo de disminuir el hierro presente (Muñoz-muñoz et al., 2015).

6.2.2 Depósito por capa atómica.

Se colocaron 10 mg de MWCNTs en una cámara de reacción de acero inoxidable, utilizando una cápsula porosa como portamuestras con un tamaño de poro de $180\mu\text{m}$ (Figura 9). Durante el proceso de depósito, el precursor de aluminio, Trimetilaluminio (Strem 99.9%) se mantuvo a temperatura ambiente mientras que el precursor de titanio, Tetrakis (dimetilamido) titanio (Strem 99.9%), se calentó a

60 °C con el fin de aumentar su presión de vapor. Las líneas, el manifold y la cámara de reacción se mantuvieron a una temperatura de 100 °C (Figura 10). Para el recubrimiento se utilizaron ciclos alternantes de precursor y agua. Estos ciclos incluyendo dosis y purga, se controlaron automáticamente por válvulas neumáticas.



Figura 9. Portamuestras utilizado para recubrir los MWCNTs y los testigos de silicio.

Durante el proceso de depósito, se adicionó un paso extra al ciclo común del ALD que consiste en exponer los precursores un determinado tiempo, denominado tiempo de residencia, con el fin de garantizar que todos los nanotubos entren en contacto con el precursor, y de esta manera, obtener un recubrimiento conformal sobre los nanotubos de carbono.

La purga se realizó utilizando nitrógeno como gas de arrastre, con un flujo de 20 ml/min. Los tiempos de dosis, purga y residencia se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Tiempos dosis, purga y residencia para cada precursor y espesores para cada muestra en relación a los ciclos realizados.

Precursor	Dosis	Purga	Residencia	Precursor	Dosis	Purga	Residencia
TMA	100 ms	30 s	5 s	TDMAT	150 ms	30 s	5 s
H ₂ O	100 ms	30 s	5 s	H ₂ O	100 ms	20 s	3 s

Con el fin de obtener el espesor adecuado de alúmina para depositar dióxido de titanio se realizaron varias muestras variando el espesor de alúmina (Tabla 2). Para la cristalización del dióxido de titanio se realizó una muestra con una relación de ciclos de 20/200 de Al₂O₃/TiO₂ respectivamente.



Figura 10. Sistema de depósito por capa atómica utilizado.

Esta muestra se calentó a 400 °C por dos horas en el reactor del ALD tras el proceso de depósito. También para cada una de las muestras se añadió a la

cámara un sustrato de silicio con el objetivo de conocer el espesor depositado mediante la técnica de elipsometría espectroscópica.

Tabla 3. Ciclos de ALD para cada muestra de Al₂O₃/TiO₂

# de muestra	Ciclos de Al ₂ O ₃	Ciclos de TiO ₂
1	10	50
2	20	50
3	30	50
4	40	50
5	50	50
6	20	100
7	20	200

6.2.3 Elipsometría espectroscópica

Las mediciones de elipsometría espectroscópica se realizaron con un analizador rotatorio de múltiples longitudes de onda M-44 (J.A Woollam Co.). El espesor fue calculado usando el software WVASE32TM, considerando las constantes ópticas del Al₂O₃ y TiO₂

6.2.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando el sistema Q600 de Instruments TA. Para el análisis se utilizaron lotes con un promedio de 5 mg de nanotubos de carbono recubiertos con la bicapa. El calentamiento se realizó en una atmósfera de aire seco (19-21% O₂). El análisis se realizó elevando la temperatura de 25 °C hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

La pérdida de masa nos indicó la descomposición de los MWCNT. La masa residual se cuantificara mediante las gráficas obtenidas del TGA. La temperatura de oxidación de los MWCNT se determinó en el rango entre el comienzo de la pérdida de masa que corresponde a el inicio de la oxidación y cuando se estabiliza el peso de la muestra, es decir cuando ya no existe una diferencia de peso.

6.2.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x

Las mediciones fueron en el equipo SPECS de alta resolución con una fuente de Al monocromática micro enfocada (1486.7 eV). Los picos fueron calibrados con C 1s a 284.6 eV. Se realizaron ventanas de alta resolución con una energía de paso de 50 eV. El equipo SPECS está equipado con una pistola de Ar para realizar análisis de las muestras, para este caso, se realizó una erosión con el fin de conocer la composición de la muestra por debajo de la superficie. La erosión se realizó con 3 kV de iones de Ar⁺ con una corriente de emisión de 11 mA y la muestra se expuso a 40, 130, 220 y 310 segundos.

6.2.6 Difracción de rayos-x

Las mediciones fueron realizadas en un equipo Bruker D2PHASER con una fuente de rayos-x de CuK_α. El ángulo de análisis fue de 10° a 80° sobre un portamuestras de 32 mm de diámetro. Se analizó una cantidad de 2 mg.

6.2.7 Microscopio electrónico de transmisión

Las mediciones se realizaron con el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 con filamento de LaB₆ y se obtuvieron imágenes digitales a 20 KV. Las muestras fueron preparadas sobre una rejilla de TEM.

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1 Recubrimiento nanotubos de carbono con $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Al realizar el recubrimiento de los MWCNTs con la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, mediante la técnica de ALD, se observó que no hubo cambio de color en la superficie de las muestras testigo debido a que el espesor fue de unos cuantos nanómetros y que los MWCNTs se mantuvieron con las mismas características físicas. La cantidad recolectada de nanotubos recubiertos fue ligeramente menor a la inicial y se almacenó en viales para análisis posteriores.

7.2 Elipsometría espectroscópica

Dentro de la cámara en donde se realizaron los depósitos sobre los nanotubos de carbono también se colocó como testigoun sustrato de silicio de aproximadamente 0.5 x 1 cm en la parte sólida del filtro. Estos sustratos de silicio fueron analizados por elipsometría espectroscópica para conocer el espesor de las capas depositadas durante el proceso ALD. Esta medición se realizó con el fin de obtener una relación entre el depósito sobre nanotubos y un sustrato plano (en este caso silicio).En la tabla 4 se muestran los espesores obtenidos por esta técnica.

Tabla 4. Espesores obtenidos mediante la técnica de elipsometría espectroscópica.

Muestra (ciclos)	Al ₂ O ₃ (nm)	TiO ₂ (nm)	Espesor Total (nm)
1 (10/50)	2.58	8.38	10.96
2 (20/50)	4.54	8.85	13.39
3 (30/50)	5.32	9.48	14.8
4 (40/50)	6.21	10.76	16.97
5 (50/50)	6.68	10.06	16.74
6 (20/100)	1.27	19.27	20.54
7 (20/200)	0.20	26.54	26.74
8 (20/200) 400°C	0.15	26.14	26.29

7.3 Análisis termogravimétrico

Para conocer el comportamiento de la oxidación de la plantilla de carbono se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). Utilizamos 5 mg de cada una de las muestras de MWCNTs con el recubrimiento. El análisis se llevó a cabo elevando la temperatura de 25°C hasta 800°C con una rampa de 3°C/min. La figura 11(a) muestra los termogramas de los nanotubos sin recubrir y recubiertos con diferentes ciclos de Al₂O₃ y TiO₂. Encontramos que el punto máximo de oxidación de los MWCNTs sin el recubrimiento se ocurre a los 600 °C. Justo al final de la degradación de los MWCNTs sin recubrir se genera una combustión que provoca una medición regresiva de la temperatura, esta combustión podría provocar que los nanotubos de Al₂O₃/TiO₂ se dañen, por esta razón se utilizó una rampa de calentamiento baja (3°C/min)(Muñoz-muñoz et al., 2015). Observamos que el recubrimiento de Al₂O₃/TiO₂ actúa como un aislante térmico que retrasa la degradación de los MWCNTs, también se puede observar que al aumentar el número de ciclos el porcentaje del peso final incrementa. Este resultado concuerda con los resultados esperados ya que al aumentar el número de ciclos

también debería de incrementar el espesor del nanotubo. En la figura 11(b) se muestran los resultados del TGA de las muestras manteniendo el número de ciclos de la alúmina constante (20 ciclos) y variando la cantidad de ciclos del titanio. Se obtuvo que para las dos muestras con 20/100 ciclos y 20/200 ciclos el porcentaje de masa final fue de 32 y 38 por ciento respectivamente.

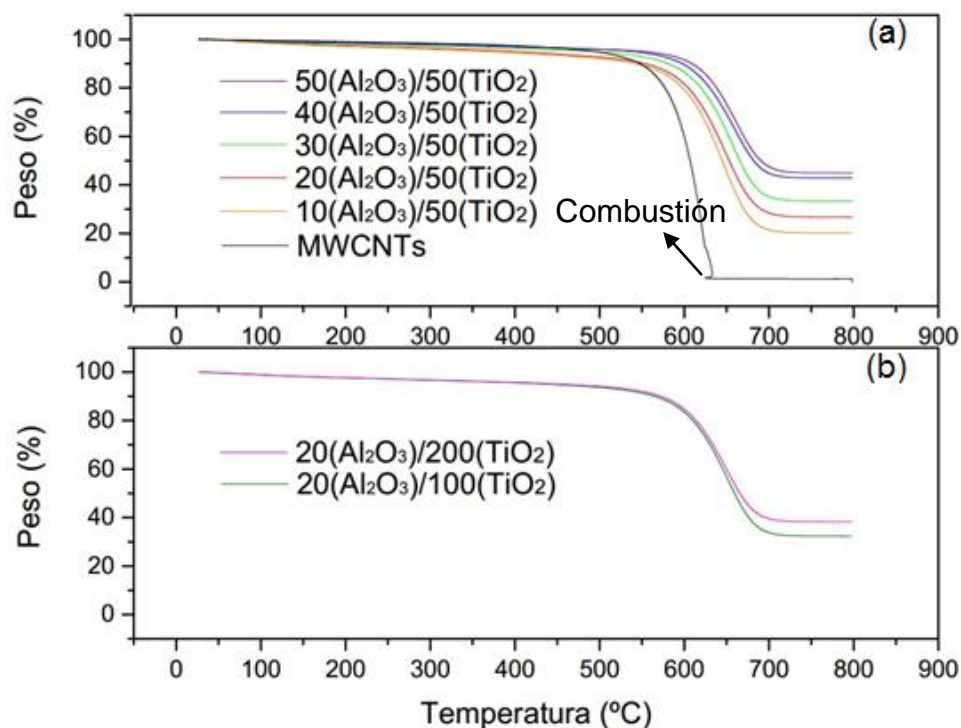


Figura 11. Análisis termogravimétrico de los MWCNTs recubiertos con la bicapa incluyendo el análisis de los MWCNTs sin recubrir.

Como se puede observar en la figura 12, en donde se muestran las gráficas del análisis termogravimétrico con las derivadas del peso, los MWCNTs con recubrimiento se degradan en un mayor intervalo de temperatura, en promedio, entre los 500 y los 700 °C, en función del número de ciclos ALD depositados sobre

ellos, a diferencia de los MWCNTs sin recubrimiento. Este resultado demuestra más claramente el efecto producido en la oxidación térmica de los MWCNTs producida por el recubrimiento de la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. En la figura 12(b), de los análisis de 20/100 ciclos y 20/200 ciclos, se puede denotar que no existe un desplazamiento en el punto máximo de degradación de la plantilla lo que nos indica que las propiedades aislantes las confiere la alúmina lo que concuerda con algunos trabajos publicados (J. Kim, Lee, Shin, & Park, 2014), (Liu, Li, Karuturi, Tok, & Fan, 2012) y (Li et al., 2010).

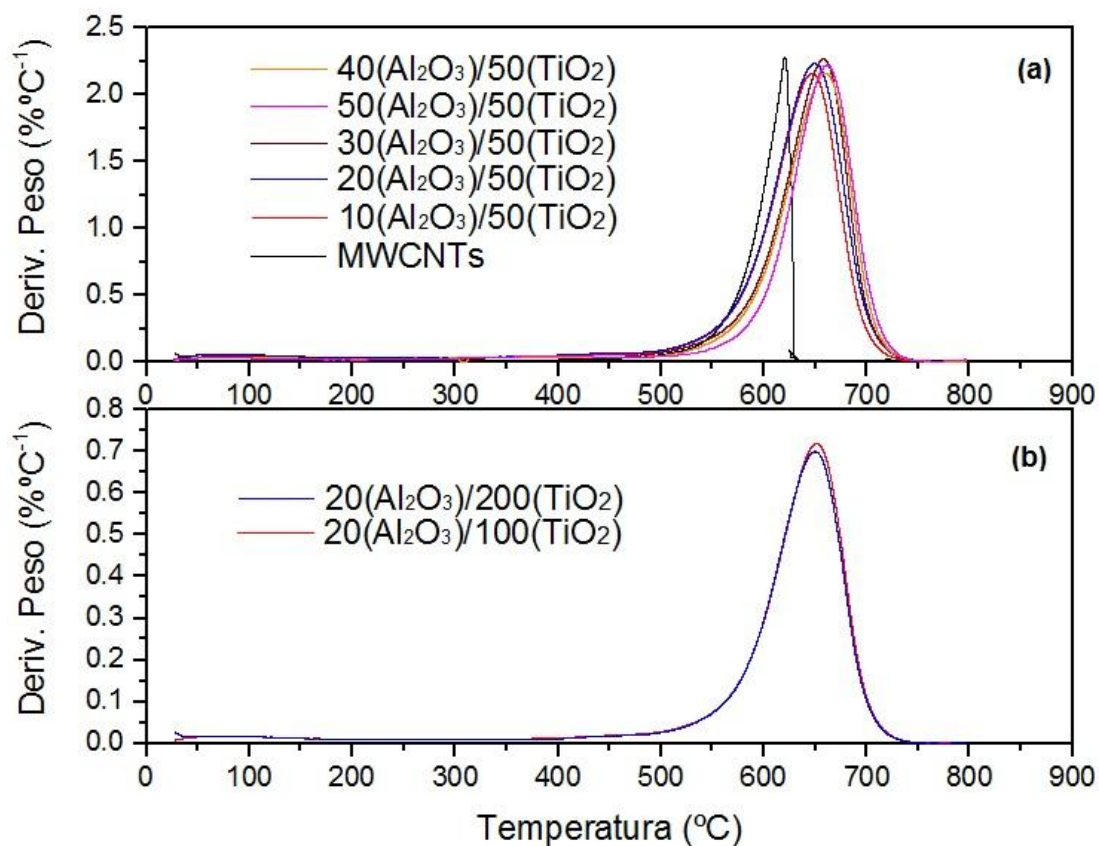


Figura 12. Análisis termogravimétrico con las derivadas del peso.

7.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x.

Con el objetivo de verificar que el depósito sobre los nanotubos fue el deseado se realizó un análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x antes y después eliminar la plantilla orgánica mediante un proceso térmico (Figura 13). En el espectro de XPS de los nanotubos de carbono recubiertos con la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ se puede apreciar la presencia de picos relacionados a titanio, oxígeno, aluminio y carbono. Así mismo, en la figura 13(a) se puede observar la presencia del pico correspondiente al carbono, el cual muestra una disminución considerable, esto debido al proceso térmico al cual fue expuesta la muestra, con el cual se degrado la plantilla de carbón. En la figura 13(b) Se muestran los resultados del XPS del testigo de silicio. Se observó la presencia de los picos asociados al titanio, aluminio, oxígeno y carbono, este último debido al carbón ambiental que se adhirió a la superficie del sustrato. Estos resultados nos confirman que existen los materiales depositados sobre la muestra.

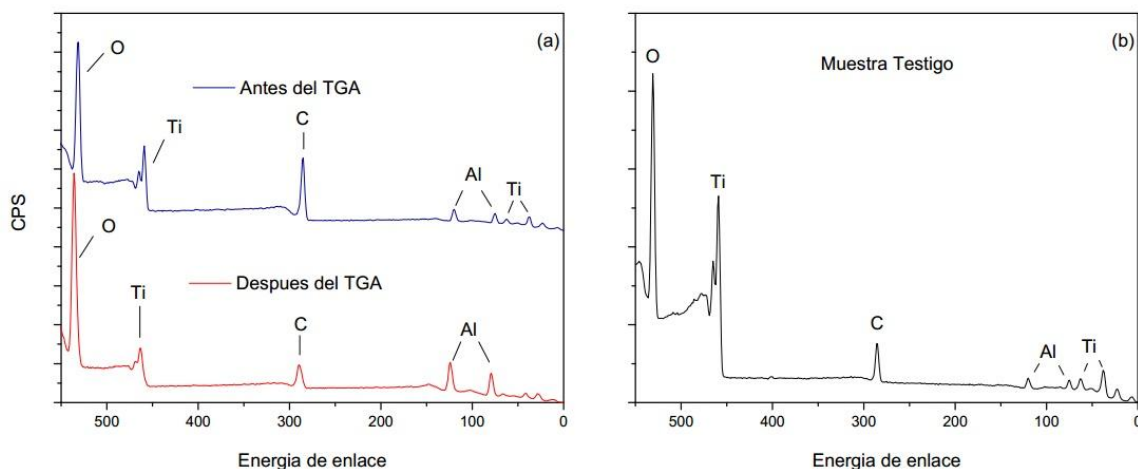


Figura 13. Datos obtenidos por la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x de la muestra de 50 ciclos de alúmina y 50 ciclos de titanio antes y después del TGA.

A partir del testigo de silicio utilizado en el depósito de la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ se llevó a cabo un proceso de erosión del mismo, utilizando un haz de Argón, con el objetivo de garantizar la formación del depósito de la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. La figura 14 muestra la evolución de los espectros de XPS de la muestra a diferentes tiempos de exposición de Ar sobre el sustrato de silicio. Al exponer la muestra por 40 segundos con Argón, se puede observar la presencia solamente de picos asociados con titanio y Argón. A los 130 segundos de erosión, se observa la presencia de picos de baja intensidad, asociados a la presencia de Aluminio en la muestra. Al transcurrir 220 segundos de erosión, la presencia de los picos asociados al Aluminio es más evidente, más sin embargo con la presencia de los picos asociados a Titanio y Argón. Finalmente, al exponer la muestra durante 310 segundos, se observa una notable disminución de los picos asociados al titanio, mientras que los picos asociados a aluminio son bastante intensos. Además, cabe señalar la presencia de un pico de baja intensidad, localizado a 100 eV, el cual está asociado a silicio, indicando que la erosión de la muestra fue suficiente para remover la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, y llegar al sustrato de Silicio, utilizado como testigo.

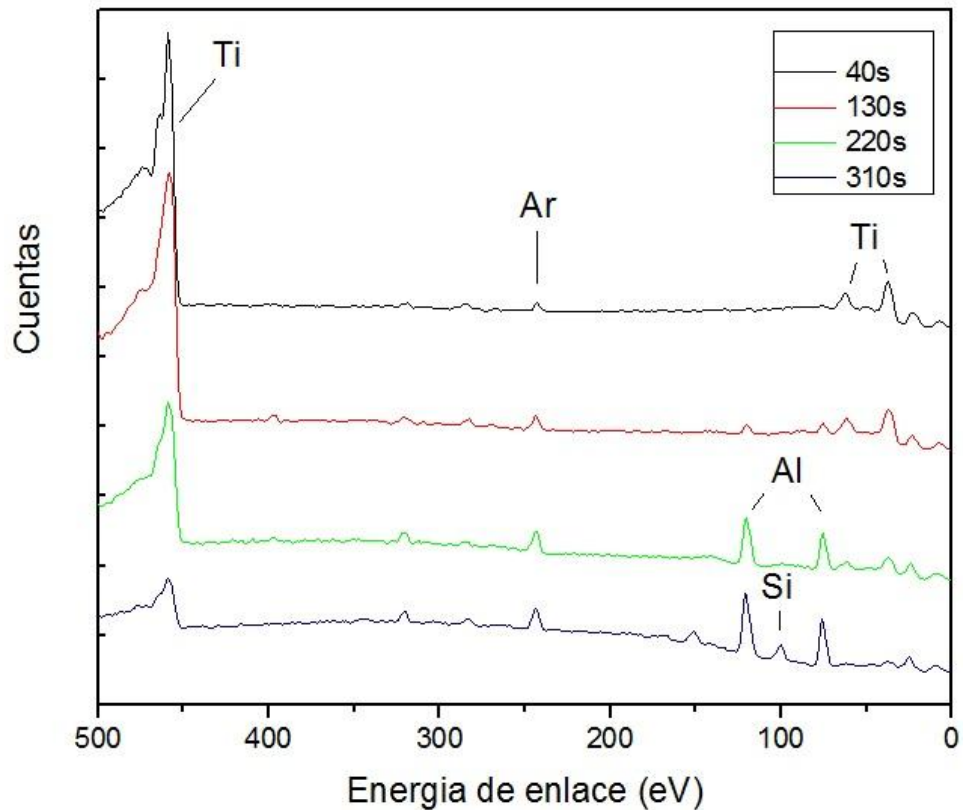


Figura 14. Espectros de XPS al realizar una erosión la muestra testigo. El tiempo de erosión fue de 40 a 310s.

7.5 Difracción de rayos-x.

Se realizó un estudio mediante difracción de rayos X (XRD), para estudiar la fase cristalina en que se encontraban los materiales depositados sobre los MWCNTs. En la figura 15 se comparan los patrones de difracción de muestras de MWCNTs recubiertos con la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, tal como fueron obtenidos una vez concluido el depósito, y de una muestra tratada térmicamente a 400 °C por dos horas en el reactor del ALD, una vez concluido el depósito de la bicapa. Los patrones de XRD son comparados con el patrón de difracción de rayos-x de la

fase anatasa. En la figura 15, se pueden observar que la muestra obtenida después del depósito, sin ser tratada térmicamente, presenta picos anchos y de baja intensidad, indicando que la muestra en su mayor parte tiene una composición amorfa. Sin embargo, los picos observados, coinciden con los patrones de la fase anatasa del TiO_2 , así como con los picos característicos de los MWCNTs. Al tratar térmicamente las muestras a $400\text{ }^\circ\text{C}$, se observan picos más definidos de los picos asociados a la fase anatasa, así como una disminución en la intensidad de los picos asociados a los MWCNTs. Cabe señalar, que los picos anchos presentes en los patrones de difracción, corresponden a la señal de los portamuestras del mismo equipo de XRD. La presencia de estos picos es debido a que la cantidad de nanotubos analizados fue muy poca en comparación con las dimensiones del portamuestras. Debido a esto, la presencia de los picos relacionados con el portamuestras podría estar ocultando los picos menos intensos de la fase anatasa.

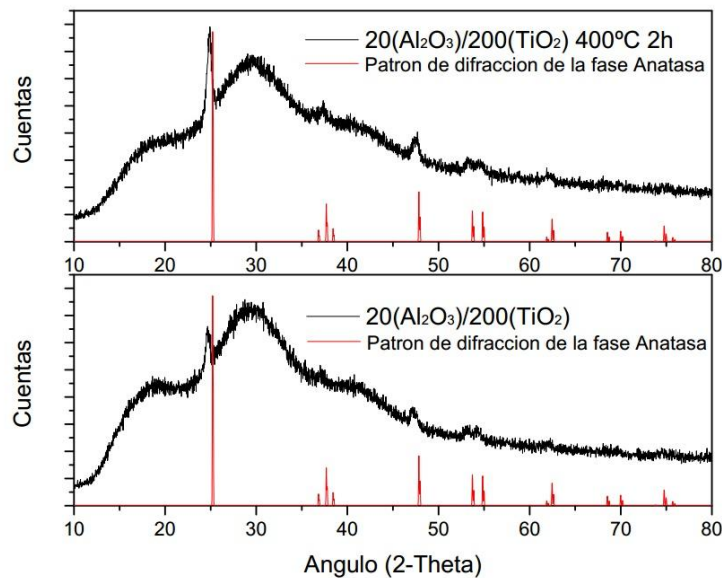


Figura 15. Difracción de rayos-x de la muestra de 20/200 con y sin tratamiento térmico.

7.6 Microscopía electrónica de transmisión.

Con el objetivo de analizar la morfología de los nanotubos obtenidos se realizó un estudio utilizando el microscopio electrónico de transmisión. La figura 16 muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con 50 ciclos de titanio y 50 ciclos de alúmina, en la figura 16(a) y (b) podemos apreciar claramente la bicapa formada por alúmina y titanio sobre los MWCNTs, a su vez, se distinguen los planos formados por los múltiples nanotubos de carbono.

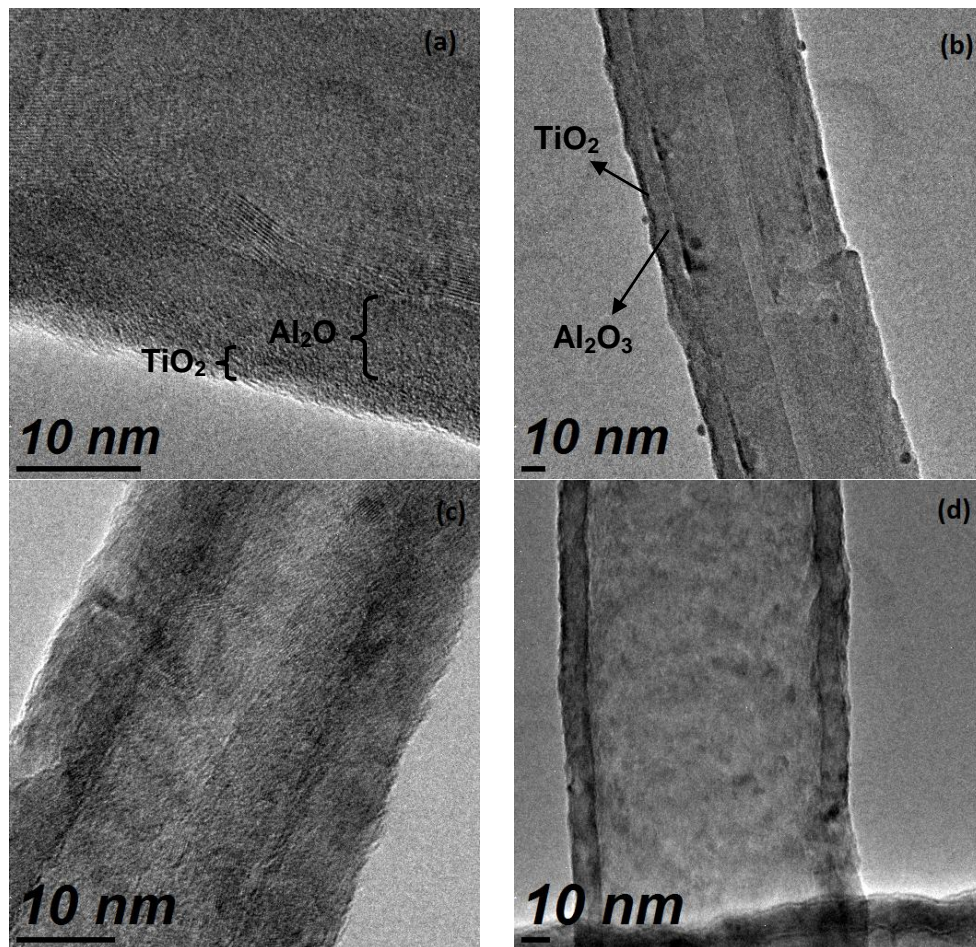


Figura 16. Imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión de la muestra de 50 ciclos de alúmina y 50 ciclos de titanio. (f) y (g) antes del análisis termogravimétrico, (h) y (i) después del análisis termogravimétrico.

De acuerdo a resultados obtenidos con anterioridad, (Muñoz-muñoz et al., 2015), el tratamiento de los MWCNTs con ácido nítrico provoca una modificación en la superficie de los mismos, principalmente estos se funcionalizan con grupos carboxilo en la superficie lo que permite la formación de enlaces químicos entre los precursores y la superficie del carbono.

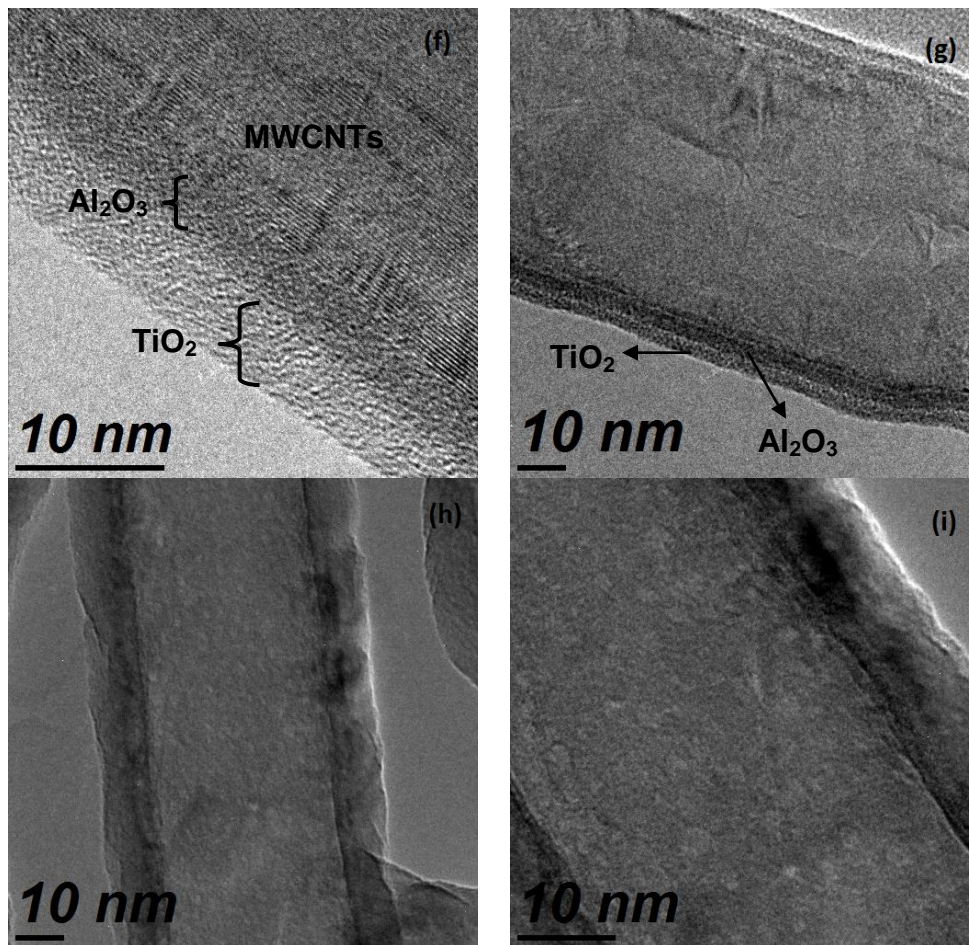


Figura 17. Imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión de la muestra de 20 ciclos de alúmina y 100 ciclos de titanio. (f) y (g) antes del análisis termogravimétrico, (h) y (i) después del análisis termogravimétrico.

Con 50 ciclos de alúmina y titanio obtuvimos un espesor de aproximadamente 8 y 2 nm respectivamente. No se logró obtener un promedio preciso de las dimensiones de los nanotubos recubiertos debido a que no tuvimos un control de la plantilla de carbono. Las figuras 17(c) y (d) muestran los nanotubos después de eliminar la plantilla orgánica de los nanotubos mediante el análisis termogravimétrico. En las imágenes se puede observar que se mantuvo la forma tubular de las muestras, siendo evidente la ausencia de los planos de los MWCNTs. El calentamiento de los nanotubos para eliminar la plantilla provocó una difusión entre la interfaz de alúmina y titanio, por lo que en las imágenes (c) y (d) no se alcanza a apreciar la diferencia de capas que se observaron anteriormente.

La figura 16 muestra las imágenes del TEM de la muestra 6 correspondiente a 20 ciclos de alúmina y 100 de titanio. En las imágenes se puede apreciar un cambio de tonalidad mucho más visible en comparación con la figura 16 que indica la bicapa de los óxidos, también la diferencia de color de la capa correspondiente a la del titanio podría indicar la cristalización a la fase anatasa que daría resultado a una disminución de la densidad. Así mismo, el aumento de 5 nm del espesor de titanio podría contribuir a una mejor cristalización del titanio debido a la interacción con la alúmina. De igual manera, se puede observar que la forma tubular de las muestras se mantiene después de eliminar la plantilla orgánica (figuras 16 y 17). A partir de estas imágenes pudimos observar que la tasa de crecimiento de la alúmina es mucho mayor que la del titanio sobre los MWCNTs. Cabe señalar que se puede encontrar una diferencia entre los espesores obtenidos a partir de los testigos y los recubrimientos finales obtenidos en los nanotubos, esto debido a la

diferencia química que existe en la superficie de ambos materiales. Además, la calibración del sistema de ALD para llevar a cabo los depósitos de TiO_2 se realizó utilizando sustratos de silicio, por lo cual la tasa de crecimiento de los recubrimientos puede variar

8. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró la fabricación de nanotubos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante la técnica de depósito por capa atómica utilizando nanotubos de carbono de multipared como plantilla. La eliminación de la plantilla fue lograda a través de un análisis termogravimétrico en donde se calentaron las muestras en un rango de temperatura de 25°C hasta 800°C con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Se observó que después de eliminar la plantilla orgánica de los nanotubos, se mantuvo la estructura tubular de la bicapa.

Se demostró que la técnica ALD permite recubrir superficies de manera conformal y que puede ser utilizada para recubrir sustratos planos y polvos.

A partir de una análisis mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x, se corroboró la composición química de los nanotubos y se confirmó la formación de la bicapa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, sobre estos mismos.

Los valores de los espesores de la bicapa obtenidos mediante la técnica de elipsometría no mostraron relación con los valores medidos a partir de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión, esto debido a que el proceso de nucleación en ambos tipos de muestras es diferente, por lo cual se pueden encontrar algunas discrepancias entre ambas mediciones.

Se observó un efecto de aislante térmico de la bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, debido a que se presentó un desplazamiento en la temperatura de degradación de los nanotubos, al incrementar el espesor de la bicapa. Cabe señalar, que la capa de Al_2O_3 es la que produce principalmente este efecto sobre los nanotubos, ya que al

incrementar el número de ciclos ALD en el proceso de depósito, se observa un desplazamiento más evidente.

Se encontró que al tratar térmicamente las muestras a 400 °C, una vez concluido el depósito de la bicapa, se incrementa la cristalinidad de las muestras, observándose picos más definidos e intensos asociados a la fase Anatasa de TiO₂, siendo esta la capa más externa del depósito realizado sobre los nanotubos de carbono.

9. PROYECCIONES

A pesar de que se lograron fabricar nanotubos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ aún queda trabajo por hacer. Primeramente, es importante tener un mejor control de los espesores de la bicapa depositada. Para esto es necesario realizar una calibración del sistema de depósito por capa atómica.

Así mismo, debido a la gran cantidad de aplicaciones que pueden tener este tipo de materiales, se planea realizar pruebas de fotocatalisis para caracterizar la eficiencia de los nanotubos.

10. REFERENCIAS

- Alexe, M., Hesse, D., Schmidt, V., Senz, S., Fan, H. J., Zacharias, M., ... Gösele, U. (2016). Ferroelectric nanotubes fabricated using nanowires as positive templates Ferroelectric nanotubes fabricated using nanowires as positive templates, *172907(2006)*, 3–6. <http://doi.org/10.1063/1.2364260>
- Arami, H., Mazloumi, M., Khalifehzadeh, R., & Sadrnezhad, S. K. (2007). Sonochemical preparation of TiO₂ nanoparticles, *61*, 14155. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.051>
- Bahramian, A., Raeissi, K., & Hakimizad, A. (2015). *An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating. Applied Surface Science* (Vol. 351). Elsevier B.V. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.107>
- Camposeco, R., Castillo, S., & Mejía-centeno, I. (2015). Performance of V₂O₅ / NPTiO₂ – Al₂O₃ -nanoparticle- and V₂O₅ / NTiO₂ – Al₂O₃ -nanotube model catalysts in the SCR – NO with NH₃, *60*, 114–119. <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.11.031>
- Chem, J. M., Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., & Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis — review, 15872–15884. <http://doi.org/10.1039/c1jm12254a>
- Dai, H. (2002). Carbon Nanotubes : Synthesis , Integration , and Properties. *Accounts of Chemical Research*, *35*, 1035–1044.
- Darányi, M., Csesznok, T., Kukovecz, A., Kónya, Z., Kiricsi, I., Ajayan, P. M., & Vajtai, R. (2011). Layer-by-layer assembly of TiO₂ nanowire/carbon nanotube

- films and characterization of their photocatalytic activity. *Nanotechnology*, 22(19), 195701. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/22/19/195701>
- Dong Li, Xuewei Qu, Salette M. C. Newton, P. E. K. and C. M. (2012). Biotemplates, Morphology-controlled synthesis of silica nanotubes through ph- and sequence-responsive morphological change of bacterial flagellar. *Materials Chemistry*, 15702–15709. <http://doi.org/10.1039/b000000x/Li>
- Epp, J. (2016). *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Foong, B. T. R. B., Shen, Y., Hu, X., & Sellinger, A. (2010). Template-Directed Liquid ALD Growth of TiO₂ Nanotube Arrays : Properties and Potential in Photovoltaic Devices, 1390–1396. <http://doi.org/10.1002/adfm.200902063>
- Fu, B. L., Liu, Z., Liu, Y., Han, B., Wang, J., Hu, P., & Cao, L. (2004). Coating Carbon Nanotubes with Rare Earth Oxide Multiwalled Nanotubes **, (4), 350–352. <http://doi.org/10.1002/adma.200306213>
- Fu, L., & Yu, a M. (2014). Carbon Nanotubes Based Thin Films: Fabrication, Characterization and Applications. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 36, 40–61.
- Gao, B., Chen, G. Z., & Li Puma, G. (2009). Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3-4), 503–509.

<http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.009>

HYDE, G. K., & A. (2007). Functional Textiles Via Self-assembled Nanolayers and Atomic Layer Deposition. *Igarss 2014*, (1), 1–5. <http://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>

Hyung, J., Hui, X., Deuk, J., Mo, H., Bok, S., & Woo, J. (2012). Journal of Solid State Chemistry Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with controllable crystal size by a simple MWCNT template method. *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 435–440. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.045>

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature Materials*.

Kim, H., Bhandari, H. B., Xu, S., & Gordon, R. G. (2008). Ultrathin CVD Cu Seed Layer Formation Using Copper Oxynitride Deposition and Room Temperature Remote Hydrogen Plasma Reduction, 496–503. <http://doi.org/10.1149/1.2912326>

Kim, H., Lee, H., & Maeng, W. (2009). Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films*, 517(8), 2563–2580. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.007>

Kim, J., Lee, K., Shin, J., & Park, S. H. (2014). Highly ordered and vertically oriented TiO₂ / Al₂O₃ nanotube electrodes for application in dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 25(50), 504003. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/25/50/504003>

Koziol, K., Boskovic, B. O., & Yahya, N. (2010). Synthesis of Carbon

Nanostructures by CVD Method, (July 2010). <http://doi.org/10.1007/8611>

Lee, J., Ju, H., Kwang, J., Sung, H., & Lee, J. (2010). Electrochemistry Communications Atomic layer deposition of TiO₂ nanotubes and its improved electrostatic capacitance. *Electrochemistry Communications*, 12(2), 210–212. <http://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.026>

Lee, J., Leu, I., Hsu, M., Chung, Y., & Hon, M. (2005). Fabrication of Aligned TiO₂ One-Dimensional Nanostructured Arrays Using a One-Step Templating Solution Approach, 13056–13059.

Lee, J. S., Min, B., Cho, K., Kim, S., Park, J., Lee, Y. T., ... Moon, J. T. (2003). Al₂O₃ nanotubes and nanorods fabricated by coating and filling of carbon nanotubes with atomic-layer deposition. *Journal of Crystal Growth*, 254(3-4), 443–448. [http://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01203-X](http://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01203-X)

Li, D., Chang, P. C., Chien, C. J., & Lu, J. G. (2010). Applications of tunable TiO₂ nanotubes as nanotemplate and photovoltaic device. *Chemistry of Materials*, 22(20), 5707–5711. <http://doi.org/10.1021/cm101724t>

Liu, M., Li, X., Karuturi, S. K., Tok, A. I. Y., & Fan, H. J. (2012). Atomic layer deposition for nanofabrication and interface engineering. *Nanoscale*, 4(5), 1522. <http://doi.org/10.1039/c2nr11875k>

Ma, L., Chen, A., Lu, J., Zhang, Z., He, H., & Li, C. (2014). In situ synthesis of CNTs/Fe-Ni/TiO₂ nanocomposite by fluidized bed chemical vapor deposition and the synergistic effect in photocatalysis. *Particuology*, 14, 24–32.

<http://doi.org/10.1016/j.partic.2013.04.002>

Ma, P. C., Siddiqui, N. A., Marom, G., & Kim, J. K. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1345–1367. <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>

Mayya, K. S., Gittins, D. I., Dibaj, A. M., & Caruso, F. (2001). Nanotubes Prepared by Templating Sacrificial Nickel Nanorods, 65, 1–4.

Melechko, A. V, Mcknight, T. E., Guillorn, M. A., Austin, D. W., Ilic, B., Merkulov, V. I., ... Simpson, M. L. (2015). Nanopipe fabrication using vertically aligned carbon nanofiber templates Nanopipe fabrication using vertically aligned carbon nanofiber templates, 2730(2002), 10–14. <http://doi.org/10.1116/1.1515306>

Meng, L., Fu, C., & Lu, Q. (2009). Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Progress in Natural Science*, 19(7), 801–810. <http://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.08.011>

Mills, A., Elliott, N., Parkin, I. P., Neill, S. A. O., & Clark, R. J. (2002). Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis, 151, 171–179.

Min, Y.-S., Bae, E. J., Jeong, K. S., Cho, Y. J., Lee, J.-H., Choi, W. B., & Park, G.-S. (2003). Ruthenium Oxide Nanotube Arrays Fabricated by Atomic Layer Deposition Using a Carbon Nanotube Template. *Advanced Materials*, 15(12), 1019–1022. <http://doi.org/10.1002/adma.200304452>

- Monthioux, M., & Kuznetsov, V. L. (2006). Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9), 1621–1623. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019>
- Muñoz-muñoz, F., Soto, G., Domínguez, D., Romo-herrera, J., Bedolla-valdez, Z. I., Alonso-núñez, G., Tiznado, H. (2015). The control of thickness on aluminum oxide nanotubes by Atomic Layer Deposition using carbon nanotubes as removable templates. *Powder Technology*, 286, 602–609. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.015>
- Nam, C. T., Yang, W. D., & Duc, L. M. (2013). Solvothermal synthesis of TiO₂ photocatalysts in ketone solvents with low boiling points. *Journal of Nanomaterials*, 2013. <http://doi.org/10.1155/2013/627385>
- Oberlin, A., Endo, M., & Koyama, T. (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32(3), 335–349. [http://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](http://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9)
- Ogihara, H., Sadakane, M., Nodasaka, Y., & Ueda, W. (2006). Shape-Controlled Synthesis of ZrO₂, Al₂O₃, and SiO₂ Nanotubes Using Carbon Nanofibers as Templates. *Chemistry of Materials*, 18(21), 4981–4983. <http://doi.org/10.1021/cm061266t>
- Paper, C., & Fountain, A. L. (2016). Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors, (AUGUST 2015). <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.08.037>

- Park, J.-H. (1997a). Fundamentals of Chemical Vapor Deposition, 36–67.
- Park, J.-H. (1997b). Introduction and General Considerations, (Dlc), 25–35.
- Qian, Z. S., Shan, X. Y., Chai, L. J., Ma, J. J., Chen, J. R., & Feng, H. (2014). Biosensors and Bioelectronics DNA nanosensor based on biocompatible graphene quantum dots and carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics*, 60, 64–70. <http://doi.org/10.1016/j.bios.2014.04.006>
- Qiu, J., Li, X., Gao, X., Gan, X., Weng, B., Li, L., ... Hwang, Y.-H. (2012). Branched double-shelled TiO₂ nanotube networks on transparent conducting oxide substrates for dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(44), 23411. <http://doi.org/10.1039/c2jm34574a>
- Ranjitha, A., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., & Velauthapillai, D. (2015). Optik Effect of reaction time on the formation of TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal method. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 126(20), 2491–2494. <http://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.06.022>
- Rao, C. N. R. (2005). Chemically Bonded Ceramic Oxide Coatings on Carbon Nanotubes and Inorganic Nanowires, 2757–2761. <http://doi.org/10.1002/adma.200500539>
- Rao, C. N. R., Satishkumar, B. C., & Govindaraj, A. (1997). Zirconia nanotubes. *Indian Institute of Science*, 2, 1581–1582. <http://doi.org/10.1039/A701354J>
- Satishkumar, B. C., Govindaraj, A., Nath, M., Rao, C. N. R., State, S., & Unit, S. C. (2000). Synthesis of metal oxide nanorods using carbon nanotubes as

templates, 2115–2119. <http://doi.org/10.1039/b002868l>

Satishkumar, B. C., Govindaraj, A., Vogl, E. M., Basumallick, L., & Rao, C. N. R. (1997). Oxide nanotubes prepared using carbon nanotubes as templates. *MATERIALS RESEARCH*, 12(3), 604–606. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1997.0089>

Sestak, M. N., Yan, L., Eypert, C., Scientific, H., Ave, P., & S, H. J. S. A. (2013). Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Thin Film Photovoltaic Materials and Devices, 2–4.

Shankar, K., Shankar, K., Bandara, J., Bandara, J., Paulose, M., Paulose, M., ... Grimes, C. a. (2008). Highly efficient solar cells using TiO₂ nanotube arrays sensitized with a donor-antenna dye. *Nano Letters*, 8(6), 1654–9. <http://doi.org/10.1021/nl080421v>

Shi, E., Zhang, L., Li, Z., Li, P., Shang, Y., Jia, Y., ... Cao, A. (2012). TiO₂-coated carbon nanotube-silicon solar cells with efficiency of 15%. *Scientific Reports*, 2, 884. <http://doi.org/10.1038/srep00884>

Sus, S. D. E. (2009). Sintesis Sonoquímica de TiO₂ y Estudio de sus propiedades optoelectronicas.

T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243(September), 49–54.

Tiznado, H., Domínguez, D., Machorro, R., Contreras, O. E., & Soto, G. (2014).

- Pulsed-bed atomic layer deposition setup for powder coating. *Powder Technology*, 267, 201–207. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.07.034>
- Wu, Y., Zhou, Z., Tuo, Y., Wang, K., Huang, M., Huang, Y., & Shen, S. (2015). A transparent CNTs/TiO₂ composite film with superhydrophobic and photocatalytic functions self-assembled by liquid-phase deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 149, 522–529. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.002>
- Zhang, Y., Liu, J., He, R., Zhang, Q., Zhang, X., & Zhu, J. (2002). Synthesis of alumina nanotubes using carbon nanotubes as templates, 360(July), 579–584.
- Zhen Guo, L. T. (2009). *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*. Norwood, MA: ARTECH HOUSE.
- Zhu, H., Gao, X., Lan, Y., Song, D., Xi, Y., & Zhao, J. (2006). Hydrogen Titanate Nanofibers Covered with Anatase Nanocrystals : A Delicate Structure Achieved by the Wet Chemistry Reaction of the Titanate Nanofibers, 8380–8381.
- Zhu, L. (1998). SYNTHESIS OF VARIOUS FORMS OF CARBON BY AC ARC DISCHARGE HAO and, 36(3), 259–261.