

00388

3



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“PRODUCCIÓN CONTROLADA Y CARACTERIZACIÓN  
DE NANOTUBOS ALINEADOS PARCIALMENTE  
LLENOS DE MATERIALES FERROMAGNÉTICOS  
SINTETIZADOS POR MÉTODOS PIROLÍTICOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA EN  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A :  
M. EN C. MARISOL REYES REYES**

**ASESOR DE TESIS:  
DR. MAURICIO TERRONES MALDONADO**

**MÉXICO, D. F.**

**NOVIEMBRE DE 2003**



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**TESIS  
CON  
FALLA DE  
ORIGEN**

# **PAGINACIÓN DISCONTINUA**

OF.PceIM/289/03

**ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ**  
 DIRECTOR GENERAL DE ADMÓN. ESCOLAR.  
**P R E S E N T E**

**At'n. Biól. Francisco Javier Incera Ugalde**

Me permito informarle que después de analizar la situación académica del alumno **REYES REYES MARISOL** para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales y la defensa de su tesis titulada "**Producción controlada y caracterización de nanotubos alineados parcialmente llenos de materiales ferromagnéticos sintetizados por métodos pirolíticos**", el Comité Académico en su sesión del 26 de marzo del presente año, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. Alipio Gustavo Calles	Facultad de Ciencias
Primer Vocal	Dr. Roberto Escudero Derat	Instituto de Investigaciones en Materiales
Segundo Vocal	Dr. Mauricio Terrones Maldonado	Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica
Tercer Vocal	Dr. Doroteo Mendoza López	Instituto de Investigaciones en Materiales
Secretario	Dr. Humberto Terrones Maldonado	Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica
Suplente	Dr. José Luis Morán López	Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica
Suplente	Dr. José Manuel Domínguez Esquivel	Instituto Mexicano del Petróleo

Sin otro particular por el momento aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial

Atentamente.

Cd. Universitaria D.F., a 5 de mayo de 2003.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU"



DR. RICARDO VERA GRAZIANO  
 COORDINADOR

2

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



---

## Agradecimientos

Es un placer agradecer a todas aquellas personas que por su presencia y enseñanza han sido piedras angulares en mi desarrollo académico.

Al Dr. Humberto Terrones Maldonado por su generosidad al haberme introducido al área de la nanociencia, mi admiración y respeto por contribuir con su granito de arena en la descentralización de la ciencia y ofrecer así mejores oportunidades a los jóvenes investigadores. Además, agradezco su confianza, y la del Dr. Mauricio Terrones, por enviarme al poco tiempo de haber comenzado el doctorado a la universidad de Sussex en donde atinadamente fui dirigida por el Dr. Mauricio Terrones quien, con su dinamismo, entusiasmo y liderazgo en el área, hizo estimulante y gratificante la dirección de esta tesis. Muchas gracias a ambos, por haberme dirigido la tesis y por sus valiosas contribuciones en ésta. De igual manera, mi profundo agradecimiento al Dr. Francisco morales Leal por haber aceptado ser parte de mi comité tutorial, quien con sus útiles aportaciones y sugerencias ha contribuido a la finalización de este trabajo doctoral.

A los miembros del jurado: Dr. Alipio, Dr. Escudero, Dr. Doroteo, Dr. Morán y Dr. Domínguez, por el tiempo dedicado en la ardua tarea de revisión para el mejoramiento de la tesis.

A Harry Kroto (Universidad de Sussex, Inglaterra), Daved Walton (Universidad de Sussex, Inglaterra) y Nicole Grobert (Universidad de Sussex, Inglaterra) por su hospitalidad durante mi estancia en la universidad de Sussex.

Por el apoyo técnico a Francisco Paraguay (CIMAV), Fernando Rodríguez (UASLP, San Luis Potosí, SLP), Iván Puente (Instituto de Química, UNAM), Lisette Noyola (IPICYT), Sabine Künneman (Max Planck Institute), Prof. M Endo (Universidad de Shinshu, Japón), Rene Guardían (centro de ciencias físicas, UNAM campus morelos, Cuernavaca), Eduardo Terres (IMP) y Daniel Ramírez (IPICYT).

Al Dr. Román López-Sandoval por sus valiosas discusiones. Además, por haberse tomado el tiempo de leer y corregir algunos capítulos. A Milton Muñoz por su compañerismo y ayuda en el montaje de los experimentos realizados en San Luis Potosí. A Rosángel García por el tiempo compartido.

4



---

A mis amigos Rafael Villaurrutia, Alejandro Suárez, Paola Castro, Rolando Pérez y Braulio Gutiérrez. A Pedro Mexía (IFUNAM) y Roberto Hernández (IFUNAM). A ellos mi agradecimiento por sus valiosas enseñanzas.

A Román de quien admiro su sencillez y alegría de vivir.... gracias Nasky, por tu apoyo incondicional has sido parte importante y definitiva en este peldaño.

Por supuesto, mi eterno agradecimiento a mis padres por el apoyo y el amor con los que han iluminado este largo camino. A mis hermanos por su afecto y presencia en mis logros.

Por último, al pueblo de México que por medio de CONACYT ha hecho posible concretar esta meta.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

# ÍNDICE

	<i>Página</i>
<b>Resumen</b>	i
<b>Abstract</b>	iii
<b>I. Introducción</b>	1
I.1 Formas alotrópicas del carbono	2
I.1.1 Diamante	2
I.1.2 Grafito	3
I.1.3 C <sub>60</sub> , Buckminsterfullerene	5
I.2 Nanotubos de carbono	10
I.2.1 Estructura y propiedades físicas	10
I.2.2 Síntesis de nanotubos de carbono y avances en la producción de nanoalambres	17
I.2.2.1 Método de arco eléctrico	17
I.2.2.2 Método de vaporización por láser	19
I.2.2.3 Método de vaporización solar	20
I.2.2.4 Método de electrólisis	21
I.2.2.5 Método de pirólisis	22
I.2.2.5.1 Nanotubos alineados de carbono	24
I.2.2.5.2 Pirólisis de precursores organometálicos	25
I.2.2.5.3 Mecanismos de crecimiento sobre partículas metálicas	27
I.3 Conclusiones	32
Referencias	33
<b>II. Síntesis de nanoestructuras de carbono utilizando métodos pirolíticos</b>	48
II.1 Pirólisis de soluciones atomizadas	49
II.1.1 Generador ultrasónico de aerosol	49
II.1.2 Atomizador por compresión de gases	52
II.2 Pirólisis de compuestos organometálicos a presiones reducidas	54
<b>III. Producción controlada de nanotubos de carbono parcialmente llenos de materiales ferromagnéticos por pirólisis de soluciones atomizadas</b>	58
III.1 Método: Generador ultrasónico de aerosol	59
III.1.1 Pirólisis de soluciones de ferroceno en bencilamina	59

III.1.2	Pirólisis de soluciones de niqueloceno en bencilamina	64
III.1.3	Pirólisis de soluciones de cobaltoceno en bencilamina	67
III.1.4	Pirólisis de soluciones de ferroceno y niqueloceno en bencilamina	69
III.1.5	Gráficas comparativas de los resultados obtenidos	70
III.2	Método: Atomizador por compresión de gases	
III.2.1	Características de los productos al variar parámetros: temperatura y flujo de argón	72
III.2.1.1	Influencia de la temperatura	72
III.2.1.2	Influencia del flujo de argón	75
III.2.2	Variación de solventes en las soluciones de metalocenos y sus concentración	80
III.2.2.1	Volumen constante de bencilamina	80
III.2.2.2	Volumen constante de tolueno	104
III.2.2.3	Volumen constante de xileno	118
III.2.2.4	Volumen constante de bencilamina y tolueno	122
III.2.3	Gráficas comparativas de los resultados obtenidos	125
III.2.4	Ensamble de nanotubos alineados	130
III.3	Discusión y conclusiones	133
III.3.1	Mecanismos de crecimiento por pirólisis de soluciones atomizadas	136
	Referencias	145
IV.	<b>Producción de nanoalambres ferromagnéticos por termólisis de metalocenos a presiones reducidas</b>	148
IV.1	Pirólisis de niqueloceno	150
IV.2	Pirólisis de cobaltoceno	154
IV.3	Pirólisis de ferroceno, niqueloceno y cobaltoceno	158
IV.4	Discusión y conclusiones	162
V.	<b>Producción de heteroatómicos CN<sub>x</sub>, BCN y BN</b>	163
V.1	Nanotubos alineados CN <sub>x</sub>	166
V.1.1	Introducción	166
V.1.2	Producción de nanotubos alineados de CN <sub>x</sub> por pirólisis de aerosoles	171
V.1.3	Almacenamiento de gas en nanotubos alineados de CN <sub>x</sub>	174
V.1.4	Adhesión de nanopartículas de oro sobre	176

7

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

nanotubos de CN <sub>x</sub>	
V.1.5 Propiedades de termopotencia en nanotubos de CN <sub>x</sub>	179
V.2 Nanoestructuras de BCN y BN	183
V.2.1 Introducción	183
VI.2.1.1 Nanotubos de BN	183
VI.2.1.2 Nanotubos de BCN	184
V.2.2 Producción de nanoestructuras heteroatómicas BN y BCN utilizando nanotubos de CN <sub>x</sub> como templetas	186
V.2.2.2 Producción de arreglos nanotubulares Multicapa alineados de BCN y BN	186
V.2.2.1 Producción y mapeo elemental de los nanotubos alineados BCN	189
V.2.2.3 Producción de nanocables: nanotubos conductores BCN cubiertos con nanotubos aislantes BN	194
V.2.2.4 Producción de nanocajas de capas BN y formación de nitrógeno sólido	198
V.3 Discusión y conclusiones	203
Referencias	205
<b>VI. Conclusiones finales y trabajo futuro</b>	210
Lista de artículos publicados	216
<b>Apéndice A Técnicas de caracterización</b>	217
A.1 Difracción	217
A.1.1 Difracción de rayos-X	218
A.1.2 Difracción electrónica	221
A.2 Microscopía electrónica	223
A.2.1 Microscopía electrónica de barrido	223
A.2.2 Microscopía electrónica convencional y de alta resolución	225
A.3 Microanálisis	228
A.3.1 EELS (espectroscopía por pérdida de energía de los electrones)	228
A.3.2 Mapeo elemental	233
A.3.3 Microsonda electrónica (EDS y WDS)	234
A.4 Proceso del producto para su caracterización por microscopía electrónica	234



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

A.5 Magnetometría por SQUID	235
Referencias	238
Apéndice B <b>Riesgos al usar soluciones orgánicas: bencilamina, tolueno y xileno</b>	241
Apéndice C <b>Propiedades magnéticas</b>	242
C.1 Introducción	242
C.1.2 Nanoalambres de Fe, Ni y Co	246
C.1.3 Curvas de histéresis	247
C.2 Propiedades magnéticas en los nanoalambres producidos	250
C.3 Discusión y conclusiones	258
Referencias	260
Apéndice D <b>Termopotencia</b>	263

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

## Resumen

A partir del descubrimiento de los fullerenos (moléculas tridimensionales cerradas de carbono, i.e.  $C_{60}$ ), nuevas estructuras con propiedades mecánicas y electrónicas novedosas fueron producidas e identificadas. Entre estas estructuras se encuentran los nanotubos de carbono, cilindros concéntricos de redes hexagonales de carbono  $sp^2$ , los cuales son 100 veces más resistentes a la deformación y 6 veces más ligeros (en fibras) que el acero, y pueden presentar un comportamiento metálico. Algunas de sus aplicaciones potenciales comprenden la fabricación de: (i) emisores de electrones (pantallas de TV y monitores de computadoras ultradelgados); (ii) nanocompuestos poliméricos; (iii) circuitos y contenedores (de gases y metales) del orden nanométrico, etc. Sin embargo, para desarrollar estas tecnologías emergentes es necesario fabricarlos masivamente, controlando su crecimiento, dimensiones (longitud y diámetro), así como la pureza del producto (i.e. ausencia de carbono amorfo y partículas metálicas encapsuladas).

En la actualidad se han reportado rutas de purificación de nanotubos de carbono utilizando métodos químicos, pero éstos pueden dañar la estructura atómica de los tubos así como su reactividad. Por esta razón, es importante diseñar un proceso de producción que sea capaz de generar nanotubos con dimensiones uniformes y de alta pureza.

En esta tesis se exploran nuevos métodos de producción de nanotubos basados en la pirólisis de soluciones organometálicas en atmósferas inertes. Además, de utilizarse técnicas de termólisis para la generación de nuevas nanoestructuras heteroatómicas con B, C y N.

Al utilizar un método basado en la pirólisis de aerosoles, se obtuvo una producción (~ 95% por área) de nanotubos alineados de carbono "dopados" con nitrógeno [ $CN_x$  ( $x \leq 0.1$ )] de dimensiones uniformes. Debido a la alta pureza de este material, no se realizaron procesos de filtración o purificación adicionales. El grado de alineación, su reactividad y la alta pureza del producto, hicieron de éste un perfecto candidato para la generación de nuevos materiales laminares de BN y BCN; desde el punto de vista químico fue posible la adhesión de nanopartículas

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

de oro sobre sus superficies. Finalmente, se estudiaron sus propiedades de termopotencia mostrando que éstas son dependientes del tipo de portador mayoritario en las estructuras de carbono.

La síntesis de nanotubos realizada en este trabajo involucra métodos pirolíticos que utilizan moléculas organometálicas (*e.g.*  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) disueltas en solventes orgánicos (*e.g.* bencilamina, tolueno, xileno). Las soluciones de metalocenos son atomizadas en dos formas (por compresión de gases y utilizando un generador ultrasónico), después son pirolizadas en hornos a más de 650 °C. Las condiciones óptimas fueron establecidas para la producción controlada de arreglos de nanotubos alineados de  $\text{CN}_x$  y nanotubos alineados de carbono parcialmente llenos de materiales ferromagnéticos (hierro, níquel, cobalto y aleaciones de éstos).

Debido a la importancia de las nanoestructuras ferromagnéticas en el desarrollo de nuevas tecnologías de grabación de datos, se pretendió introducir grandes cantidades de materiales ferromagnéticos dentro de las cavidades tubulares con el fin generar nanoalambres ferromagnéticos envueltos con capas de grafito. Para ello se realizaron experimentos de pirólisis de los precursores organometálicos a presiones reducidas (30 a 760 Torr), encontrando que la presión es un parámetro importante en la introducción de metales dentro de los nanotubos.

La caracterización de todas las nanoestructuras producidas se llevó a cabo utilizando las siguientes técnicas: (a) microscopía electrónica de barrido; (b) microscopía electrónica de transmisión; (c) difracción de rayos X de polvos; (d) microanálisis por espectroscopía de pérdida de energía de electrones -EELS; (e) espectroscopía de dispersión de energía - EDS, y (f) magnetometría utilizando un SQUID (dispositivo superconductor cuántico de interferencia).

Este trabajo ha arrojado resultados significativos, estableciendo con ello nuevas rutas para la producción de nanotubos alineados de  $\text{CN}_x$  de alta pureza y parcialmente llenos de materiales ferromagnéticos. Los métodos propuestos podrían ser utilizados para la fabricación de grandes volúmenes de nanotubos importantes en el desarrollo de nuevas nano-tecnologías.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

## Abstract

Following the discovery of fullerenes (cage-like carbon molecules,  $C_{60}$ ), novel structures with fascinating mechanical and electronic properties were produced and identified. Among these structures we distinguish carbon nanotubes, which consist of graphite cylinders that are 100 times more resistant than the steel with  $1/6^{\text{th}}$  its weight, and they can also have a metallic behavior. Some of their applications include: the fabrication of field emitter, TV displays, polymeric composites, nano-circuit, gas and metals nano-containers, etc. In order to achieve nanotube bulk applications, it is necessary to control their growth, dimensions (length and diameter) and purity.

At present, various chemical routes are used to separate nanotubes from unwanted materials; however these processes damage the atomic structure of the tubes and their reactivity. Therefore is important to design a process able to generate nanotubes with uniform dimensionality and high purity.

In this thesis, we explore new production methods of carbon nanotubes based upon the pyrolysis of organometallic solutions in inert atmospheres. Furthermore, we used thermolytic techniques to generate other novel hetero-atomic tubular structures with B, C and N.

Using the aerosol pyrolysis method, we were able to produce aligned  $CN_x$  ( $x \leq 0.1$ ) nanotubes of high purity ( $\sim 95\%$  by area). These samples were further used as templates for generating BN and BCN nanotubes. We were also able to anchor gold nanoparticles on the surface of  $CN_x$  nanotubes. Finally, the thermoelectric properties in the  $CN_x$  nanotubes were studied, finding that these are very strong dependent of the nitrogen content with the  $CN_x$  nanotubes.

In particular, we develop pyrolytic methods using organometallic molecules (*e.g.*  $Fe(C_5H_5)_2$ ,  $Ni(C_5H_5)_2$ ,  $Co(C_5H_5)_2$ ) dissolved in organic solvents (*e.g.* benzylamine, toluene, xylene). These mixtures are atomized in two forms: (a) by gas compression and (b) using an ultrasonic generator. Subsequently, the aerosols are thermolyzed at temperatures  $> 650$  °C. We have found optimum conditions for a controlled production of aligned carbon nanotubes arrays that are

---

partly-filled with ferromagnetic materials (e.g. iron, nickel, cobalt and alloys of these elements).

Due to the importance of ferromagnetic nanostructures in the development of magnetic storage devices, we introduced considerable quantities of ferromagnetic materials inside these tubular cavities, thus forming metal nanowires in the tube cores. In order to enhance the filling of ferromagnetic materials we performed the pyrolytic experiments under reduced pressures (30 – 760 Torr).

For the characterization of the nanostructures obtained techniques such as scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), x-ray powder diffraction, electron energy-loss spectroscopy (EELS), energy dispersive spectroscopy (EDS), and SQUID (superconducting quantum interference device), were used.

This work has given relevant results, establishing new routes for production aligned  $CN_x$  nanotubes of high purity and partly-filled of ferromagnetic materials. The methods presented here could be scaled up for generating massive quantities of various types of nanotubes so that novel technologies can emerge.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo I

## Introducción

### Índice

---

I.1 Formas Alotrópicas del Carbono	2
I.1.1 Diamante	2
I.1.2 Grafito	3
I.1.3 C <sub>60</sub> , Buckminsterfullerene	5
I.2 Nanotubos de Carbono	10
I.2.1 Estructura y Propiedades Físicas	10
I.2.2 Síntesis de nanotubos de carbono y Avances en la producción de nanoalambres	17
I.2.2.1 Método de arco eléctrico	17
I.2.2.2 Método de vaporización por láser	19
I.2.2.3 Método de vaporización solar	20
I.2.2.4 Método de electrolisis	21
I.2.2.5 Método de pirólisis	22
I.2.2.5.1 Nanotubos alineados de carbono	24
I.2.2.5.2 Pirólisis de precursores organometálicos	25
I.2.2.5.3 Mecanismos de crecimiento sobre partículas Metálicas	27
I.3 Conclusiones	32
Referencias	33

1

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 1.1. Formas Alotrópicas del Carbono

El carbono es el elemento más polimórfico encontrado en la naturaleza, forma desde moléculas muy simples hasta estructuras complejas. Antes del año 1985 se conocían principalmente dos formas alotrópicas del carbono: el diamante y el grafito; pero su diversidad fue acrecentada con el descubrimiento de una tercera forma alotrópica, la molécula  $C_{60}$  y la identificación de los nanotubos de carbono [1]. Las propiedades físicas de estas formas distan considerablemente a causa de las diferencias dadas en sus estructuras cristalinas y del tipo de enlace entre los átomos de carbono.

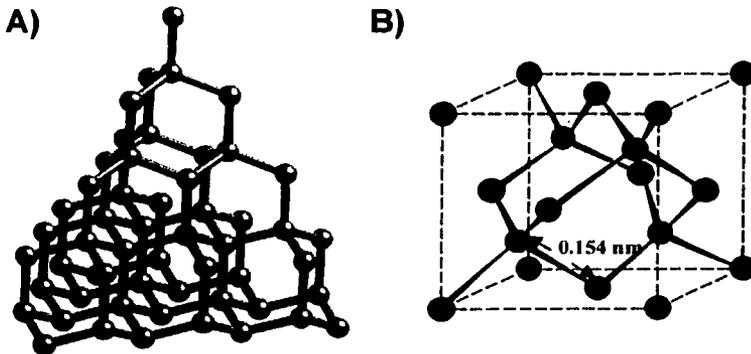
### 1.1.1 Diamante

El diamante ha sido conocido y utilizado por el hombre desde tiempos remotos, los romanos lo llamaban "adamas" palabra griega que significa indomable. Debido a la dureza, el brillo y la belleza de sus formas lo hacen muy apreciado en joyería y artes suntuarias. El diamante es el mineral natural conocido como el más duro, además es el que presenta mayor densidad atómica ( $3.51 \text{ g/cm}^3$ ). La dureza del diamante proviene de su estructura cristalina, en donde cada átomo está enlazado covalentemente a sus cuatro primeros vecinos (ver Fig. I.1a) en los vértices de un tetraedro regular dentro de una celda cúbica (ver Fig. I.1b). Donde los tetraedros de la red comparten cada uno de sus vértices con otros tres tetraedros vecinos. El resultado es un empaquetamiento particular de tetraedros de simetría cúbica. La celda unitaria puede verse como dos fcc (cúbicas centradas en las caras) interpenetradas (ver figura I.1b), desplazadas una de la otra por  $(1/4, 1/4, 1/4)$  a lo largo de la diagonal de la estructura. La distancia entre carbono y carbono es de  $1.544 \text{ \AA}$  y el ángulo de enlace es de  $109.5^\circ$ . Cabe mencionar, que existe otra forma topológica de interconectar los tetraedros, la cual corresponde a un sistema hexagonal [2,3].

La disposición espacial tetraédrica de los átomos, es debida a que cada átomo presenta un tipo de hibridación  $sp^3$ . Este tipo de hibridación no permite deslocalización electrónica (electrones libres) en la red cristalina y por lo tanto esto determina su comportamiento eléctrico mostrándolo como un material

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

aislante, con una brecha energética de 5.7eV. Sin embargo, la presencia de impurezas, tales como boro, nitrógeno, azufre, etc., conducen a cambios considerables en sus propiedades electrónicas, así como térmicas [2]. Los puntos de fusión del diamante son generalmente altos, del orden de 3500°C [3].



**Fig. 1.1.** (A) Estructura cristalina del diamante, en donde se muestra que cada átomo se encuentra covalentemente coordinado a sus cuatro primeros vecinos [4], y su celda unitaria (B).

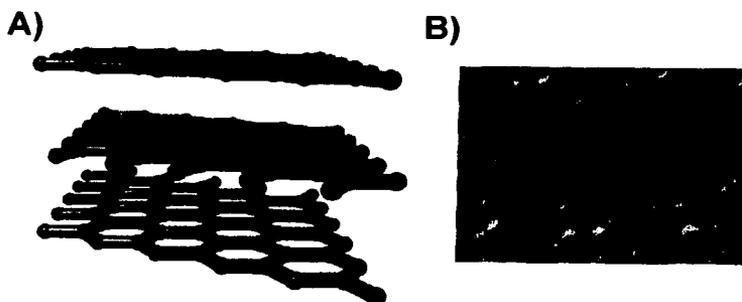
### 1.1.2 Grafito

En el grafito cada átomo está enlazado covalentemente con sus tres primeros vecinos en los vértices de una red trigonal (ver Fig. 1.2a), el ángulo de enlace es de  $120^\circ$ , cada átomo presenta un tipo de hibridación  $sp^2$ , lo que genera capas planas o láminas conformadas por hexágonos regulares (ver Fig. 1.2a y b). El traslape directo entre dos orbitales híbridos  $sp^2$  genera en la red enlaces  $\sigma$  (sigma) fuertes. Los orbitales restantes ( $P_z$ ) se orientan perpendicularmente a las capas planas del grafito. Los orbitales  $P_z$  interactúan creando orbitales moleculares  $\pi$  ( $\pi$ ), los electrones que participan en el traslape son llamados electrones- $\pi$ . Estos electrones "deslocalizados" son los responsables del comportamiento semimetálico en el grafito. En el plano basal se presenta mayor conductividad que a lo largo del eje-c (perpendicular a las capas del grafito).

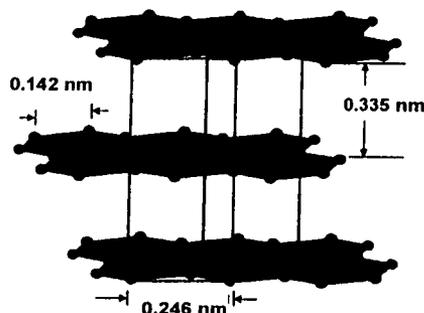
En la figura 1.3 se muestra la celda unitaria, en marcada por líneas gruesas, la cual tiene una constante de red de 0.246 nm, presenta un grupo espacial  $P6_3/mmc$  y contiene cuatro átomos de carbono. La distancia entre carbono-carbono es de 0.142 nm. La distancia que experimentalmente se

encuentra entre capa y capa es muy grande (0.335 nm). El enlace entre las capas es débil, del tipo de van der Waals, debido a las nubes electrónicas deslocalizadas en el orbital  $P_z$ . Además, como se indica en la figura I.3 las capas se apilan de manera alternada, si se considera a una capa como referencia, la siguiente no se proyecta sobre aquella; la tercera está orientada como la primera; la cuarta como la segunda; así sucesivamente (empaquetamiento ABAB...) [2,5].

Debido a las fuerzas intensas de enlace covalente ( $\sigma$ ) entre los átomos de una misma capa, junto con el enlace metálico ( $\pi$ ), del tipo de van der Waals, entre capas adyacentes, hacen del grafito un material blando de textura muy suave y untuoso al tacto [2,3].



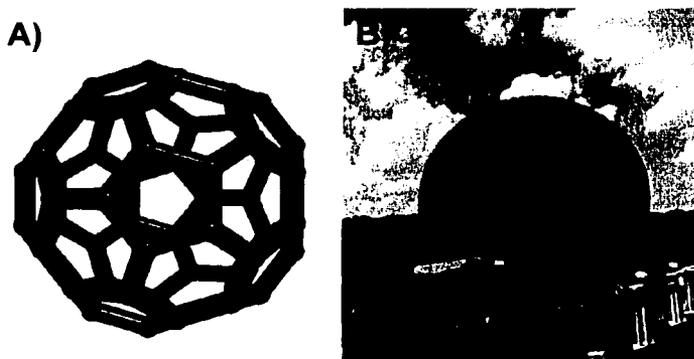
**Fig. 1.2.** (A) Tres capas planas hexagonales de átomos de carbono, las cuales forman la estructura del grafito. Estos átomos presentan hibridación  $sp^2$  [5]. (B) Imagen por microscopía electrónica de tunelamiento del grafito (capa superficial). Cortesía de M. & H. Terrones.



**Fig. 1.3.** Estructura laminar cristalina del grafito, mostrando su celda unitaria (líneas gruesas), la constante de red, la distancia entre C-C, así como la distancia entre capa-capla [2].

### I.1.3 C<sub>60</sub>, Buckminsterfullerene

Existe una tercera forma alotrópica del carbono descubierta en el año 1985 por Harry Kroto de la universidad de Sussex y sus colegas, Richard Smalley y Robert Curl [1] de la universidad de Rice, esta nueva forma consiste de una molécula de 60 átomos de carbono dispuestos en un arreglo esférico (ver Fig. I.4a). Esta molécula recibió el nombre de buckminsterfullerene en honor al arquitecto R. Buckminster Fuller, quien es conocido por el diseño y construcción de los domos geodésicos gigantes (Fig. I.4b) [6]. El término de fullerene es dado a cualquier estructura tridimensional cerrada por átomos de carbono con enlaces del tipo sp<sup>2</sup>.

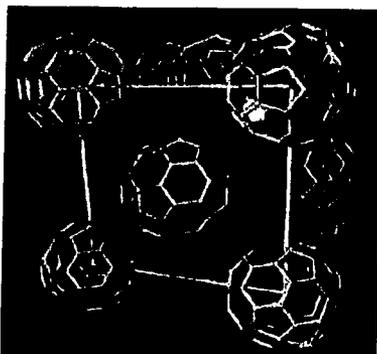


**Fig. I.4.** (A) Estructura del Buckminsterfullerene-C<sub>60</sub>, Cortesía de H. Terrones, (B) Cúpula geodesica diseñada por R. Buckminster Fuller para la expo en Montreal, 1967 [6].

La molécula compuesta por 60 átomos de carbono, llamada C<sub>60</sub>, tiene la forma de un icosaedro truncado. La C<sub>60</sub> es una estructura en donde cada átomo es enlazado a otros tres en hibridación del tipo sp<sup>2</sup>. La C<sub>60</sub> tiene 90 bordes, 60 vértices y 32 caras de los cuales 20 son hexágonos y 12 pentágonos formando así una estructura cerrada. La curvatura proviene de la presencia de los 12 pentágonos. La C<sub>60</sub> tiene todos sus electrones de valencia formando enlaces, 60 simples y 30 dobles. Las longitudes de estos enlaces son del orden de 0.146 nm y 0.140 nm, para uno sencillo y uno doble, respectivamente. Los pentágonos contienen enlaces sencillos, mientras que los hexágonos contienen enlaces sencillos y dobles alternados [2].

En el estado sólido los cristales de  $C_{60}$  (ver Fig. I.5) se disponen en una estructura cúbica con una constante de red de 1.417 nm, la distancia entre  $C_{60}$  y  $C_{60}$  es de 1.002 nm y presentan una densidad de  $1.72 \text{ g/cm}^3$ , a esta estructura se le conoce como fullerita. A temperatura ambiente los centros de las esferas están arreglados en una red fcc (cúbica centrada en las caras), en donde cada esfera rota sobre su eje. La transición de fase de fcc a una cúbica simple ocurre a 260 K [2].

En la tabla I.1 se presentan datos comparativos de las propiedades físicas del grafito, diamante y fullerita.

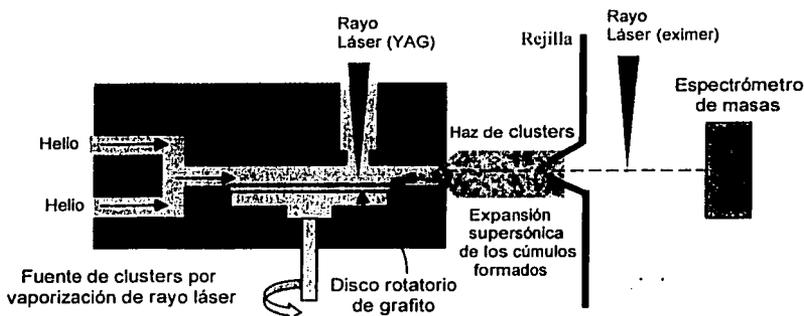


**Fig. I.5.** Estructura del  $C_{60}$ -sólido en donde los centros de las esferas son arreglados en una red fcc a temperatura ambiente. Cortesía de H & M. Terrones.

**Tabla I.1.** Propiedades físicas del grafito, diamante y fullerita.

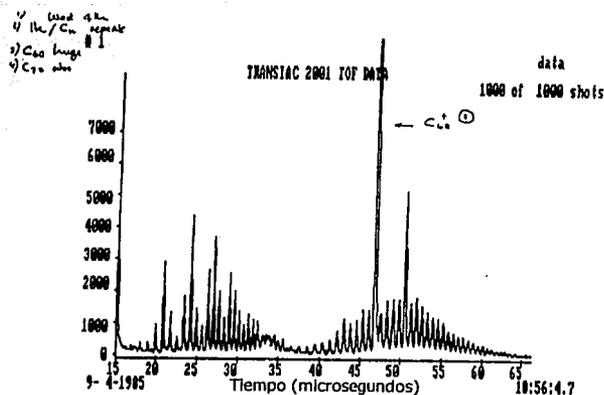
	<b>Grafito</b>	<b>Diamante</b>	<b>fullerita</b>
Punto de Fusión (K)	3700	3800	sublimación 800
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	2.25	3.51	1.65
Resistividad Eléctrica ( $\Omega \cdot \text{m}$ )	$1.37 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{14}$
Conductividad Térmica ( $\text{W/m K}$ )	25-470 (a lo largo del plano)	2300	50
Modulo Young, bulto (G Pa)	207	1200	17(174)
Red Cristalina	Hexagonal	Cúbico	FCC
Distancia C-C (Å)	1.42	1.544	1.455
Parámetro de Red (Å)	a = 2.456 b = 6.696	3.567	14.15
Grupo Espacial	$C6/mmc$ ( $P6_3/mmc$ )	Fd3m	Fm3m
Brecha Energética (eV)	0.04	5.47	1.8

El descubrimiento del  $C_{60}$  surgió cuando Kroto, en 1984, se encontró con Curl en la universidad de Rice, USA. Para esa época Smalley, colaborador de Curl, había desarrollado un aparato (Fig. I.6), el cual consistía de un disco rotatorio irradiado con un láser de pulsos dispuestos en una cámara de ionización con helio, a fin de obtener cúmulos de átomos, los cuales no podían obtenerse por métodos convencionales. Kroto propuso vaporizar grafito para simular las condiciones de formación de las estrellas gigantes rojas y de esta manera obtener cadenas de carbonos conocidas como polienos (cadenas de carbono con hidrógeno). El experimento fue ejecutado hasta Septiembre de 1985, bajo el siguiente proceso: un disco de grafito fue irradiado por un láser Nd:YAG (532 nm), el resultado fue vapor de carbono, el cual comenzó a formar cúmulos, éstos fueron arrastrados por una alta densidad de helio a través de una boquilla expandiéndose supersónicamente. Los cúmulos fueron entonces fotoionizados por un láser (tipo eximer), para después ser detectados por un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (time of flight spectrometer) [1].



**Fig. I.6.** Esquema del experimento de ablación por láser para la generación de fullerenos [1].

El espectro de masas (Fig. I.7) mostró dos interesantes picos, los cuales indicaban masas correspondientes al  $C_{60}$  y al  $C_{70}$ . Después de varias discusiones el modelo del icosaedro truncado fue propuesto para la molécula de 60 átomos. Esto llevó a Kroto, Smalley y Curl a obtener el Premio Nobel de Química en el año de 1996. Un dato interesante: Osawa ya había propuesto la posibilidad de sintetizar la molécula  $C_{60}$ , 15 años antes de su descubrimiento (1970) [7].



**Fig. I.7.** Espectro de masas, indicando dos picos sobresalientes correspondientes al C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub> (4 de septiembre de 1985). Cortesía de H. Kroto.

Desafortunadamente, por el método de ablación por rayo láser la producción de C<sub>60</sub> era insignificante, por lo que el siguiente paso era su producción en cantidades microscópicas. Donald Huffman y Wolfgang Krätschmer habían estudiado el hollín del carbono por muchos años, y después del descubrimiento de la nueva molécula C<sub>60</sub>, en 1990 ellos generaron del orden de miligramos de C<sub>60</sub> por un método que involucraba el arco eléctrico producido por electrodos de grafito en una atmósfera de He (200 Torr) [8]. El hollín puro también contenía pequeñas cantidades de C<sub>70</sub> y fullerenos mayores (e.g. C<sub>74</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, etc.).

Los fullerenos mayores, al igual que el C<sub>60</sub> y el C<sub>70</sub> se han podido aislar y caracterizar [11-14]. Además de éstos existen los llamados fullerenos gigantes los cuales están conformados por miles de átomos de carbono. Además de la variedad de los fullerenos, en éstos es posible insértales otros tipos de átomos, Kroto *et al.* lo sugirieron por primera vez [1]. Heath *et al.* [10] obtuvieron La@C<sub>60</sub>, al dopar en el disco de grafito con LaCl<sub>3</sub> y utilizando el método por ablación de rayo láser. Posteriormente, otras especies han sido identificadas y caracterizadas, entre las que se encuentran: M@C<sub>28</sub> (M = Hf, Ti, U, U2, Zr) [16], M@C<sub>60</sub> (M = He, Co)[17,18], M@C<sub>82</sub> (M = Sc, Sc2, Sc3) [19], etc. A esta clase de estructuras, fullerenos con uno o más átomos dentro de su estructura, son llamadas fullerenos

endohedrales,  $M@C_n$  [20], la notación aceptada para materiales endohedrales es el símbolo @, el cual muestra que el primer material es insertado en el segundo (el símbolo @ representa una capa encerrando una molécula más pequeña); También existen los llamados complejos exohedrales  $MC_n$  que son cristales de  $C_{60}$  dopados con metales (e.g. Li, Na, Rb, Cs), producidos por primera vez por Haddon *et al.* [21] en 1991.

A pesar de la diversidad originada con la "reciente" línea de investigación ocasionada con descubrimiento del  $C_{60}$ , el campo se enriquecido aún más con la identificación de los nanotubos de carbono, el cual puede ser considerado como un fullereno alargado.

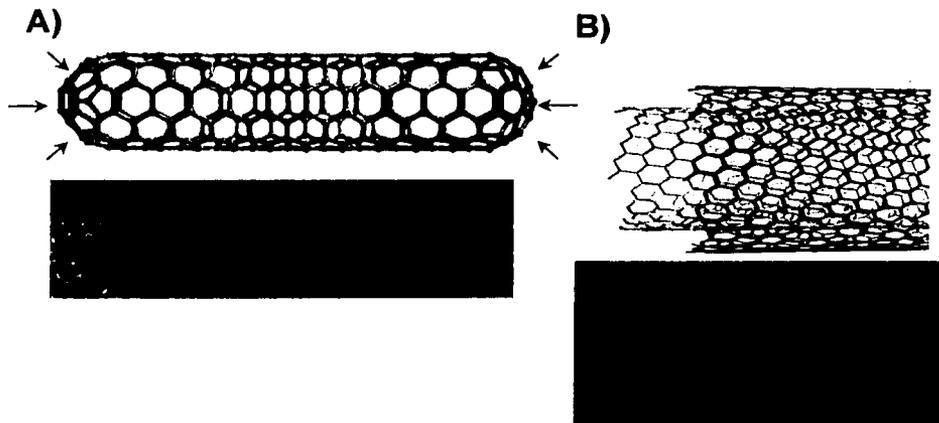
## 1.2 Nanotubos de Carbono

En el año de 1991, Sumio Iijima [22], un microscopista de los laboratorios NEC de Japón, examinó el hollín producido por Yoshinori Ando utilizando el método de Krätschmer-Huffman [8] por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). El descubrió que el grafito también podía formar tubos nanométricos cristalinos, ahora conocidos como nanotubos de carbono (Fig. I.8). Para el año de 1992, Ebbesen y Ajayan [23] fueron capaces de producir cantidades macroscópicas de nanotubos multicapa de carbono por el método de arco eléctrico.

### 1.2.1 Estructura y Propiedades Físicas

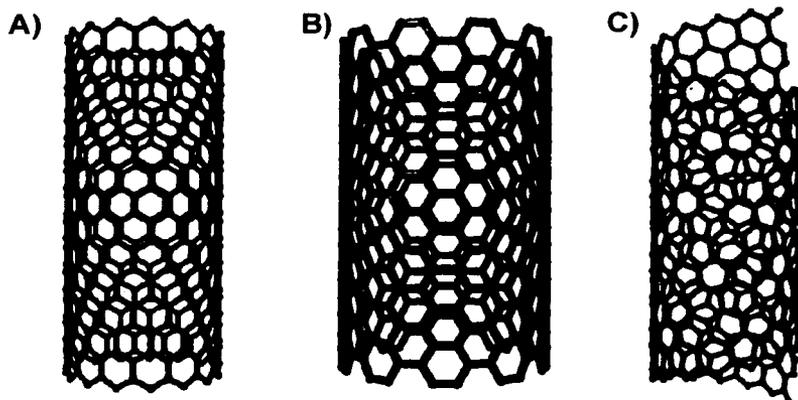
Los nanotubos de carbono están formados por hojas de grafeno (lámina individual de una red hexagonal de grafito) dobladas de la misma manera en la que enrollamos una hoja de papel para formar un cilindro. Si estos nanotubos están compuestos por un cilindro, las estructuras son llamadas "nanotubos de una sola capa" (single-walled nanotubes, SWNT, Fig. I.8a); "nanotubos con multicapas" (multi-walled nanotubes, MWNT) son aquellos que contienen dos o más cilindros concéntricos o anidados (Fig. I.8b). Los nanotubos de carbono tienen un tipo de enlace  $sp^2$ , como en el grafito, y seis pentágonos en cada extremo del cilindro grafitico en el caso de que éstos se encuentren cerrados, ya que existe la posibilidad de encontrarlos abiertos. La distancia entre capas adyacentes, en los nanotubos multicapa, es 0.34 nm aprox., mientras que en el grafito esta distancia es de 0.335 nm aprox. Esto se debe a la curvatura de los cilindros que hacen que el empaquetamiento de hexágonos no sea regular (ABAB...) y las fuerzas de van der Waals son más débiles. Los nanotubos de carbono pueden considerarse "unidimensionales", debido a la razón de longitud/diámetro (micras/nanómetros).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Fig 1.8.** (A) Modelo molecular simulado de un nanotubo de una sola capa (cortesía de H. Terrones) e imagen de alta resolución de un SWNT [23], las flechas indican los anillos pentagonales. (B) Modelo molecular simulado de un nanotubo de varias capas [25] e imagen en alta resolución para un MWNT [24].

Existen diferentes formas de enrollar una hoja de grafito. De esta manera es posible fabricar nanotubos con varias helicidades en donde los hexágonos tienen diferentes orientaciones con respecto al eje del tubo. En un arreglo no quiral, la red gráfica de la cima y base del tubo son paralelas, dando lugar a dos tipos de arreglos conocidos como zigzag y armchair [26] (ver Fig. 1.9). Los arreglos quirales son aquellos que no cumplen esta regla.



**Fig. 1.9.** Nanotubos de carbono de una sola capa exhibiendo diferentes helicidades: (A) zig-zag, (B) armchair y (C) quiral [26].

En la figura I.10 se muestra una porción de una hoja de grafeno, con puntos en la red etiquetados de acuerdo a la notación de Dresselhaus *et al.* [2,27]. En donde, cada par de enteros (n,m) representa una posible estructura de un tubo. El vector **C** (ver Fig. I.9) puede ser expresado como:

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (\text{I.1})$$

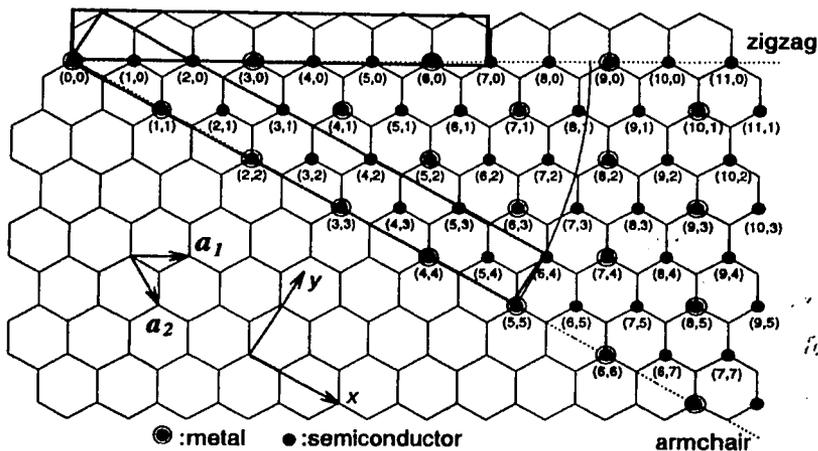
donde **a**<sub>1</sub> y **a**<sub>2</sub> son vectores base de la celda unitaria de la capa de grafeno, y n ≥ m. De la Figura I.10 se obtiene que para cuando m = 0, se estará refiriendo a los nanotubos zig-zag, mientras que cuando n = m, a los nanotubos armchair.

Puesto que |**a**<sub>1</sub>| = |**a**<sub>2</sub>| = 0.246 nm; el diámetro, d [nm], de un nanotubo está dado por la siguiente expresión [9]:

$$d = 0.246 (n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi. \quad (\text{I.2})$$

El ángulo quiral θ, está dado por [5]:

$$\theta = \text{sen}^{-1} \sqrt{3}m / 2(n^2 + nm + m^2)^{1/2}. \quad (\text{I.3})$$



**Fig. I.10.** Capa de grafeno, en donde los átomos están etiquetados usando la notación (n,m). Los vectores de la red en 2D mostrados. Además, también se muestran las celdas unitarias para un nanotubo armchair (5,5) y para un nanotubo zig-zag (7,0) [2,5].

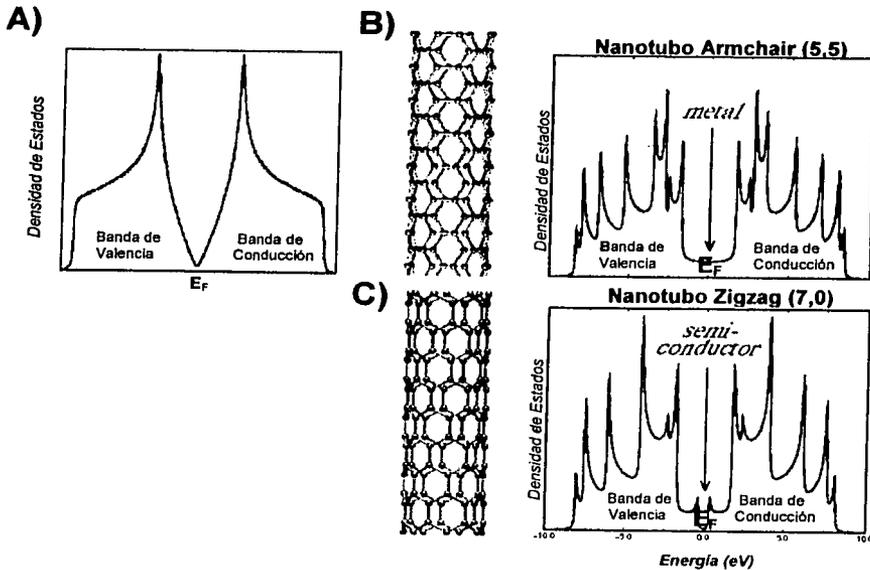
Suponiendo la unidimensionalidad de los nanotubos y repetitividad de la estructura hexagonal, es posible definir una celda unitaria, la cual se trasladaría a lo largo del eje del tubo. Esta celda unitaria al reproducirla a lo largo del eje  $z$  formaría un nanotubo, cuya longitud dependería de las unidades de celdas unitarias a lo largo de éste. Para un nanotubo armchair el ancho de la celda unitaria es igual a la magnitud de  $a$ , y para un nanotubo zig-zag es  $\sqrt{3}a$ . Un método simple para la construcción de estas celdas ha sido descrito por Jishi, Dresselhaus y colegas [2,8,28-29]. Este método consiste en dibujar una línea desde el origen, denotado por  $O$  en la figura I.10, la cual se extendería por todos los puntos equivalentes hasta el punto dado por el vector  $C$ , el ancho de la celda estaría determinado por el tipo de nanotubo. La nomenclatura usada es  $(n,m)$ , la cual describirá la longitud de la celda, más no la longitud del tubo. En la figura I.10, se muestra dos celdas unitarias correspondientes a un nanotubo armchair  $(5,5)$ , marcada con rojo, y otra para un nanotubo zig-zag  $(7,0)$ , marcada con azul.

Los nanotubos de carbono pueden comportarse como conductores, o semiconductores, dependiendo de su quiralidad, así como de su celda unitaria y del ángulo quiral. Por ejemplo, todos los nanotubos armchair son conductores metálicos, mientras que en los nanotubos zig-zag, serán tanto conductores como semiconductores. Dresselhaus [2,27,30], mostró que los nanotubos son metálicos cuando se cumple la siguiente relación:

$$n - m = 3q, \quad (I.4)$$

$n$  y  $m$  fueron definidos anteriormente y  $q$  es un número entero. La figura I.11 muestra la densidad de estados electrónicos para un nanotubo armchair  $(5,5)$  y un nanotubo zig-zag  $(7,0)$ , revelando su estado conductor y semiconductor, respectivamente. Al comparar la densidad de estados cerca del nivel de Fermi para el grafito en 2D (grafeno), el cual es semi-metal (figura I.11a), con los espectros obtenidos para el nanotubo armchair y zig-zag, ya no se tiene un continuo sino que aparecen picos. Estas discontinuidades provienen por el hecho de que existen estados discretos localizados causados por las dimensiones del sistema. Estos picos se conocen como singularidades de van Hove y representan un tipo de conducción electrónica unidimensional, en la densidad de estados. En

el caso del grafeno estas singulares no aparecen debido a que su zona de Brillouin es diferente y a la bidimensionalidad del sistema. Además, los estados en el grafeno forman un continuo debido que el sistema es infinitamente grande.

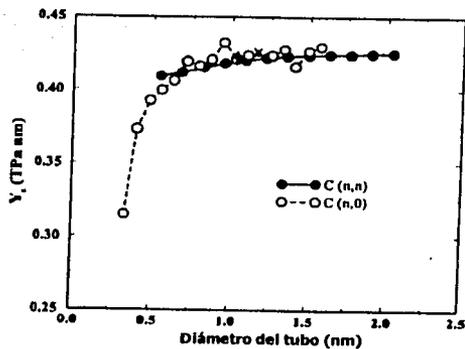


**Fig. 1.11.** Densidad electrónica de estados para (A) el grafeno [31] y por unidad de celda para un tubo (B) Armchair (5,5) y un tubo (C) zig-zag (7,0). La energía de Fermi ( $E_F$ ) está localizada en el "cero". Cortesía de J.C. Charlier.

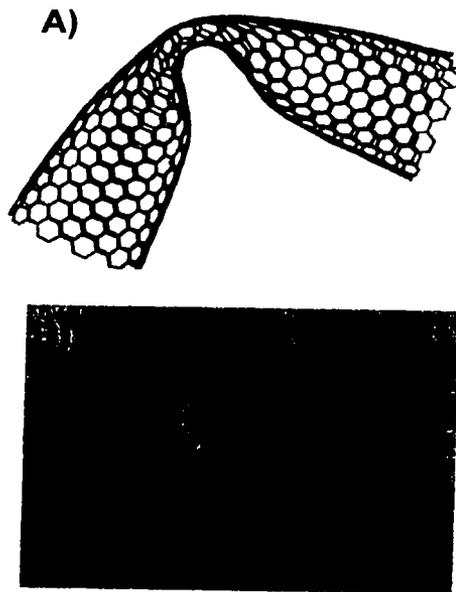
Cálculos teóricos sobre la rigidez de los nanotubos de carbono de una sola capa indican que ésta se incrementa con el diámetro [5]. Lu [32] ha realizado cálculos por método de "tight-binding" o "enlace fuerte" en tubos de una sola capa con diámetros que varían de 0.34 nm a 13.5 nm, encontrando un módulo de Young de 970 GPa (la capa de grafeno tiene un módulo de Young de 1060 GPa) independientemente de la estructura del tubo y de su diámetro. Cálculos similares realizados por Hernández *et al.* [33] reportan valores significativamente más altos, 1240 GPa. En la figura I.12 se muestra las curvas obtenidas, por Hernández *et al.*, de nanotubos de carbono con estructuras zig-zag ( $n,0$ ) y armchair ( $n,n$ ) en función del diámetro, calculadas por el método de "tight-binding". Aquí se observa que la dependencia el módulo de Young con respecto al diámetro es pequeña.

Además, predicen que los nanotubos de carbono tienen el módulo de Young más grande que cualquier otro nanotubo compuesto (BN, BC<sub>3</sub> y BC<sub>2</sub>N).

Observaciones experimentales de la rigidez de los MWNT<sub>s</sub> se han realizado por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la figura I.13b se muestra una imagen típica por HRTEM de un nanotubo de carbono de varias capas doblado, raramente se observan nanotubos fracturados. En algunos se ha observado fracturas alrededor del doblado, pero esto no sucede muy frecuentemente, lo que indica un claro ejemplo de la flexibilidad y resistencia de las capas de grafeno [5]. Las primeras medidas cuantitativas de las propiedades mecánicas usando TEM fueron realizadas por Treacy, Ebbesen y Gibson en 1996 [34]. En estos experimentos se analizaron las amplitudes vibracionales de nanotubos multicapas, suspendidos dentro de un microscopio electrónico de transmisión, recolectadas a diferentes temperaturas (> 800°C). De esta manera fue posible determinar el módulo de Young. Estos autores reportaron módulos de Young en el rango de 410 GPa a 4150 GPa, con un promedio de 1.8 TPa ± 0.9. Por otro lado, Wong *et al.* [35] reportaron también valores experimentales para MWNTs de 1.3 ± 0.6 TPa, note que el error experimental reportado es grande. Tu and Ou-Yang [36] determinaron teóricamente que el módulo de Young efectivo en MWNT depende del número de capas, N, encontrando una variación desde 4.7 a 1.04 TPa para N = 1 a ∞. Recientemente, se encontró que el módulo de Young incrementa por un factor de 3 al intercalar polímeros orgánicos con capas de SWNTs [37].



**Fig. I.12.** Gráfica del módulo de Young en función del diámetro del tubo, obtenidas por el método de tight-binding [32].



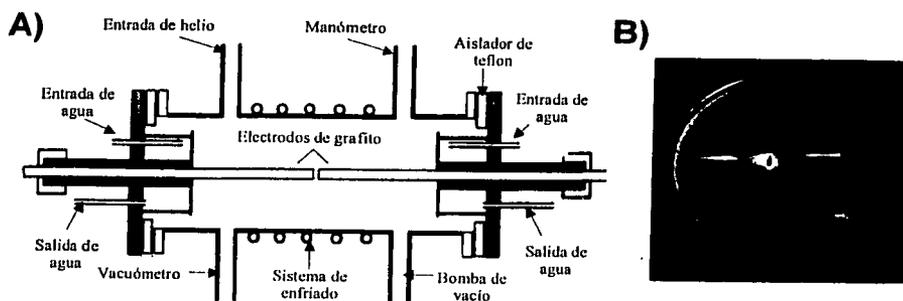
**Fig. I.13.** (A) Simulación molecular de un nanotubo de carbono doblado, (B) Imagen por HRTEM de un nanotubo de carbono de multicapas, donde claramente puede observarse el doblez del tubo [38].

## **1.2.2 Síntesis de Nanotubos de Carbono y Avances en la Producción de Materiales Encapsulados en los Nanotubos**

Existen principalmente cinco métodos para sintetizar los nanotubos de carbono: arco eléctrico [23,39], vaporización por láser [40], electrólisis [41], vaporización solar [42,43] y pirólisis [44]. Una breve descripción de éstos se da a continuación, así como los avances en el llenado de materiales dentro de los nanotubos utilizando estas técnicas [45-46].

### **1.2.2.1 Método de Arco Eléctrico**

Por este método se produce el  $C_{60}$  y también por éste fueron identificados por primera vez los nanotubos de carbono [22]. En 1992 Ebbesen y Ajayan [23] obtuvieron MWNTs en grandes cantidades optimizando las condiciones de presión y tipo de gas inerte. Este método utiliza dos electrodos de grafito de 0.6 a 0.8 cm de diámetro separados por 1mm en una atmósfera de helio (500 torr), entre los cuales se les hace pasar una corriente directa (150 A, 30-35 V) (ver Fig. II.14). La temperatura que llega alcanzar el arco es de alrededor de 3600-4000°C. El ánodo es consumido, mientras que los nanotubos y otras partículas poliédrales se depositan en el cátodo. Si se taladra un agujero en el ánodo y se introduce algún metal en polvo que es posteriormente compactado, se obtienen nanopartículas encapsuladas o nanotubos parcialmente llenos de metales y carburos. En 1993, Ruoff *et al.*, [46] y Tomita *et al.*, [47] fueron los primeros en producir nanopartículas de  $LaC_2$  recubiertas por capas gráficas.



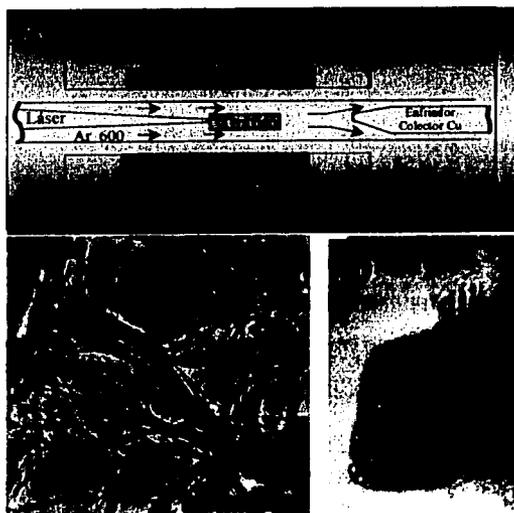
**Fig. 1.14.** (A) Esquema del equipo experimental utilizado en el método de arco eléctrico para la producción de fullerenos y nanotubos [2] y B) Imagen del arco eléctrico producido durante el experimento (cortesía de M. Terrones).

Los primeros nanotubos encapsulados de material contenían carburo de ytrio [46,48-49]. Entre 1994-1995 otros carburos como los de Gd, La, Mn, y Si, fueron introducidos en los nanotubos utilizando el método de arco eléctrico [50-52]. Únicamente algunos metales puros [53-59] sin formación de carburos, han sido parcialmente introducidos dentro de los nanotubos, entre éstos se encuentra al Ni [53], Mn [54], Cu [55-57] y Ag; este último siendo casi completamente encapsulado en los nanotubos [58-59]. En 1996 Loiseau y Pascard [60] obtuvieron grandes cantidades de nanoalambres de Se, S, Sb y Ge continuamente encapsulados en nanotubos de carbono. En 1998 se reportó la obtención de estos nanotubos continuamente llenos por 10 elementos (Cr, Ni, Sm, Gd, Dy, Yb, S, Ge, Se, Sb), causado por una baja concentración de azufre ( $\sim 0.25$  wt%) presente como una impureza en los electrodos de grafito (pureza 99.4%) [61]. Los autores concluyeron que el éxito en el llenado de estos nanotubos se debe a la naturaleza de los diagramas de fase de metal-azufre [59]. Zha *et al.*, [62] obtuvieron nanotubos llenos de Cr con diámetros por encima de los 10nm. Nanoalambres de GaN encapsulados en nanotubos, así como nanobarras de GaN han sido sintetizados en grandes cantidades por este método en una atmósfera de nitrógeno [63].

Nanopartículas de Ni, Co, Cu y Ti encapsuladas por capas gráficas de carbono se han obtenido al utilizar el método de arco eléctrico modificando la geometría del ánodo en una atmósfera de helio o metano [64-65]. Guerret-Piécourt *et al.*, [66] obtuvieron nanoalambres de cobalto encapsulados en nanotubos de 200 nm de largo; lo cual fue superado por un simple proceso químico [67], obteniéndose MWCNTs llenados con cobalto, de unas pocas micras (4  $\mu\text{m}$ ) de longitud y diámetros de alrededor de 30nm. En general, el método de arco eléctrico ha sido poco eficaz en la producción de nanotubos llenos con metales como el hierro, el níquel, y el cobalto.

### 1.2.2.2 Método de vaporización por láser

Este método consiste en hacer incidir un láser de alta potencia en un blanco de grafito el cual se encuentra dentro de un horno a 1200<sup>o</sup>C (ver Fig. I.15a) [68-69]. La condensación de las especies de carbono generado por el láser es la responsable de la formación de nanotubos.



**Fig. I.15.** (A) Esquema del equipo utilizado en el método de vaporización por láser para la síntesis de MWNTs y nanopartícula. Imágenes de TEM de cuerdas de nanotubos de una sola capa en baja amplificación (B) y alta resolución de la sección transversal de una sola cuerda (C) [68].

Ablación por láser puede ser utilizada para sintetizar nanotubos de carbono de una sola capa formando cuerdas o manojos. Estas se obtienen cuando se añade níquel o cobalto al blanco de grafito (ver Fig. 1.15b) [70-74]. Las cuerdas consisten de 100 a 500 SWNTs en una red triangular bidimensional con una constante de red de 1.7 nm. El diámetro de los nanotubos que forman la cuerda es  $1.38 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$  y la distancia entre los nanotubos es de 0.315 nm, similar al  $C_{60}$  cristalino, como resultado de la fuerza de interacción de van der Waals entre éstos. Las cuerdas o manojos muestran un comportamiento metálico, una cuerda presenta una resistividad de  $< 10^{-4}$  ohm-centímetro a 300 K. Cagin y Goddard [75] concluyeron que la densidad y el parámetro de red de las cuerdas, así como el espacio entre los tubos dependen de la quiralidad de los tubos.

Aunque el proceso de crecimiento no se entiende completamente, es evidente la importancia de las nanopartículas metálicas en la formación inicial de los tubos. Poco se ha reportado sobre el llenado de los nanotubos con esta técnica. Sin embargo, utilizando este método se ha logrado obtener nanoalambres de Si [76-77], SiO [78] y nanocables coaxiales de SiC [79], cabe mencionar que estos últimos experimentos no involucran carbono.

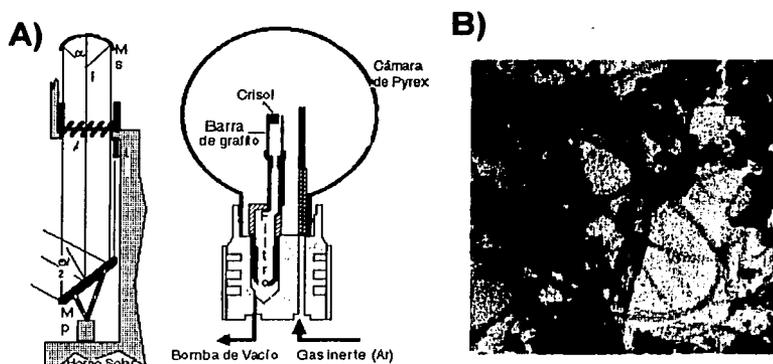
### 1.2.2.3 Vaporización Solar

Además de los métodos por evaporización de grafito descritos hasta el momento, arco eléctrico y vaporización por láser, para la síntesis de fullerenos y nanotubos de carbono existe otro método llamado vaporización solar, el cual ha sido utilizado para producir SWNTS [80] mediante la vaporización directa de grafito-bimetal bajo una atmósfera de argón con la radiación solar altamente concentrada (2 kW).

EL dispositivo (Fig. I.16a) consiste de una cámara esférica de pyrex conectada a un enfriador por agua y colocada en el foco del horno. El blanco, un crisol de grafito lleno con una mezcla en polvo de grafito y metal catalizador, es rodeado por barras de grafito que actúan como una protección térmica. La vaporización ocurre bajo una atmósfera inerte (argón), el cual envía los vapores a través del canal caliente formado por las barras de grafito. La temperatura del

blanco es medida con un pirómetro (en el rango del infrarrojo). El producto obtenido (ver Fig. 1.16b) es recolectado dentro del blanco y de las barras de grafito.

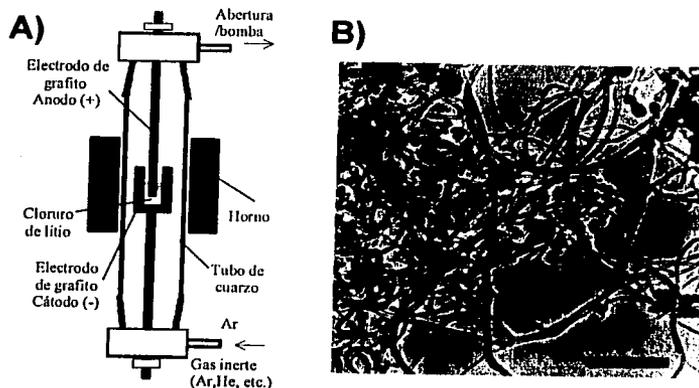
Hasta el momento este método es usualmente usado en la síntesis de SWNT<sub>s</sub>, utilizando níquel, cobalto, itrio, lantano y azufre [80-82] como catalizadores.



**Fig. 1.16.** (A) Esquema del equipo utilizado en el método de vaporización solar para la síntesis de fullerenos y nanotubos. (B) Imagen de TEM de SWNTs obtenidos por vaporización solar [81].

#### I.2.2.4 Método de Electrólisis

En 1995 un nuevo proceso de síntesis se dio a conocer, propuesto por Hsu *et al.*, [41], y desarrollado en la Universidad de Sussex. La técnica consiste en pasar corriente directa a través de electrodos de grafito inmersos en sales fundidas de cloruro de litio a 600 °C en una atmósfera de argón (ver Fig. II.17). Este método provee una atractiva alternativa para generar nanotubos con o sin metales encapsulados [83-85].

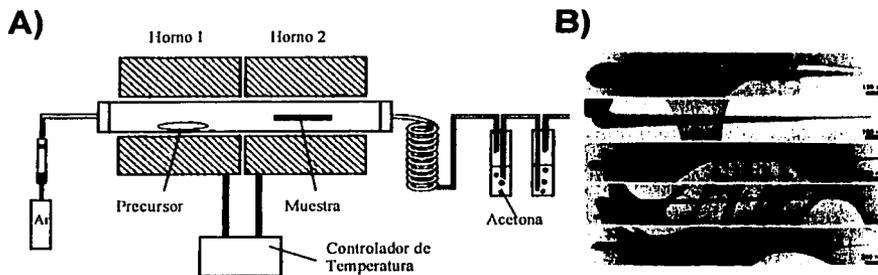


**Fig. II.17.** (A) Esquema del equipo utilizado en el método de electrólisis. (B) Imagen de TEM de nanotubos multicapas sintetizados por electrólisis [41].

Es posible también obtener nanoalambres recubiertos por capas de carbono (de 3 a 5  $\mu\text{m}$  de longitud, de 10 a 50 nm diámetro exterior) al añadir pequeñas proporciones de metales con bajo punto de fusión como el estaño, bismuto y plomo [85]. La encapsulación de metales con alto punto de fusión (Cu, Zn, Co, Ni, In, etc.) dentro de los nanotubos de carbono o filamentos por esta técnica no ha sido exitosa a la fecha.

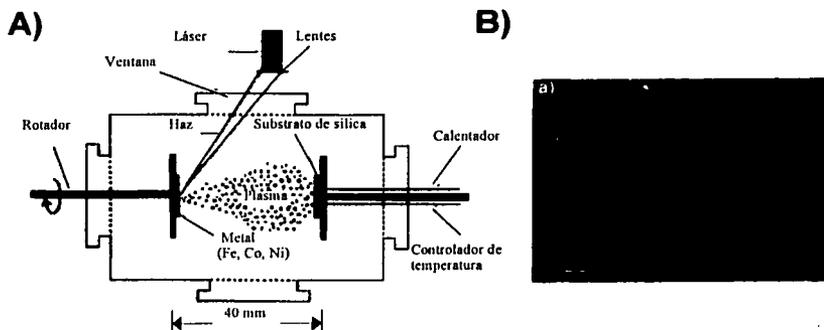
### I.2.2.5 Método de Pirólisis

Es bien conocido que por calentamiento de hidrocarburos se pueden obtener fibras de carbono [86]. Sin embargo, la generación de microfibras de carbono pudo haber ocurrido hace más de 100 años, cuando Schutzenbergér y Schutzenberger en 1890 hicieron experimentos calentando cianógeno<sup>2</sup> en presencia de metales (ver referencia 99). Dentro de la producción de nanotubos multicapa [87-90] y de una sola capa [39-40,90-93], el método de pirólisis consiste en la descomposición de un hidrocarburo en presencia de un metal catalizador como el cobalto, níquel, hierro en una atmósfera inerte. La temperatura a la que ocurre el proceso se encuentra entre 700 y 1100°C (ver Fig. II.18a).



**Fig. I.18.** (A) Esquema del equipo utilizado en el método de pirólisis [79]. (B) Nanotubos de carbono tipo aguja llenos con níquel [53].

La combinación del método de vaporización por láser, utilizada para generar sustratos catalizadores (Fig. I.19), con el método de pirólisis, ha permitido obtener nanotubos [94-95] y nanofibras [95] alineados usando como catalizadores: al Fe [95], Co (ver Fig. I.19b) [94-95], Ni [95]. Terrones *et al.* [94] y Grobert *et al.* [95] sintetizaron nanotubos alineados (Fig. I.19b) al pirolizar sustratos de Co en donde ocasionalmente observaron, en ciertas secciones, nanotubos llenos del metal catalizador.



**Fig. I.19.** (A) Dispositivo utilizado en el método de vaporización de metales por láser para fabricar sustratos catalizadores. (B) Nanotubos alineados de carbono obtenidos utilizando un sustrato de Co [95].

La pirólisis de compuestos orgánicos tales como: 2-amino-4,6-dicloro-s-triazina,  $C_{60}$  y  $C_2H_2$  en presencia de Co [94], Ni [96] y Fe [97] respectivamente, también ha permitido obtener nanotubos de carbono de multicapas conteniendo estos metales principalmente en las puntas. Con respecto al níquel, éste ha sido completamente encapsulado en nanotubos de carbono tipo aguja con paredes muy gráficas (cristalinas) mediante la termólisis de películas alternadas de  $C_{60}$  y Ni (ver Fig. I.18b) [96]. Rao *et al.*, [97] también han reportado la producción de nanotubos de carbono llenos con hierro, por un método simple involucrando pirólisis de ferroceno a presiones reducidas de Ar.

### 1.2.2.5.1 Nanotubos Alineados de Carbono

Los nanotubos alineados de carbono son cruciales en aplicaciones tecnológicas tal como en la fabricación de puntas para microscopios de tunelaje y fuerza atómica de larga vida, sensores [98-100], dispositivos magnéticos de memoria [101-102] así como en el almacenamiento de hidrógeno [103], fuentes de emisión [104], etc. [105-106]. Una breve revisión de los artículos publicados sobre nanotubos alineados de carbono, se cita a continuación [39-40,90,98,103,107-119,126].

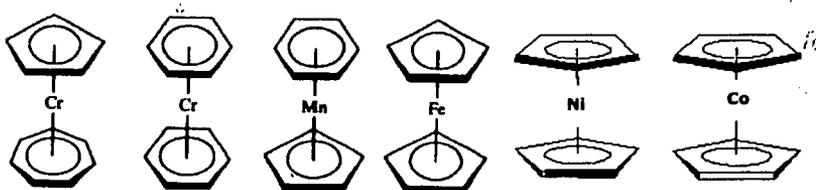
Nanofibras alineadas de  $C_{13}N_x(x \leq 1)$  se han producido por pirólisis de melamina ( $C_3H_6N_6$ ) sobre películas delgadas de Fe y Ni depositadas en un sustrato de sílica (óxido de silicio), erosionadas por un rayo láser en una atmósfera de Ar [109]. Pirólisis de mezclas de ferroceno y melamina a temperaturas de 950-1050°C en una atmósfera de Ar, también ha generado nanofibras alineadas de  $C_{49}N_x(x \leq 1)$  [110]. Pirólisis de acetileno ( $C_2H_2$ ) sobre nanopartículas de hierro y cobalto dispersadas en sustratos de óxido de silicio es responsable de la formación de nanotubos alineados de carbono, así también mediante la pirólisis de piridina ( $C_5H_5N$ ) sobre las mismas nanopartículas catalíticas es posible obtener nanotubos alineados de carbono pero "dopados" con nitrógeno [111]. Grobert *et al.*, [101] generaron películas de nanotubos alineados de carbono llenos de hierro por la termólisis de mezclas de  $C_{60}$  y ferroceno, las dimensiones de los nanoalambres de hierro tienen 5-40 nm de diámetro y <10  $\mu m$  de longitud, en tanto los nanotubos que los encapsulan cuentan con

dimensiones de  $\sim 20\text{-}70$  nm de diámetro y  $< 40$   $\mu\text{m}$  de longitud. Li *et al.*, [107] realizaron la síntesis, en gran escala (por arriba de varios  $\text{cm}^3$ ), de nanotubos alineados de carbono conteniendo nanopartículas de hierro encapsuladas en sus puntas. Han *et al.*, [112] sintetizaron nanotubos llenos de  $\text{Fe}_x\text{B}$  al reaccionar vapor de óxido de boro con nanotubos de carbono llenos de hierro en presencia de nitrógeno a  $1400^\circ\text{C}$  en un crisol de grafito. Andrew *et al.*, Rao *et al.*, Grobert *et al.*, entre otros [100-101,113,125], han hecho la síntesis de MWNTs alineados de carbono sin recurrir a sustratos catalíticos.

El uso de los metalocenos, en especial el ferroceno [100,113-115,125], como precursor en el método de pirólisis convencional (Fig. I.18) ha dado lugar al crecimiento de nanotubos alineados de carbono. Una descripción más detallada de estos trabajos se menciona en la siguiente sección.

### I.2.2.5.2 Pirólisis de Precursores Organometálicos

En la literatura es posible encontrar varios métodos en la producción de nanotubos llenos de metales como hierro, cobalto, etc. Sin embargo, los resultados no han sido muy satisfactorios. En 1997 se reportó un método alternativo de llenado por pirólisis de metalocenos [115], el cual ha mostrado ser una buena opción. Los metalocenos contienen tanto al metal de transición (Fe, Ni, Co) como fragmentos de hidrocarburo (ver Fig. I.20), por lo que son excelentes candidatos para la formación de nanotubos llenos [93,101,115-117]. Dentro de este grupo se encuentra el ferroceno, cobaltoceno y niqueloceno.



**Fig. I.20.** Algunos ejemplos de metalocenos conocidos que contienen anillos de cuatro, cinco y seis miembros [114].

Sen *et al.*, [115] reportaron por primera vez el uso de los metallocenos en el crecimiento de nanotubos de carbono parcial y completamente llenos con el metal catalizador. La pirólisis consistió en una mezcla de metallocenos disueltos en benceno,  $M(C_5H_5)_2$  ( $M = Fe, Co$  o  $Ni$ ). Sus experimentos claramente establecieron que las partículas metálicas actúan como catalizadores en la formación de los nanotubos, a través de la descomposición del benceno o de otros hidrocarburos. Estos autores también observaron que la pirólisis del metalloceno en la ausencia de benceno produce nanotubos llenos. Satishkumar *et al.*, [120] sintetizaron SWNTs por pirólisis de mezclas de acetileno con metallocenos,  $Fe(CO)_5$ , en presencia de un flujo de argón o argón-hidrogeno. También por pirólisis de niqueloceno en presencia de tiofeno ( $C_4H_4S$ ) a  $1273^{\circ}K$ , es posible generar nanotubos de carbono bifurcados (tipo unión "Y") [121].

De igual forma, se ha reportado la síntesis de nanotubos alineados de carbono que involucra tanto el método de pirólisis como a los metallocenos. Estos reportes se citan a continuación. Pirólisis de ferroceno ( $FeCp_2$ ) y xileno ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ) genera MWNTs alineados, en donde se observó que las nanopartículas de hierro estaban presentes en las puntas de los nanotubos [113]. Asimismo, la termólisis de ferroceno: mezclas de ferroceno y acetileno [100], y ferroceno con  $C_{60}$  [114], siempre generan nanotubos alineados de multicapas. Han *et al.*, [114] obtuvieron por pirólisis de una mezcla 1:1 de ferroceno y  $C_{60}$  a  $1050^{\circ}C$  en una atmósfera de amonía ( $NH_3$ ), nanotubos alineados de carbono dopados con nitrógeno ( $CN_x$ ,  $x < 0.1$ ), la concentración de nitrógeno reportado en estos tubos es más alta que en estudios previos. Este grupo también menciona que la omisión de  $C_{60}$  en la síntesis sólo logra producir nanopartículas de Fe y pequeñas hojuelas de nanotubos alineados, lo anterior confirma la importancia del  $C_{60}$  en la generación de nanotubos alineados. Experimentos utilizando mezclas de ferroceno y  $C_{60}$  en una atmósfera de  $N_2$  da como resultado la producción de principalmente nanotubos alineados de carbono altamente cristalinos conteniendo una considerable cantidad de Fe, y sólo unos cuantos nanotubos tipo bambú contenían nitrógeno [114].

Pirólisis de soluciones atomizadas (spray) de ferroceno y benceno a una temperatura de  $850^{\circ}C$  en una atmósfera de argón [116], da cabida a la formación

de nanotubos alineados de carbono de diámetros muy gruesos (<200 nm; 250  $\mu\text{m}$  de largo), altamente cristalinos y parcialmente llenos con nanopartículas de Fe. Estas propiedades pueden ser controladas variando el flujo de argón y la concentración Fe:C. Este mismo método permitió eficientemente introducir  $\text{N}_2$  en nanotubos de multicapas de  $\text{CN}_x$  (diámetro externo 15-80 nm) tipo bambú (ver Fig. VI.3), al utilizar una solución de ferroceno y bencilamina ( $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$ ) a una temperatura de  $850^\circ\text{C}$  en una atmósfera de argón [122].

Asimismo, nanotubos de carbono de multicapas alineados (30-130  $\mu\text{m}$  longitud, 10-200 nm de diámetro interior) parcialmente llenos de hierro (60 a 2120 nm de longitud y 40 nm de diámetro) han sido sintetizados en gran cantidad por pirólisis de aerosol líquido, utilizando soluciones de ferroceno y benceno, a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  o  $950^\circ\text{C}$  y un gas compresor (Ar) en el atomizador [123]. Una aleación de Fe y Ni llamada invar ( $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ) también fue exitosamente introducida en nanotubos alineados de carbono por pirólisis de aerosoles de soluciones de niqueloceno, ferroceno en benceno en una atmósfera de argón a  $800^\circ\text{C}$ ; los tubos tienen dimensiones < 200  $\mu\text{m}$  de longitud y < 80 nm de diámetro, mientras que el invar dentro de los nanotubos tiene longitudes < 500 nm y diámetro < 40 nm [124]. Estos tubos también se caracterizaron por ser altamente cristalinos, además de no contener partículas amorfas.

Recientemente, se reportó la producción de nanotubos de carbono alineados por deposición de vapor químico (CVD) utilizando soluciones atomizadas (spray) de ferroceno en tolueno, mostrando que por esta técnica puede ser controlado el diámetro del tubo, la longitud, la alineación y la producción controlando los parámetros experimentales [125].

### **1.2.2.5.3 Mecanismos de Crecimiento de Nanotubos Sobre Partículas Catalíticas**

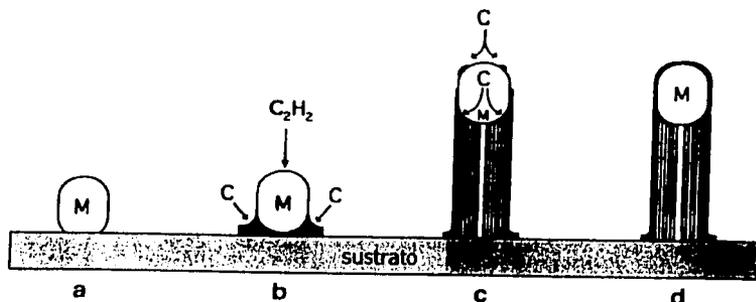
Las investigaciones serias acerca de la formación catalítica de los filamentos de carbono comenzaron en los 70's, debido a que el crecimiento de los filamentos podía constituir un serio problema en ciertos procesos químicos industriales.

En la literatura se pueden encontrar varios modelos propuestos sobre los mecanismos de crecimiento. Durante años se ha estudiado el crecimiento de las

fibras por medio de partículas catalíticas. Los tres siguientes modelos han sido utilizados en el crecimiento de filamentos [5,126]. Estos modelos pueden ser usados para describir el crecimiento de nanotubos de multicapas de carbono (MWNTs), ya que éstos pueden ser considerados como filamentos de carbono huecos y altamente cristalinos.

En los dos primeros modelos (a y b) se describe el crecimiento como un resultado de obtener la partícula catalítica en la punta de las fibras o filamentos y el último (c) con la partícula catalítica en la base del filamento; la punta y la base son referidas con respecto al sustrato.

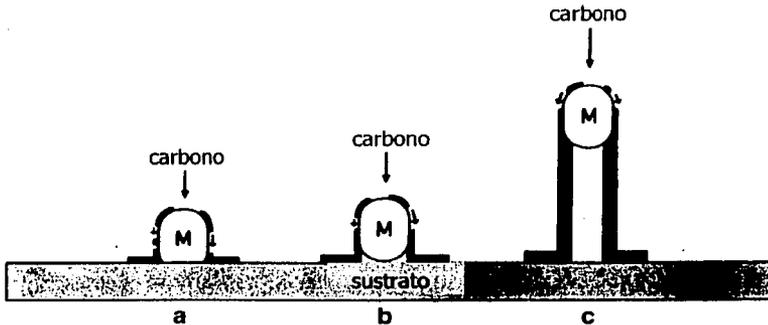
- a) **Difusión del carbono a través de las partículas catalíticas.** Modelo propuesto por Baker *et al.* [127-129], el cual está basado en la descomposición del precursor orgánico, i.e. acetileno ( $C_2H_2$ ), en la parte superior de la partícula catalítica, produciendo especies de  $H_2$  y  $C_n$ . El carbono se difunde *a través* de la partícula metálica, precipitándose en la zona fría de la partícula, permitiendo así el crecimiento del filamento. Este proceso continúa hasta que la actividad catalítica de la partícula sea "neutralizada" (Fig. I.21).



**Fig. I.21.** Mecanismo de crecimiento postulado por Baker *et al.*, para la formación de filamentos de carbono por métodos pirolíticos en presencia de un metal catalizador [126].

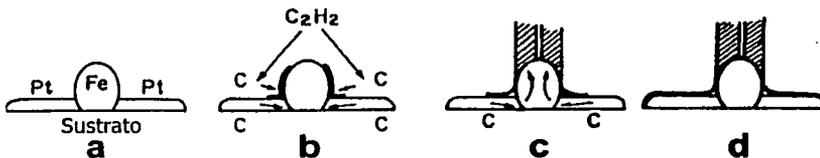
- b) **Difusión del carbono sobre las partículas catalíticas.** Los grupos de Baird en 1974 [130] y Oberlin en 1976 [131] propusieron que los filamentos de carbono crecen debido a la difusión de carbono *sobre* la

partícula catalítica. El carbono entonces precipita en el otro extremo de la partícula en la forma de dominios gráficos (Fig. I.22).



**Fig. I.22.** Ilustración sobre el mecanismo de crecimiento para fibras y filamentos obtenidos por pirólisis de benceno sobre partículas catalíticas [131].

- c) **Difusión del carbono a través de las partículas catalíticas (la partícula catalítica siempre permanece en la base del sustrato).** La descripción de este mecanismo es basado en experimentos de acetileno sobre sustratos de Fe-Pt [132], y por gas natural sobre superficies de acero inoxidable a altas temperaturas [133]. El crecimiento de filamentos ocurre debido al rápido movimiento de especies de carbono a través de la partícula catalítica por un proceso de difusión, formando así un filamento (Fig. I.23).



**Fig. I.23.** Representación del mecanismo propuesto para el crecimiento de filamentos, en donde el carbono se difunde a través del metal, pero la partícula permanece siempre en la base del filamento [132].

Se ha observado experimentalmente que los metales más efectivos para el crecimiento de los filamentos son el hierro, el cobalto y el níquel. En los MWNTs, filamentos huecos de carbono altamente cristalinos, los planos grafiticos (002) se encuentran paralelos al eje del tubo. Esto indica un crecimiento preferencial en caras selectas de la partícula catalítica [134] (*i.e.* la partícula de hierro es orientada con su eje (100) a lo largo del eje del filamento, mientras que para Fe/Co o Fe/Ni prefieren la orientación (110) [131-134]).

Las dimensiones de las partículas, las características del metal de transición, usado como catalizador, la temperatura, el hidrocarburo, el tipo de gas, así como la razón de flujo empleado en el proceso juegan un papel muy importante en el crecimiento y tamaño de las fibras de carbono, así también para los nanotubos, debido a que los parámetros en el proceso de difusión de carbono dependen fuertemente de éstos. Se ha observado experimentalmente en el proceso pirolítico que las partículas catalíticas están estrechamente relacionadas con el diámetro de los nanotubos [92,135-136], ya que su tamaño, al parecer, determina el diámetro extremo de los tubos.

Así también, la temperatura puede ser promotora en el crecimiento y grosor de los tubos, por ejemplo, se ha reportado por el método de pirólisis que la descomposición del hidrocarburo a 550°C en presencia de partículas catalíticas ha generado fibras con diámetros de 10 nm a 0.5  $\mu\text{m}$  con longitudes por arriba de las 100  $\mu\text{m}$  [137]. Por otro lado, a 1000°C la descomposición del benceno sobre un sustrato catalítico ha generado fibras con diámetros de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  con longitudes por arriba de los 25 cm. Al parecer bajo estas últimas condiciones las fibras podrían nuclear y comenzar a crecer sobre las pequeñas partículas catalíticas, así que el incrementar la temperatura fomentaría el crecimiento de capas adicionales de carbono sobre la superficie de la fibra [5].

Como ya se menciono anteriormente la identificación de los nanotubos de una sola capa fue realizada por experimentos de arco eléctrico [138], aunque posiblemente la primera imagen de un SWNT fue tomada por Endo en 1976 [131], hoy en día es posible generarlos por el método de pirólisis de varias fuentes de carbono en presencia de metales y/o aleaciones de metales [139-141].

En el crecimiento de los SWNTs se ha supuesto, debido a la evidencia experimental, que las partículas catalíticas son esenciales para su generación.

En el método por arco eléctrico con electrodos de grafito (sin metales), tanto la anisotropía en la estructura inicial de la semilla de carbono y las colisiones de pequeños fragmentos de carbono (cadenas, anillos, etc.) con éstas, en una corriente de gas, favorecen el crecimiento de nanotubos aún en ausencia de catalizadores. Aunque el arco eléctrico no es una condición necesaria para el crecimiento de los nanotubos multicapa, los efectos físicos tal como la alta densidad de plasma de carbono y la velocidad dirigida de las especies de carbono podrían actuar favorablemente para aumentar la eficiencia del crecimiento de estructuras de carbono (*i.e* nanotubos). Esto es claramente visto en experimentos que bajo un cierto mínimo de densidad de vapor de carbono, los nanotubos no pueden ser formados [142].

Por el método de arco eléctrico se han logrado sintetizar nanotubos de carbono de multicapa sin el uso de partículas catalíticas, en éstos sus puntas son siempre cerradas. Endo y Kroto [143] proponen un mecanismo de crecimiento cuando los tubos permanecen cerrados durante la síntesis sugiriendo que el crecimiento longitudinal en estos tubos ocurriría por la incorporación continua de especies de carbono (es decir  $C_2$ , dímeros) cerca de las posiciones pentagonales de las puntas de los tubos seguidos por intercambio de enlaces. Sin embargo, aunque este mecanismo es una posible explicación para el crecimiento de nanotubos de una sola capa, éste tendría serios inconvenientes para explicar el caso de nanotubos multicapa. Por otro lado, ocasionalmente se han observado nanotubos con puntas abiertas, en este caso se ha propuesto que en éstos su crecimiento fue frustrado [144]. Ajayan y Ebbesen sugieren que el cierre de la capa podría ser causado por la nucleación de anillos pentagonales debido a las perturbaciones locales en condiciones de crecimiento o debido a la estabilidad energética entre las estructuras con hexágonos y pentágonos [145].

### I.3 Conclusiones

El carbono, componente esencial de todos los compuestos orgánicos, tiene la capacidad de enlazarse consigo mismo de distintas maneras y con otros elementos. Sus formas alotrópicas muestran propiedades tan distintas, debido a sus diferencias estructurales. El descubrimiento de la molécula  $C_{60}$ , así como la identificación de los nanotubos de carbono han establecido nuevas rutas de investigación tanto en la ciencia básica como en posibles aplicaciones tecnológicas.

Los nanotubos alineados de carbono son cruciales en aplicaciones tecnológicas. Por lo que se ha realizado un arduo trabajo en el desarrollo de nuevos métodos, pero varios de éstos no han mostrado eficiencia para la generación de nanotubos alineados. El llenado de nanotubos con materiales ferromagnéticos y además alineados podrían ser usados para la fabricación de equipos con una alta densidad de grabado. En la literatura es posible encontrar varios métodos en la producción de nanotubos llenos de metales. Sin embargo, los resultados no han sido muy satisfactorios. Un método alternativo de llenado consiste en la pirólisis de metalocenos.

En este trabajo se exploran nuevos métodos de producción basados en la pirólisis de polvo y de soluciones de metalocenos como precursores con la finalidad de obtener un producto de alta pureza consistente de nanotubos alineados de carbono llenos de materiales ferromagnéticos. La cuestión de la alta pureza es con el propósito de evitar rutas de purificación requeridas para remover el material no deseado. Las cuales involucran procesos de oxidación [146], y algunas veces son seguidas por tratamientos con ácidos [147-149].

La tesis está dividida de la siguiente manera. En el capítulo I se introducen los fundamentos de las formas alotrópicas del carbono, con una descripción de las propiedades físicas de los nanotubos de carbono. Además, se indican los principales métodos para la producción de los nanotubos y una revisión del avance en la producción de nanoalambres mediante estos métodos. En el capítulo II se describen los métodos usados en el proceso experimental. En los capítulos III, IV y V se presentan los resultados y la discusión de los experimentos realizados. Finalmente, en el capítulo VI se discuten las principales aportaciones

de este trabajo y se proporcionan nuevas líneas de investigación en las áreas de las nanociencias y nanotecnologías del carbono.

### Referencias

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley,  $C_{60}$ -Buckminsterfullerene, *Nature* 318 (1985) 162.
2. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego (1996).
3. J. Casabó-Gispert, *Estructura atómica y enlace químico*, Reverté, S.A. España (1999).
4. N. Grobert, Novel Carbon Nanostructures (Tesis Doctoral), Universidad de Sussex (2000).
5. P.J.F. Harris, Carbon Nanotubos and Related Structures, New Materials for Twenty-first Century, Cambridge University Press, Gran Bretaña, 2001.
6. R.B. Fuller, in W. Marlin (ed.) Garland Publishers, Inc, New York (1984). Enciclopedia Encarta Microsoft 99. 1983-1999 Microsoft Corporation.
7. E. Osawa, Kagaku (Kyoto) 25 (1970) 854. (Publicado en Japonés).
8. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulus and D.R. Huffman, Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon, *Nature* 347 (1990) 354.
9. R. Hatakeyama, T. Hirata, H. Ishida, and N. Sato, Experimental evidence for high-yield  $C_{74}$  production in an arc periphery plasma, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 888.
10. J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Kittel, R.E. Smalley, Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (1985) 7779.
11. J.P. Taylor, A.K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , *Journal of the Chemical Society, Chemical communications* 20 (1990) 1423.
12. F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R.L. Whetten, R.D. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, and R.L. Whetten, The higher fullerenes: isolation

- and characterization of  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ , and  $C_{700}$ , and Oxide of  $D_{5h}$ - $C_{70}$ , *Science* 252 (1991) 548.
13. K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Kemoto, M. Kainosho, and Y. Achiba, NMR characterization of isomers of  $C_{78}$ ,  $C_{82}$  and  $C_{84}$  fullerenes, *Nature* 357 (1992) 142.
  14. H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, A. Izuoka, T. Sugawara, H. Ito and T. Sukarai, Extraction and mass spectroscopic characterization of giant fullerenes up to  $C_{500}$ , *Rapid Communications in mass spectrometry* 6, 7 (1992) 413.
  15. T.J.S. Dennis, T. Kai, T. Tomiyama, and Shinohara, Isolation and characterization of the two major isomers of [84] fullerene (C-84) *Chemical Communications* 5 (1998) 619.
  16. T. Guo, M.D. Diener, Y. Chai, J.M. Alford, R.E. Haufler, s.M. Mc Clure, T.R. Ohno, J.H. Waever, G.E. Scuseria, and R.E. Smalley, Uranium stabilization of  $C_{28}$ : A tetravalent fullerene, *Science* 257 (1992) 1661.
  17. T. Weiske, D.K. Bohme, J. Hrusak, W. Krätschmer, and Schwarz, Endohedral cluster compounds: inclusion of helium within  $C_{60}$  and  $C_{70}$  through collision experiments, *Angewandte Chemie international Edition* 30 (1991) 884.
  18. D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. Devries and C.S. Atoms in Carbon Cages: the Structure and Properties of Endohedral Fullerenes Yannoni, *Nature* 366 (1993) 123.
  19. H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato, and Y. Saito, Encapsulation of Scandium Trimer in Fullerenes, *Nature* 357 (1992) 52.
  20. S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M.R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M.M. Olmstead, K. Maitra, A.J. Fisher, A.L. Balch, H.C. Dorn, T. Glass, Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity, *Nature* 401 (1999) 55.
  21. R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H.

- Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh and F.A. Thiel, Conducting Films of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  by Alkali-metal Doping, *Nature* 350 (1991) 320.
22. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56.
  23. T.W. Ebbesen y P.M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature* 358 (1992) 220.
  24. Página electrónica:  
<http://physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/imaging.html>.
  25. T.W. Ebbesen, Carbon nanotubes, *Annual Review of Physical Chemistry* 24 (1994) 235.
  26. H. Terrones and M. Terrones, Fullerenos y nanotubos de carbón: nuevos materiales para el siglo XII. *Tip Revista Especializada en ciencias Químico-Biológicas* 1, 2 (1998) 87.
  27. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, Physics of carbon nanotubes, *Carbon* 33 (1995) 883.
  28. R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Symmetry properties of chiral carbon nanotubes, *Physical Review B* 47 (1993) 5485.
  29. R.A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Electronic and lattice properties of carbon nanotubes, *Journal of the Physical Society of Japan* 63 (1994) 2252. R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus.
  30. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters* 60 (1992) 2204.
  31. H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J-C. Charlier, and P.M. Ajayan, New metallic allotropes of planar and tubular carbon, *Physical Review Letters* 84 (2000) 1716.
  32. J.P. Lu, Elastic Properties of carbon nanotubes and nanoropes, *Physical Review Letters* 79 (1997) 1297.
  33. E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, Elastic properties of C and  $B_xC_yN_z$  composite nanotubes, *Physical Review Letters* 80 (1998) 4502.

34. M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen and J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* 381 (1996) 678.
35. E.W. Wong, P.E. Sheehan, and C.M. Lieber, Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science* 277 (1997) 1971.
36. Z.C. Tu and Z.C. Ou-Yang, Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective Young's moduli dependent on layer number, *Physica Review B* 65 (2002) 233407.
37. J.N. Coleman, W.J. Blau, A.B. Dalton, E. Muñoz, S. Collins, B.G. Kim, J. Razal, M. Selvidge, G. Vieiro and R.H. Baughman, Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 1682.
38. S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti and J. Bernholc, Structural flexibility of carbon nanotubes, *Journal of Chemical Physics* 104 (1996) 2089.
39. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fisher. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature* 388 (1997) 756.
40. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomaneck, J.E. Fisher, and R.E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science* 273 (1996) 483.
41. W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, P.J.F. Harris, H.W. Kroto, and D.R.W. Walton. Condensed-phase nanotubes, *Nature*, 377 (1995) 687.
42. D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, A. Loiseau, Carbon nanotubes: The solar approach, *Carbon* 36 (1998) 685.
43. T. Guillard, S. Cetout, L. Alvarez, J.L. Sauvajol, E. Anglaret, P. Bernier, G. Flamant, D. Laplaze, *European Physical Journal-Applied Physics* 5 (1999) 251.

44. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H.W. Kroto, The production structure of pyrolytic carbon nanotubes, *Journal Physics Chemical Solids* 54 (1993) 1841.
45. H. Terrones and M. Terrones. Fullerenos y nanotubos de carbón: nuevos materiales para el siglo XXI, *Tip Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas* 1(2) (1998) 87.
46. R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B.C. Chan, R. Malhotra, and S. Subramoney. Single-crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles, *Science* 259 (1993) 346.
47. M. Tomita, Y. Saito, and T. Hayashi. LaC<sub>2</sub> encapsulated in graphite nanoparticle, *Japan Journal Applied Physics* 32 (1993) L280.
48. S. Subramoney, V. Kavelaar, R.S. Ruoff, D.C. Lorents, R. Malhotra, and A.J. Kazmer, in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials 94-24, edited by K.M. Kadish and R.S. Ruoff, *The Electrochemical Society, Penning, NJ*, (1994) 1498.
49. S. Seraphin, in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials 94-24, edited by K.M. Kadish and R.S. Ruoff, *The Electrochemical Society, Penning, NJ*, (1994) 1433.
50. S. Subramoney, R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Ethan, R. Malhotra, R.M.J. Dyer, and K. Parvin. Magnetic separation of GdC<sub>2</sub> encapsulated in carbon nanoparticles, *Carbon* 32 (1994) 507.
51. Y. Yosida. Synthesis of CeC<sub>2</sub> crystals encapsulated within gigantic super fullerenes, *Applied Physics Letters* 62 (1993) 3447.
52. D. Zhou and S. Seraphin. Production of silicon carbide whiskers from carbon nanoclusters, *Chemical Physics Letters*, 222 (1994) 233.
53. Y. Saito and T. Yoshikawa. Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel, *Journal of Crystal Growth* 134 (1993) 154.
54. P.M. Ajayan, C. Colliex, J.M. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, M. Tencé, and O. Stéphan. Growth of manganese filled carbon nanofibers in the vapor phase, *Physics Review Letters* 72 (1994) 1722.

55. A.A. Setlur, J.M. Lauerhass, J.Y. Dai, and R.P.H. Chang. A method for synthesizing large quantities of carbon nanotubes and encapsulated copper nanowires, *Applied Physics Letters* 69 (1996) 345.
56. J.Y. Dai, J.M. Lauerhaas, A.A. Setlur, R.P.H. Chang. Synthesis of carbon-encapsulated nanowires using polycyclic aromatic hydrocarbon precursors, *Chemical Physics Letters* 258 (1996) 547.
57. A.A Setlur, J.Y. Dai, J.M. Lauerhaas, and R.P.H Chang. Formation of filled carbon nanotubes and nanoparticles using polycyclic aromatic hydrocarbon molecules, *Carbon* 36 (1998) 721.
58. Z.L. Zhang, B. Li, Z.N. Shi, Z.Q. Xue, and L-M. Peng. Filling of single-walled carbon nanotubes with silver, *Journal of Materials Research* 15 (2000) 2658.
59. A. Loiseau and F. Willaime. Filled and mixed nanotubes: from TEM studies to the growth mechanism within a phase-diagram approach, *Applied Surface Science*, 164, (2000) 227.
60. A. Loiseau and H. Pascard. Synthesis of long carbon nanotubes filled with Se, S, Sb and Ge by the arc method, *Chemical Physics Letters* 256 (1996) 246.
61. N. Demoncy, O. Stéphan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, and H. Pascard. Filling carbon nanotubes with metals by the arc-discharge method: the key role of sulfur, *The European Physical Journal B* 4 (1998) 147.
62. F.X. Zha, R. Czerw, D.L. Carroll, Ph. Kohler-Redlich, B.Q. Wej, A. Loiseau, and S. Roth. Scanning tunneling microscopy of chromium-filled carbon nanotubes: Tip effects and related topographic features, *Physical Review B* 61 (2000) 4884.
63. W. Han, P. Redlich, F. Ernst and M. Rühle. Synthesis of GaN-carbon composite nanotubes and GaN nanorods by arc discharge in nitrogen atmosphere, *Applied Physics Letters* 76 (2000) 652.
64. J. Jiao and S. Seraphin. Carbon encapsulated nanoparticles of Ni, Co, Cu, and Ti, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 2442.

65. J. Jiao and S. Seraphin. Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods, *Journal of Physics and Chemical of Solids* 61 (2000) 1055.
66. B. Guerret-Piécour, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pasard. Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes. *Nature* 372 (1994) 761.
67. S. Liu and J. Zhu. Carbon nanotubes filled with long continuous cobalt nanowire. *Applied Physics A* 70 (2000) 673.
68. T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D Tomanek, D.T Colbert, and R.E. Smalley. Self-assembly of tubular fullerenes, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 10694.
69. M. Terrones, Production and characterization of novel fullerene related materials: nanotubes, nanofibres and giant fullerenes (Tesis Doctoral). Universidad de Sussex (1997).
70. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science* 273 (1996) 483.
71. Qin Lu-Chang and S. Iijima. Structure and formation of raft-like bundles of single-walled helical carbon nanotubes produced by laser evaporation, *Chemical Physics Letters* 269 (1997) 65.
72. R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, and Y. Achiba. Time period for the growth of single-wall carbon nanotubes in the laser ablation process: evidence from gas dynamic studies and time resolved imaging. *Chemical Physics Letters* 332 (2000) 467.
73. M. Zhang, M. Yudasaka, and S. Iijima. Single-wall carbon nanotubes: a high yield of tubes through laser ablation of crude-tube target, *Chemical Physics Letters*, 336 (2001) 196.
74. E. Muñoz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. De la Fuente, A. Righi, E. Anglaret, and J.L. Sauvajo. The influence of the target composition in the structural characteristics of single-walled carbon

- nanotubes produced by laser ablation, *Elsevier. Synthetic Metals* 121 (2001) 1193.
75. G. Gao, T. Cagin, and W.A. Goddard III, Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single walled carbon nanotubes (SWNT), Fifth Foresight Conference on Nanotechnology, Palo Alto, Nov. 7, (1997).
  76. A.M. Morales, C.M. and Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279 (1998) 208.
  77. N. Wang, Y.H. Tang, Y.F. Zhang, D.P Yu, C.S. Lee, I. Bello, and S.T. Lee. Transmission electron microscopy evidence of the defect structure in Si nanowire synthesized by laser ablation, *Chemical Physics Letters* 283 (1998) 368.
  78. D.P. Yu, Q.L. Hang, Y. Ding, H.Z. Zhang, Z.G. Bai, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, and S.Q. Feng. Amorphous silica nanowires: Intensive blue light emitters, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 3076.
  79. Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex, and S. Iijima, Coaxial nanocable: Silicon carbide and silicon oxide sheathed with boron nitride and carbon, *Science* 281 (1998) 973.
  80. D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, A. Loiseau, Carbon nanotubes : The solar approach, *Carbon* 36 (1998) 685.
  81. L. Alvarez, T. Guillard, J.L. Sauvajol, G. Flamant and D. Laplaze, Solar production of single-wall carbon nanotubes : growth mechanisms studied by electron microscopy and raman spectroscopy, *Applied Physics A* 70 (2000) 169.
  82. L. Alvarez, T. Guillard, J.L. Sauvajol, G. Flamant and D. Laplaze, Growth mechanisms and diameter evolution of single wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 342 (2001) 7.
  83. M. Terrones, W.K. Hsu, A. Schilder, H. Terrones, N. Grobert, J.P. Hare, Y.Q. Zhu, M. Schwoerer, K. Prassides, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Novel nanotubes and encapsulated nanowires, *Applied Physics A* 66 (1998) 307.

84. W.K. Hsu, H. Terrones, M. Terrones, N. Grobert, A.I. Kirkland, J.P. Hare, K. Prassides, P.D. Townsend, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Electrochemical formation of novel nanowires and their dynamic effects, *Chemical Physics Letters* 284 (1998) 177.
85. W.K. Hsu, J. Li, H. Terrones, M. Terrones, N. Grobert, Y.Q. Zhu, S. Trasobares, J.P. Hare, C.J. Pickett, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Electrochemical production of low-melting metal nanowires, *Chemical Physics Letters* 301 (1999) 159.
86. M. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, W.B. Hu, H. Terrones, J.P. Hare, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Advances in the creation of filled nanotubes and novel nanowires, *Materials Research Society Bulletin*, August (1999) 43.
87. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, and A. Sarkar. Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers, *Carbon* 33 (1995) 873.
88. S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, and J.B. Nagy. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes, *Science* 265 (1994) 635.
89. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Controlled production of aligned-nanotube bundles, *Nature* 388 (1997) 52.
90. M. Terrones, W.K. Hsu, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton, in *Fullerenes and Related Structure: Topics in Current Chemistry*, vol. 199, edited by A. Hirsch (Springer-Verlag, Berlin, 1999) 189.
91. S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter, *Nature* 363 (1993) 603.
92. H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, and M.S. Dresselhaus. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hidrocarbons, *Applied Physics Letters* 72 (1998) 3282.

93. K. Bladh, L.K.L. Falk, and F. Rohmund. On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase, *Applied Physics A*. 70 (2000) 317.
94. M. Terrones, N. Grobert, J.P. Zhang, H. Terrones, J. Olivares, W.K. Hsu, J.P. Hare, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Preparation of aligned carbon nanotubes catalysed by laser-etched cobalt thin films, *Chemical Physics Letters* 285 (1998) 299.
95. N. Grobert, M. Terrones, S. Trasobares, K. Kordatos, H. Terrones J. Olivares J.P. Zhang, Ph. Redlich, W.K. Hsu, C.L. Reeves, D.J. Wallis, Y.Q. Zhu, J.P. Hares, A.J. Pidduck, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. A novel route to aligned nanotubes and nanofibres using laser-patterned catalytic substrates, *Applied Physics Letters A* 70 (2000) 175.
96. N. Grobert, M. Terrones, A.J. Osborne, H. Terrones, W.K. Hsu, S. Trasobares, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Thermolysis of C<sub>60</sub> thin films yields Ni-filled tapered nanotubes, *Applied Physics A*, 67 (1998) 595.
97. C.N.R. Rao, A. Govindaraj. R. Sen, and B.C. Satishkumar. Synthesis of multi-walled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors, *Materials Research Innovations* 2 (1998) 128.
98. R. Service. Superstrong nanotubes show they are smart, too. *Science* 281 (1998) 940.
99. J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science* 287 (2000) 622.
100. P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes, *Science* 287 (2000) 1801.
101. N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, M. Terrones, H. Terrones, Ph. Redlich, M. Ruhle, R. Escudero, F. Morales, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare. Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires, *Applied Physics Letters* 75 (1999) 3363.

102. S.Y. Chou, Patterned magnetic nanostructures and quantized magnetic disks, *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers* 85 (1997) 652.
103. A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, and Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* 386 (1997) 377.
104. S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Castell, and H. Dai. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties, *Science* 283 (1999) 512.
105. W.A. De Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte. A carbon nanotube field-emission electron source, *Science* 270 (1995) 1179.
106. J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker. Room-temperature transistor based on single carbon nanotube, *Nature* 393 (1998) 49.
107. C.Ch. Li, L. Dai, S. Huang, A.W.H. Mau, and Z.L. Wang. Structure and growth of aligned carbon nanotube films by pyrolysis, *Chemical Physics Letters*, 316 (2000) 349.
108. H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons, *Chemical Physics Letters* 289 (1998) 602.
109. M. Terrones, Ph. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W-K Hsu, H. Terrones, Y-Q. Zhu, J. P. Hare, C.L. Reeves, A.K. Cheetham, M. Rühle, H.W. Kroto, and David R.M. Walton. Carbon nitride nanocomposites: formation of aligned  $C_xN_y$  nanofibers, *Advanced Materials* 11 (1999) 655.
110. M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J.P. Zhang, and A.K. Cheetham. Efficient route to large arrays of  $CN_x$  nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures, *Applied Physics Letters* 75 (1999) 3932.
111. M. Nath, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, C.P. Vinod, and C.N.R. Rao. Production of bundles of aligned carbon and carbon-nitrogen nanotubes

- by the pyrolysis of precursors on silica-supported iron and cobalt catalysts, *Chemical Physics Letters* 322 (2000) 333.
112. W.Q. Han, Ph. Kohler-Redlich, Ch. Scheu, F. Ernst, M. Rühle, N. Grobert, M. Terrones, W.H. Kroto, and D.R.M. Walton. Carbon nanotubes as nanoreactors for boriding iron nanowires, *Advanced Materials* 12 (2000) 1356.
  113. R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E.C. Dickey, and J. Chen. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization, *Chemical Physics Letters* 303 (1999) 467.
  114. W.Q. Han, Ph. Kohler-Redlich, T. Seeger, F. Ernst, M. Rühle, N. Grobert, W.K. Hsu, B.H. Chang, Y.Q. Zhu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, and H. Terrones. Aligned  $CN_x$  nanotubes by pyrolysis of ferrocene/ $C_{60}$  under  $NH_3$  atmosphere, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 1807.
  115. R. Sen, A. Govindaraj, and C.R.N Rao. Carbon nanotubes by the metallocene route, *Chemical Physics Letters* 267 (1997) 276.
  116. R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, Y.A. Kim, T. Hayashi, and M. Endo. Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 3385.
  117. M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton. Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, *Chemical physics Letters* 338 (2001) 101.
  118. N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Rühle, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, and J.L. Hutchison. Alloy nanowires: Invar inside carbon nanotubes, *Chemical Communications* (2001) 471.
  119. J.E. Huheey, E.A. Keiter, y R.L. Keiter, *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, Oxford University Press (1997).

120. B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, and C.N.R. Rao. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures, *Chemical Physics Letter* 293 (1998) 47.
121. B.C. Satishkumar, P.J. Thomas, A. Govindaraj, and C.N.R. Rao. Y-junction carbon nanotubes, *Applied Physics Letter* 77 (2000) 2530.
122. M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, and M. Rühle. Novel nanoscale gas containers: encapsulation of  $N_2$  in  $C_{n,x}$  nanotubes, *Chemical Communications* (2000) 2335.
123. M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H.W. Kroto, D.R.W. Walton. Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, *Chemical Physics Letters* 338 (2001) 101.
124. N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Rühle, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, and J.L. Hutchison. Alloy nanowires: Invar inside carbon nanotubes, *Chemical Communications* (2001) 471.
125. Ch. Singh, M.S.P. Shaffer, and A.L. Windle. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method, *Carbon* 41 (2003) 359.
126. M. Terrones, Science and technology of the century: synthesis, properties and applications of carbon nanotubes, *Annual Reviews of Materials Research* (2003) 419.
127. R.T.K. Baker and P.S. Harris. Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker, New York (1978) 3.
128. R.T.K. Baker M.A. Braber, P.S. Harris, *Journal of Catalysis* 26 (1972) 51.
129. R.T.K. Baker, JJ Jr Chludzinski, *Journal of Catalysis* 64 (1980) 464; R.T.K. Baker, R.J. Waite, *Journal of Catalysis* 37 (1975) 101.
130. T. Baird, J.R. Fryer, *Carbon* 12 (1974) 591.
131. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *Journal of Crystal Growth*. 32 (1976) 335.
132. R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, and R.J. Waite, *Journal of Catalysis* 30 (1973) 86.

133. G. Tibbets. Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes, *Applied Physics Letters* 42 (1983) 666.
134. M. Audier, M. Coulon, A. Oberlin, *Carbon* 18 (1980) 73.
135. Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Ronaldi, D. Wang, and H. Dai. Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes, *Journal Physics Chemistry B* 105 (2001) 11424.
136. C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C.M. Lieber, Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes, *Journal Physics Chemistry B* 106 (2002) 2429.
137. R.T.K. Baker and P.S. Harris, The formation of filaments carbon, *Chemical Physics Carbon* 14 (1978) 83.
138. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez and R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* 363 (1993) 903.
139. M. Su, B. Zheng, J. Liu. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity, *Chemical Physics Letters* 322 (2000) 321.
140. J.F. Colomer, J.M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, J.B. Nagy, Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CVD method, *Chemical Physics Letters* 345 (2001) 11.
141. J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber, Growth of Nanotubes as Probe Microscopy Tips, *Nature* 398 (1999) 761.
142. P.M. Ajayan, Ph. Redlich, and M. Rühle, *Journal Materials Research* 12 (1997) 244.
143. M. Endo and H.W. Kroto, Formation of carbon nanofibers, *Journal Physics Chemistry* 96 (1992) 6941.
144. S. Iijima, P.M. Ajayan and T. Ichihashi, Growth model for carbon nanotubes, *Physics Review Letters* 69 (1992) 3100.
145. P.M. Ajayan and T.W. Ebbesen, Nanometre-size tubes of carbon, *Reports Progress in Physics* 60 (1997) 1025.
146. T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H. Hiura, and K. Tanigaki, Purification of nanotubes. *Nature* 367 (1994) 495.

147. G.S. Duesberg, J. Muster, H.J. Byrne, S. Roth, and M. Burghard, *Applied Physics A* 69 (1999) 269.
148. M. Holzinger, A. Hirsch, P. Bernier, G. S. Duesberg and M. Burghard, A new purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs). *Applied Physics A* 70 (2000) 599.
149. B. Zheng, Y. Li, and J. Liu, CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst. *Applied Physics A* 74 (2002) 345.

MOD 21221  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo II

## Síntesis de Nanoestructuras de Carbono Utilizando Métodos Pirolíticos

### Índice

---

II.1 Pirólisis de soluciones atomizadas	49
III.1.1 Generador ultrasónico de aerosol	49
III.1.2 Atomizador por compresión de gases	52
II.2 Pirólisis de compuestos organometálicos a presiones reducidas	54

---

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

48

En este capítulo se describirán tres técnicas utilizadas en la generación de nanotubos alineados y parcialmente llenos de materiales ferromagnéticos. Estas técnicas se basan en el método convencional de pirólisis (ver sección I.2.2.5).

Los dos primeros métodos utilizan un aerosol, generado por dos vías diferentes. En la tercera parte se emplea el método de pirólisis de metalocenos en polvo a presiones reducidas.

## II. 1 Pirólisis de Soluciones Atomizadas

### II.1.1 Generador Ultrasónico de Aerosol

El dispositivo utilizado para realizar los experimentos de pirólisis de soluciones atomizadas mediante un generador ultrasónico de aerosol se representa en la figura II.1. Las especies químicas y los parámetros involucrados son descritos a continuación.

- ◇ Metalocenos: ferroceno,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , niqueloceno,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , y cobaltoceno,  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .
- ◇ Solvente: bencilamina ( $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$ ).
- ◇ Concentración del polvo en la solución: 2.5% por peso.
- ◇ Flujo de gas (argón): 1 lit/min.
- ◇ Temperatura del horno: 850°C
- ◇ Tiempo de operación del generador de aerosol: 15 min.
- ◇ Dimensiones de los hornos (dos): 30 cm de largo cada uno.
- ◇ Dimensión del tubo de cuarzo, longitud: 80 cm de largo, diámetro interior: 2 cm y espesor del tubo 0.15 cm.

El método de síntesis consistió en elaborar una solución de bencilamina con el metalloceno correspondiente a una concentración de 2.5% por peso, se mezcla el solvente con el precursor organometálico en un baño ultrasónico durante 10-15 minutos. La solución fue transferida al depósito del generador del aerosol ultrasónico. La solución se hizo pasar a través de un tubo de cuarzo colocado en el interior de los hornos (Fig. II.1). El generador ultrasónico fue operado por 15 minutos y la temperatura fue también mantenida por este tiempo. Terminado este período, el generador ultrasónico fue apagado y el flujo de argón fue reducido, entre 0.3 y 0.5 lit/min, para evitar la oxidación de producto durante el proceso de enfriado. El producto, un polvo negro, fue recuperado de las paredes del tubo de cuarzo.

Cabe mencionar que para cada solución deben encontrarse los parámetros óptimos en el generador para producir el aerosol. Estos parámetros dependen del equipo, de la solución y de la cantidad de solución depositada en el generador.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

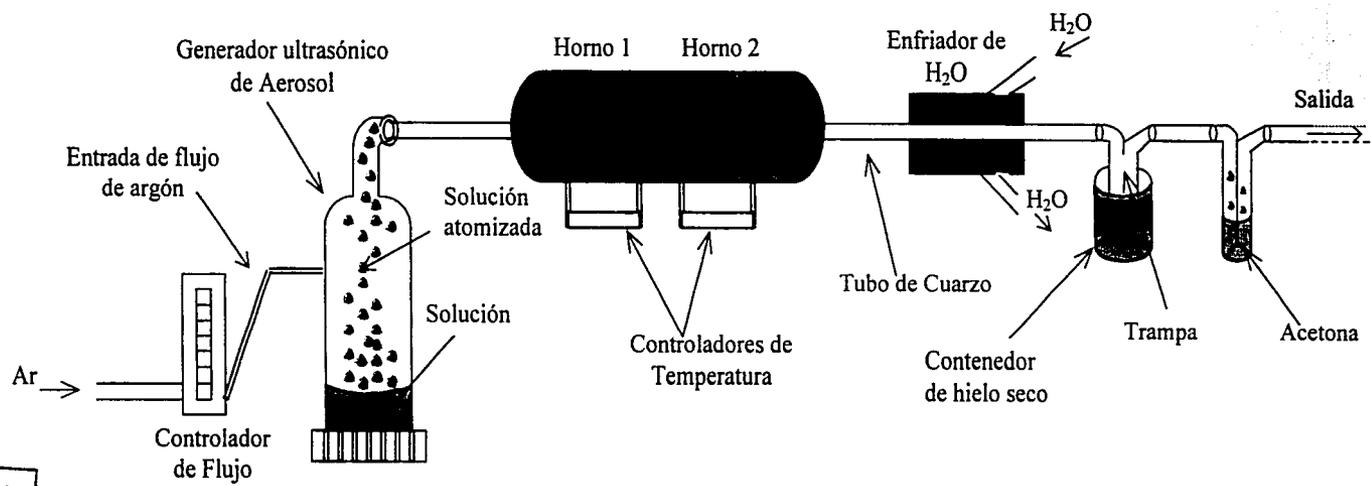


Fig II.1. Esquema del montaje para realizar la síntesis por pirólisis de soluciones organometálicas atomizadas, utilizando un generador ultrasónico

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## II.1.2 Atomización por Compresión de Gases

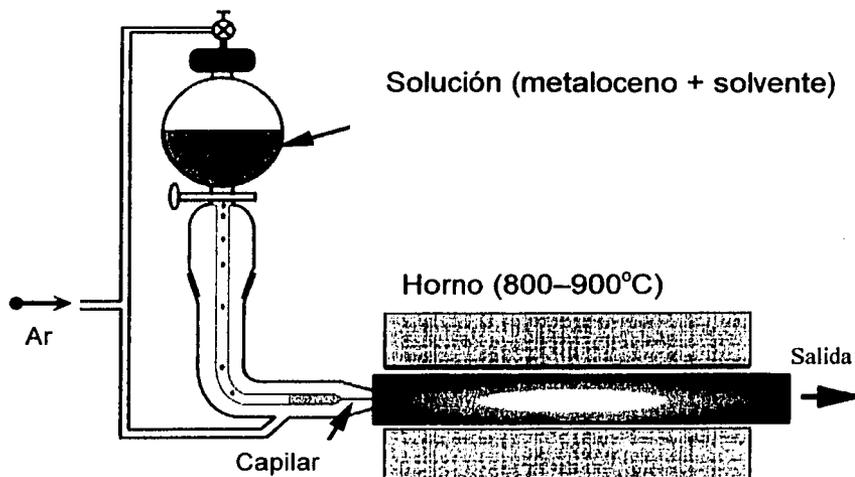
Las soluciones utilizadas en el método de atomización por compresión de gases consistieron de metalocenos (al 2.5%, 5% y 10% por peso) disueltos en el solvente orgánico con agitación ultrasónica (15 min). La solución fue transferida a un contenedor superior del dispositivo (ver Fig. II.2). Este último consiste de un cono de pirex con diámetro interior de 0.45 mm y exterior de 0.5 mm, conectado a un recipiente. Una boquilla fabricada con un tubo capilar (diámetro de 0.5 mm) es conectada al cono de pirex. Este es fijado a un tubo de cuarzo dentro de un horno. El flujo de argón conducido alrededor de la boquilla ejerce presión sobre la solución líquida regulando la velocidad del fluido. Los parámetros involucrados en este proceso son los siguientes:

- ◇ Metalocenos: ferroceno,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , niqueloceno,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , y cobaltoceno,  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .
- ◇ Solventes: bencilamina ( $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$ ), tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) y xileno ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ).
- ◇ Flujo de gas (argón): de 0.5 a 2.0 lit/min.
- ◇ Temperatura del horno: de 850 a 900°C.
- ◇ Dimensión del horno: 30 cm de longitud.
- ◇ Dimensión del tubo de cuarzo, longitud: 80 cm de largo, diámetro interior: 2 cm; espesor del tubo 0.15 cm.

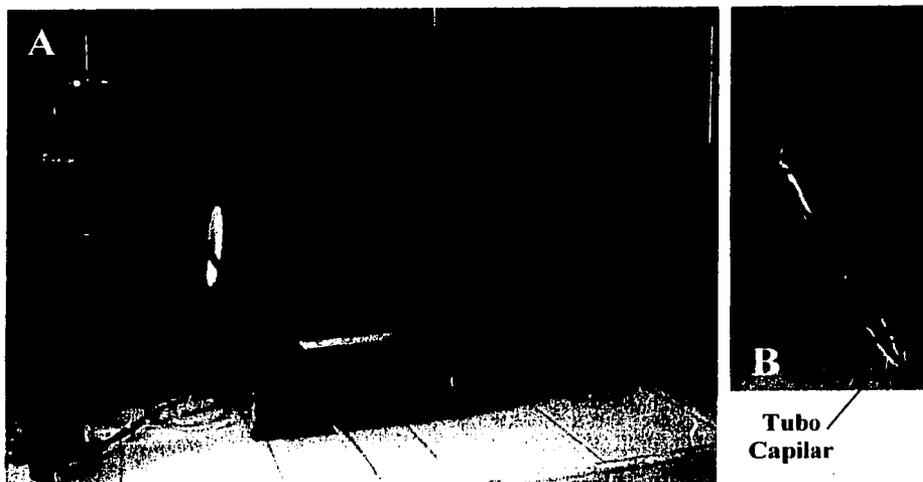
La figura II.3a es una fotografía que muestra el montaje de un experimento típico con una solución de ferroceno en bencilamina. El color anaranjado de la solución es debido al ferroceno. La figura II.3b muestra una amplificación del tubo capilar, el cual contiene la solución que será atomizada. A diferencia del método anterior en éste únicamente se utilizó un horno.

El proceso de síntesis fue el siguiente: El tubo de cuarzo es colocado dentro de un horno operado en el intervalo de 850 a 900°C. El aerosol, resultado de la solución (metalocenos en bencilamia, tolueno o xileno), es atomizado y emanado por el atomizador o sprayer. El aerosol fue distribuido de manera continua y conducido por el gas de argón a la zona de reacción pirolítica. Después de los 15 minutos, el proceso fue detenido y el flujo de argón fue reducido a un valor entre 0.20 y 0.50 lit/min con el propósito de evitar la oxidación del producto

durante el proceso de enfriamiento del horno. El producto fue recolectado como un polvo de color negro.



**Fig II.2.** Esquema del montaje para realizar la síntesis pirólsis de aerosoles.



**Fig. II.3.** A) Montaje para realizar la síntesis por pirólsis de aerosoles. B) amplificación del tubo capilar.

## II.2 Pirólisis de Compuestos Organometálicos a Presiones Reducidas

Los experimentos de pirólisis realizados a presiones reducidas con polvo de ferroceno,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , niqueloceno,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , y cobaltoceno,  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , así como mezclas entre éstos o con otras sustancias, como la melamina, se realizaron con el dispositivo representado en la figura II.4, con los siguientes parámetros:

- ◇ Temperatura de los hornos: de 700 a 1000°C.
- ◇ Presión: desde menores a 100 Torr hasta 760 Torr.
- ◇ Tiempo de pirólisis 15 min.
- ◇ Dimensión de los hornos; horno uno: 15 cm y horno dos: 30 cm de largo.
- ◇ Dimensión del tubo de cuarzo; longitud: 80 cm de largo, diámetro interior: 1.5 cm.

La Figura II.4 muestra el esquema del dispositivo utilizado en los experimentos de pirólisis a presiones reducidas. El precursor (de 60 a 150 mgr) fue colocado en uno de los extremos del tubo de cuarzo y este fue introducido en los hornos, equipados con controladores independientes de temperatura. El flujo de argón, entre 0.05 y 0.1 lit/min, conducido a través del tubo en forma continua a la presión y la temperatura deseadas. El tubo conteniendo el polvo es deslizado hacia el interior del horno pequeño y el proceso pirolítico es mantenido por 15 minutos y transcurrido este tiempo, el flujo de argón permanece activado hasta que los hornos se enfrían. Posteriormente, el producto, un polvo negro, es obtenido en el segundo horno.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

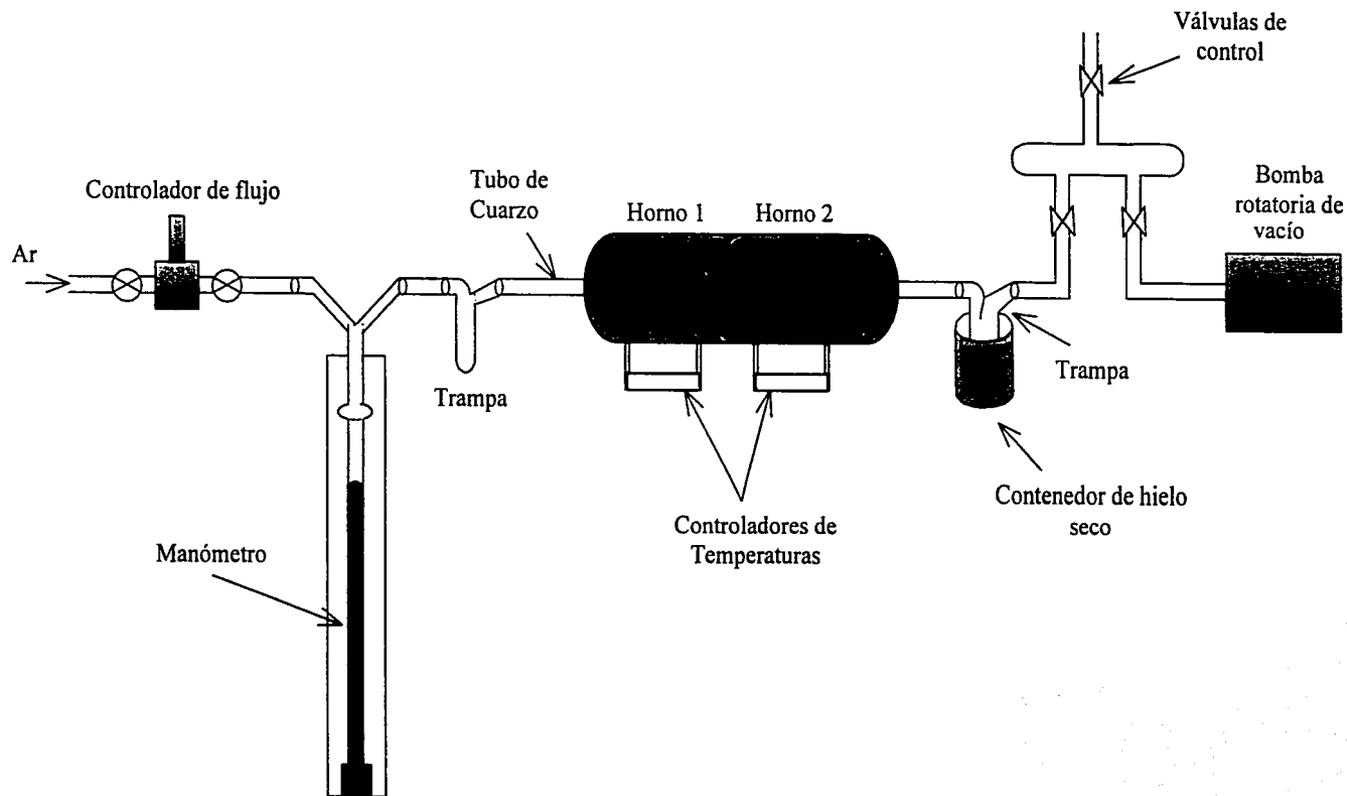


Fig. II.4. Esquema del montaje para realizar la síntesis por pirólisis a presión reducida.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo III

## Producción Controlada de Nanotubos de Carbono Parcialmente Llenos de Materiales Ferromagnéticos por Pirólisis de Soluciones Atomizadas

### Índice

---

III.1 Método: Generador ultrasónico de aerosol	59
III.1.1 Pirólisis de soluciones de ferroceno en bencilamina	59
III.1.2 Pirólisis de soluciones de niqueloceno en bencilamina	64
III.1.3 Pirólisis de soluciones de cobaltoceno en bencilamina	67
III.1.4 Pirólisis de soluciones de ferroceno y niqueloceno en bencilamina	69
III.1.5 Gráficas comparativas de los resultados obtenidos	70
III.2 Método: Atomizador por compresión de gases	71
III.2.1 Características de los productos al variar parámetros: temperatura y flujo de argón	72
III.2.1.1 Influencia de la temperatura	72
III.2.1.2 Influencia del flujo de argón	75
III.2.2 Variación de solventes en las soluciones de metalocenos y sus concentración	80

III.2.2.1 Volumen constante de bencilamina	80
III.2.2.2 Volumen constante de tolueno	104
III.2.2.3 Volumen constante de xileno	118
III.2.2.4 Volumen constante de bencilamina y tolueno	122
III.2.3 Gráficas comparativas de los resultados obtenidos	125
III.2.4 Ensamble de nanotubos alineados	130
III.3 Discusión y conclusiones	133
III.3.1 Mecanismos de crecimiento por pirólisis de soluciones atomizadas	136
Referencias	145

---

El uso de soluciones de organometálicos (*e.g.*  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) como precursores de nanoalambres ferromagnéticos encapsulados en nanotubos mediante un método convencional ha generado nanotubos alineados de carbono [1-2].

Cabe mencionar que en este trabajo de tesis, decidimos usar el término nanotubos para filamentos de carbono con las paredes tubulares de grafeno paralelas al eje del filamento y el término de nanofibras para cuando las capas de grafeno están dispuestas a otros ángulos o para describir filamentos de carbono amorfo. Los nanotubos y las nanofibras de carbono pueden tener diámetros de 0.4 a 500 nm con longitudes desde varias micras hasta milímetros.

El método de pirolisis por aerosoles es una técnica utilizada recientemente en la síntesis de partículas [3-5]. Terrones y Kamalakaran *et al.* [6-7] reportaron el primer trabajo experimental utilizando pirólisis de benceno y bencilamina por "spray". Esta técnica ha permitido sintetizar nanotubos gruesos (~ 80 nm) y alineados de carbono [6].

Algunos trabajos recientes reportan el uso de este método en mezclas con soluciones de hidrocarburos [8-9]. Por ejemplo, el invar [9] es una aleación de hierro y níquel ( $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ ) cuyo coeficiente de expansión térmica es menor a  $1.3 \times 10^{-6}\text{°C}^{-1}$ , sobre un rango de temperatura entre 20 y 100°C (por ello el nombre de INVAR-iable, invariante), con una conductividad térmica de  $10.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  aproximadamente y densidad de  $8.1 \text{ kg.m}^{-3}$ . El invar es empleado hoy en día en numerosas aplicaciones tales como en planchas eléctricas, en la oficina, en terminales de computadoras, pantallas de TV y continuamente es encontrado en avanzados componentes electrónicos, como filtros en redes de teléfonos celulares.

La sección III.1 presenta los resultados obtenidos con el método de atomización mediante el generador de aerosoles y la sección III.2 por compresión de gases. Esta última sección muestra las diferencias de los productos como función de algunas variables experimentales: temperatura en los hornos, flujo de argón, compuesto organometálico y concentración del metaloceno en el solvente, así como la naturaleza del solvente.

La necesidad de obtener nanotubos alineados, con materiales ferromagnéticos en su interior, sobre substratos [10-11] ha surgido por el interés

de estudiar sus propiedades magnéticas y determinar así las posibles aplicaciones, como por ejemplo en el almacenamiento magnético de alta densidad de información. La sección III.1.2.3 presenta imágenes obtenidas de la síntesis de nanotubos alineados sobre sustratos de silicio/cuarzo.

### III.1 Método: Generador Ultrasónico de Aerosol

Esta sección presenta los resultados obtenidos por el método de pirólisis de aerosoles, proveniente de soluciones de metalocenos (ferroceno, niqueloceno, cobaltoceno y mezclas) en bencilamina a una concentración de 2.5% por peso. La sección II.1 describe el dispositivo utilizado (Fig. II.1), así como el proceso experimental. Los parámetros involucrados son:

- Temperatura: 850°C
- Flujo de gas: 1 lit/min.
- Tiempo de operación del generador ultrasónico: 15 min.

La tabla III.1 da una relación entre las muestras elaboradas y las figuras a las que corresponden.

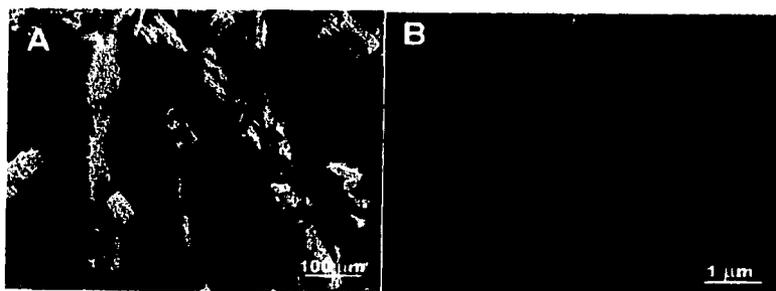
Tabla III.1. Muestras elaboradas por el método de pirólisis de aerosoles de **organometálicos** en bencilamina

Muestra	Precursor organometálico	Figuras
G1	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	III.1-6
G2	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	III.7-8
G3	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	III.9-10
G4	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 1:1 (por peso)	III.11-12

### III.1.1 Pirólisis de Soluciones de Ferroceno en Bencilamina

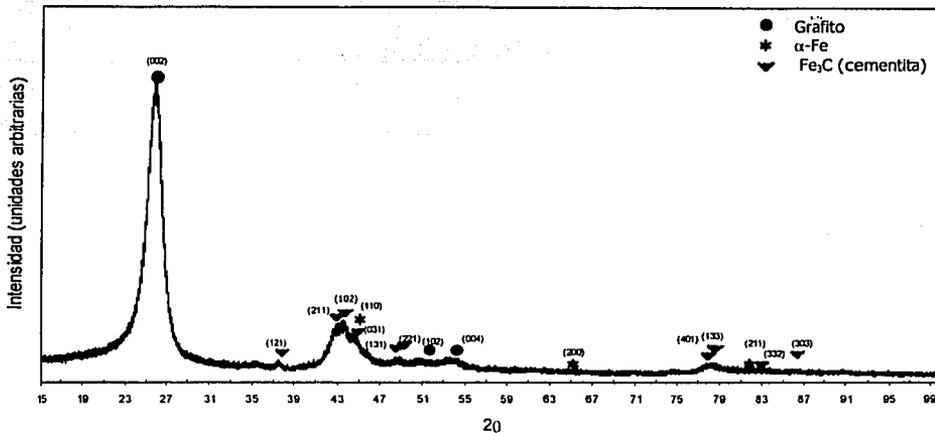
Aquí, se describe la producción de nanotubos alineados de carbono parcialmente llenos de hierro obtenidos por pirólisis de aerosoles en soluciones de ferroceno en bencilamina. La reacción ocurrió a 850°C por 15 minutos. El producto obtenido, analizado por microscopía electrónica de barrido y transmisión, con una alta pureza (95% por área) de nanotubos mostró una alta cristalinidad del hierro encapsulado.

El producto recuperado en un polvo negro consistió de nanotubos alineados de carbono con poca presencia de partículas o aglomerados de partículas (5 % por área). Los arreglos densos ( $27\text{-}90 \times 10^9$  tubos/cm<sup>2</sup>) de nanotubos alineados de carbono dopados con nitrógeno presentaron diámetros de ~30nm y distancia entre éstos de ~5.7 nm. Algunas imágenes de SEM y TEM son presentadas en las figuras III.1 y III.3, respectivamente. La figura III.1 muestra nanotubos alineados de longitudes <100 µm.



**Fig III.1.** Imagen de SEM, del producto obtenido al atomizar una solución al 2.5% por peso de ferroceno en bencilamina a 850°C, mostrando nanotubos alineados con longitudes de ~100µm (A) y diámetros de ~40 nm (B).

En las imágenes III.1 se observa que la muestra no contiene aglomerados de partículas metálicas encapsuladas o material amorfo, únicamente se presenta una capa delgada depositada sobre los nanotubos. Esta capa compuesta de carbono amorfo y partículas metálicas envueltas por carbono corresponde al 5 % por área de impureza total en la muestra.



**Fig. III.2.** Difractograma de rayos X de polvos de nanotubos alineados, obtenidos mediante el generador ultrasónico de ferroceno/bencilamina a 850 °C, en donde se identifican las reflexiones del grafito y las fases  $\alpha$ -Fe y/o  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

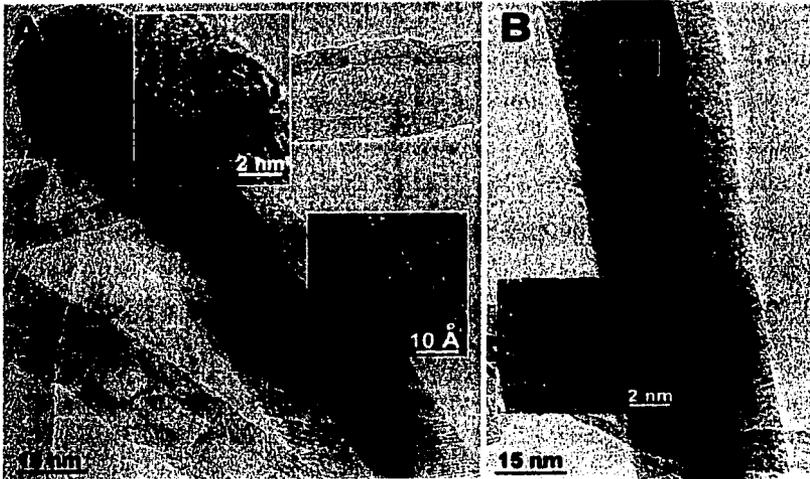
El patrón de difracción de rayos X muestra intensidades correspondientes al grafito con un pequeño desplazamiento (0.005 nm) de la reflexión (001) debido a la curvatura de las capas de grafeno que constituyen a los nanotubos de carbono (espacio interplanar de 0.34 nm); el difractograma también muestra la presencia de distintas reflexiones que corresponden a los planos (110), (200), (211) y (220) correspondientes a la fase  $\alpha$ -Fe, asimismo los picos de la fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  (llamada cementita) son también identificados.

Imágenes de TEM revelan la presencia de nanotubos multicapas con partículas en las puntas (Fig. III.3a) y en algunos casos nanotubos parcialmente llenos (Fig. III.3b). Las puntas de los nanotubos con capas desordenadas (recuadro superior de la Fig. III.5a) son similares a las estructuras observadas por Katayama *et al.* [12]. El llenado de los nanotubos puede ser claramente observado por el contraste en las micrografías. El hierro dentro de los nanotubos observados mostró longitudes menores a 180 nm, con diámetros interiores y exteriores alrededor de 5 a 35 nm, respectivamente.

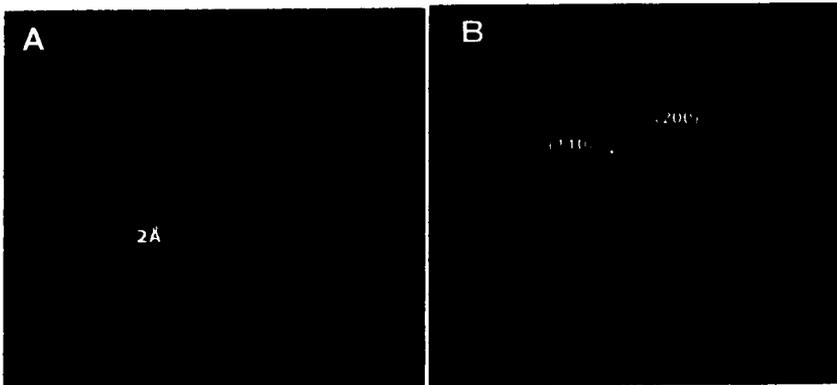
La estructura del hierro (con espacio interplanar de 0.2 nm) presenta la misma cristalinidad, tanto en partículas encapsuladas en las puntas como en

regiones donde logró introducirse a lo largo del tubo (recuadro inferior de la Fig. III.3a). La figura III.4a muestra una imagen por HRTEM del nanotubo lleno mostrado en la figura III.3b (recuadro superior). Debido al espacio interplanar obtenido de las imágenes de HRTEM ( $\sim 0.2$  nm) es difícil identificar la fase ( $\alpha$ -Fe o  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) presente dentro de los nanotubos. La transformada de Fourier (Fig. III.4b) de la imagen (Fig. III.4a) muestra las reflexiones (110) y (200) provenientes de la fase  $\alpha$ -hierro. Además, se presenta una reflexión "débil" de distancia interplanar de  $2.34 \text{ \AA}$  (indicada con una flecha, Fig. III.4b), la cual corresponde a la reflexión (210) o (121) de la fase  $\text{Fe}_3\text{C}$ , de distancia interplanar  $2.381 \text{ \AA}$  y  $2.388 \text{ \AA}$ , respectivamente. La fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  obtenida del difractograma de rayos X puede provenir de la interface entre las capas de grafito y hierro, así como del porcentaje (5 % por área) de partículas de hierro envueltas en carbono amorfo que se encuentran depositadas sobre los tapetes de nanotubos (ver Fig. III.a).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



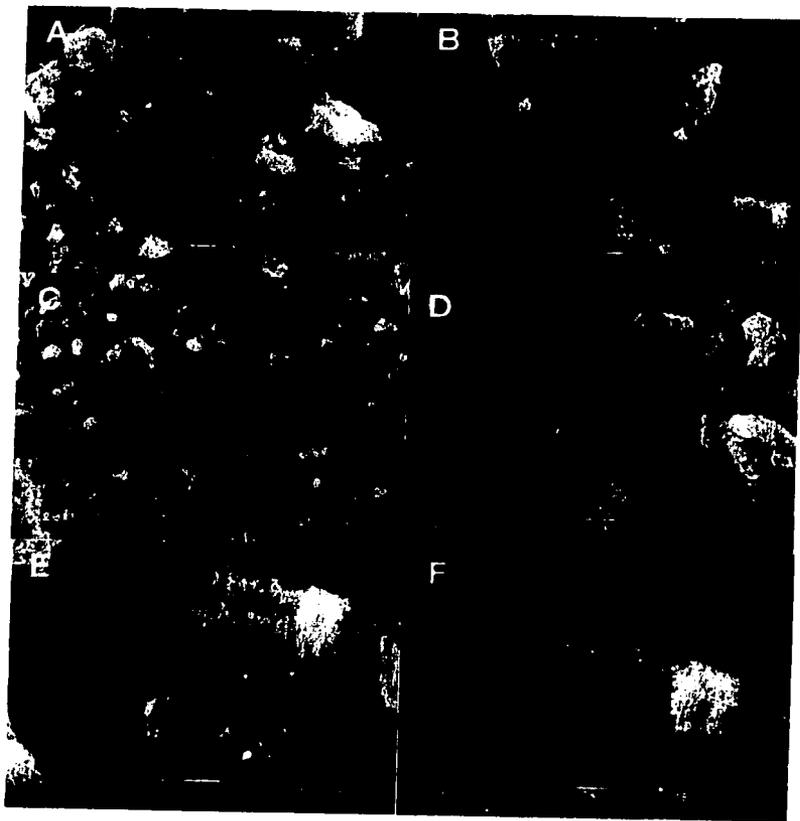
**Fig. III.3.** Imágenes de TEM de nanoalambres de Fe (A,B) y HRTEM (recuadro de A, B) mostrando el llenado en los nanotubos de carbono (A) y la cristalinidad del nanoalambre (B), respectivamente. Los nanoalambres presentan longitudes < 120 nm, con diámetros de 10 a 15 nm (B)



**Fig. III.4.** Imagen de HREM del interior de un nanotubo lleno con un metal. La distancia interplanar obtenida a través de estas reflexiones corresponde a 2 Å, (A) y su correspondiente transformada de Fourier (B), indica la presencia de los planos de la fase  $\alpha$ -Fe [(110), (200)] y de la fase  $Fe_3C$  (reflexión señalada por la flecha).

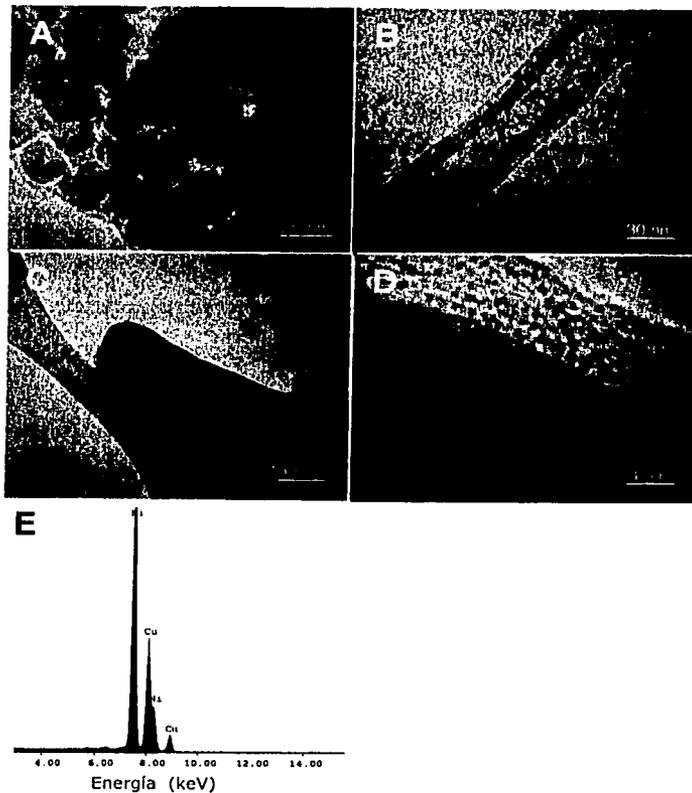
### III.1.2 Pirólisis de Soluciones de Niqueloceno en Bencilamina

Las figuras III.5 y III.6 corresponden a imágenes de SEM y TEM de la muestra G2 (ver tabla III.1), respectivamente. En general la muestra presentó un número considerable de aglomerados y relativamente pocos nanotubos (< 10% por área) como los mostrados en la figura III.5. Sin embargo, en algunas regiones se obtuvieron tapetes de nanotubos alineados (Fig. III.5e), de diámetros de 60 nm (Fig. III.5d)



**Fig. III.5.** Imágenes de SEM de la muestra G2, obtenida de una solución de niqueloceno en bencilamina al 2.5% por peso utilizando un generador de aerosol. Se muestra una región de nanotubos vistos por arriba (A,B,C,D), con diámetros de 60 nm, y en sección transversal (e,f), nanotubos alineados, con longitudes de 40  $\mu\text{m}$  y diámetros de 17 a 33 nm.

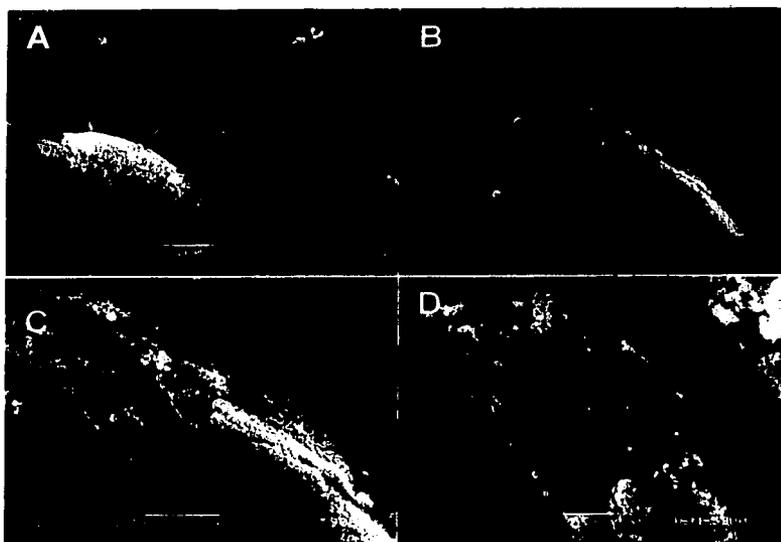
Estudios de microscopía electrónica por transmisión de la muestra G2 mostraron la presencia de partículas del orden nanométrico,  $< 22$  nm (Fig. III.6a), y nanotubos con partículas en sus puntas con longitudes de 418 nm aproximadamente (Fig. III.6c). Los espectros obtenidos por EDS revelaron que tanto los aglomerados como las partículas encapsuladas en los nanotubos se componen de níquel. La figura III.6e muestra el espectro EDS obtenido de un nanotubo con una partícula en la punta. La figura III.6d es una ampliación de la figura III.6c, en donde se observa una capa amorfa de carbono envolviendo al nanotubo. La tabla III.3 proporciona las dimensiones de los tubos y de las partículas encapsuladas.



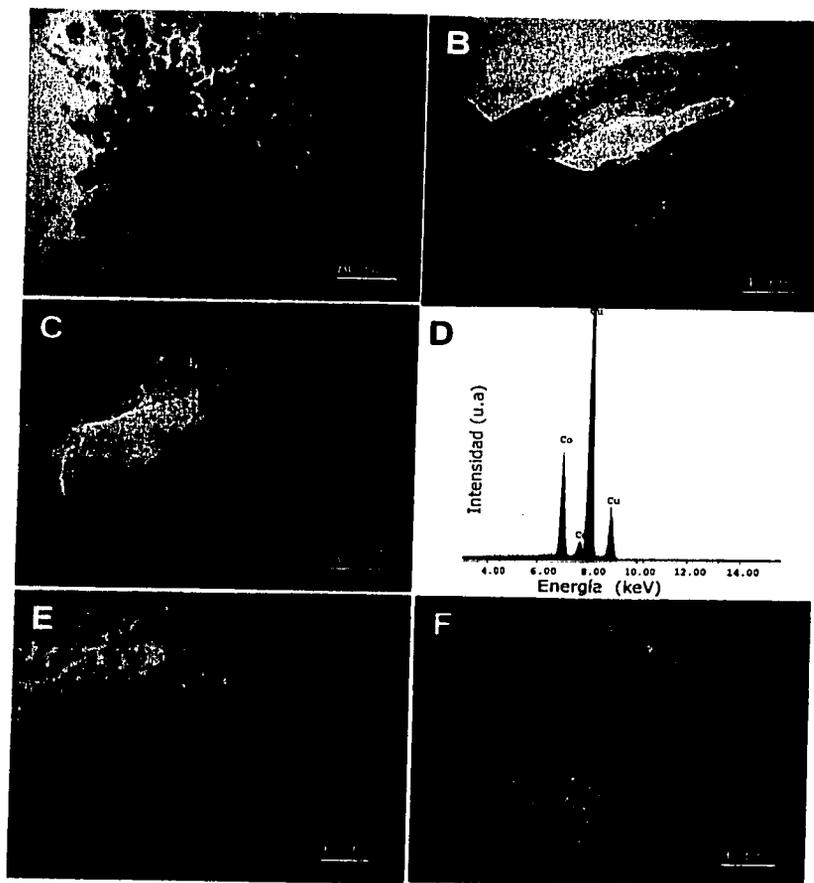
**Fig. III.6.** Imágenes de TEM (A,B,C,D) de la muestra G2, obtenida de la pirólisis de una solución de níqueloceno en bencilamina al 2.5% por peso, por el método de generador de aerosol. Se muestra la presencia partículas en aglomerados (A); un nanotubo sin encapsulamiento de material (B), y las puntas de los nanotubos (C). Una ampliación del borde del nanotubo en (C) muestra planos grafíticos y una capa amorfa (D). Análisis por EDS (E), obtenido del tubo mostrado en la figura (c); los picos corresponden al Ni y al Cu, este último proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.

### III.1.3 Pirólisis de Soluciones de Cobaltoceno en Bencilamina

Las imágenes de SEM de la muestra G3 (ver tabla III.1) presentan un producto con un gran número de aglomerados y relativamente pocos nanotubos (Fig. III.7a). Los nanotubos obtenidos se encontraron alineados en forma de tapetes (Fig. III.7d), no se observaron nanotubos tipo bambú y en los pocos nanotubos encontrados mostraron material encapsulado en las puntas (Fig. III.8c, e y f). El microanálisis por EDS, en las partículas de los aglomerados (Fig. III.8d) y en las partículas encapsuladas en las puntas, mostraron picos correspondientes al cobalto. Las dimensiones de los tubos y de las partículas encapsuladas se encuentran en la tabla IV.3.



**Fig. III.7.** Imágenes de SEM de la muestra G3, obtenida por pirólisis de una solución de cobaltoceno en bencilamina al 2.5% por peso utilizando un generador ultrasónico de aerosol. La muestra presentó una producción baja (10%) de nanotubos (A,B), los cuales se encontraron alineados, con longitudes de 40  $\mu\text{m}$  (C,D), y con material amorfo en las puntas (D).



**Fig. III.8.** Imágenes de TEM (A,B,C,D,E,F) de la muestra G3, obtenida de una solución de cobaltoceno en bencilamina al 2.5% por peso utilizando el método de generador de aerosol. La muestra, en su mayoría, presentó aglomerados de partículas encapsuladas (A). Los nanotubos observados presentaron material encapsulado (B) y en las puntas, en forma cónica (C) con longitudes de 400 nm. Las capas de grafeno mostraron baja cristalinidad (E,F). El análisis por EDS (D), obtenido del tubo mostrado en la imagen (C), indicando la presencia de Co y Cu. El Cu proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.

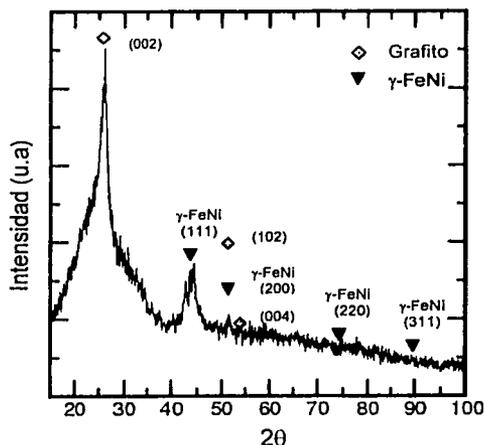
### III.1.4 Pirólisis de soluciones de Fe/Ni en Bencilamina

El producto obtenido de la muestra G4 (ver tabla III.1) fue observado por SEM y TEM, algunas imágenes son mostradas en la figura III.9. La figura III.9a muestra nanotubos alineados con longitudes de 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente. En imágenes de SEM se observaron partículas pequeñas dispersas, así como aglomerados.

La figura III.9b muestra una imagen de TEM de los nanotubos, en donde se observa que las partículas catalizadoras se encuentran en las puntas. Las dimensiones de los tubos y de las partículas encapsuladas pueden encontrarse en la tabla III.2. El patrón de difracción por rayos X obtenido del producto es mostrado en la figura IV.10. Las intensidades en el patrón de rayos X corresponden a la estequiometría de la aleación: invar ( $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{65}$ ).



**Figura III.9.** Imágenes de SEM (A) y TEM (B) de nanotubos alineados de carbono no completamente rectos, con longitudes de 11  $\mu\text{m}$  y diámetros de 25 nm, obtenidos de la muestra G4.



**Fig. III.10.** Patrón de difracción por rayos X de la muestra G4, en donde se identifican las reflexiones correspondientes al grafito e invar ( $\gamma\text{-FeNi}$ ).

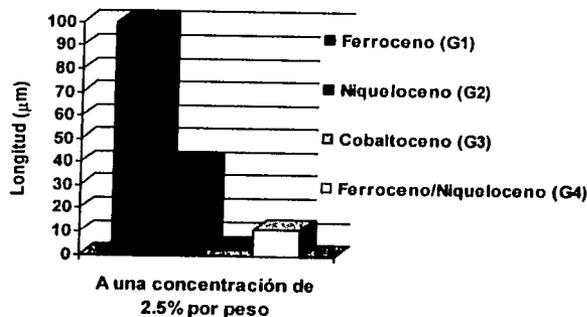
### III.1.5 Gráficas Comparativas de los Resultados Obtenidos

La tabla III.2 contiene información en base a las observaciones realizadas en imágenes de SEM del producto obtenido mediante el generador ultrasónico de aerosol, como la longitud y el porcentaje (estimado por área) de los nanotubos producidos. La tabla III.3 incluye un resumen de las dimensiones, obtenidas de TEM, de los nanotubos y del material encapsulado, así como el tipo de tubo observado.

**Tabla III.2.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido de una solución de metalocenos en *bencilamina* al 2.5% por peso

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos Longitud
Ferroceno (G1)	95% por área	Si	100 $\mu\text{m}$
Niqueloceno (G2)	10% por área	Si	40 $\mu\text{m}$
Cobaltoceno (G3)	10% por área	Si	3 $\mu\text{m}$
Ferroceno/Niqueloceno (G4)	10% por área	Si	11 $\mu\text{m}$

La gráfica de la figura III.11 muestra los resultados de las longitudes obtenidas en las muestras sintetizadas por el generador de aerosol (tabla III.2). Se observa que la mayor longitud se obtiene con el uso del ferroceno, siendo además esta muestra la que mayor producción de nanotubos alineados presenta (95% por área).



**Figura III.11.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes del producto obtenido de las muestras G1, G2, G3 y G4 (ver tabla III.2) por el método de atomización utilizando un generador ultrasónico.

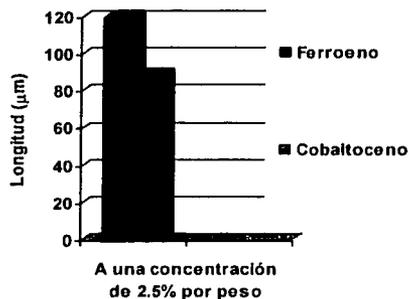
RECIBO CON FALLA DE ORIGEN

**Tabla III.3.** Dimensiones del producto obtenido de una solución de *metalocenos en bencilamina al 2.5% por peso.*

(El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos)

Muestra	Nanotubos			Material Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
Ferroceno (G1)	Bambú	18-33 nm	7 nm	Punta Alambre	35-133 nm 120 nm	13-27 nm 11 nm
Niqueloceno (G2)	Normal	276 nm	81 nm	Punta	418 nm	260 nm
Cobaltoceno (G3)	Normal	144 nm	32 nm	Punta Alambre	400 nm 89 nm	120 nm 4 nm
Ferroceno/Niqueloceno (G4)	Normal	25 nm	18 nm	Punta:	150-180 nm	18 nm

La figura III.12, muestra las longitudes en los nanoalambres producidos mediante un generador ultrasónico de aerosol, los cuales corresponden a las soluciones de bencilamina en ferroceno y cobaltoceno. En las muestras restantes sólo se observó material en las puntas (ver tabla III.3).



**Figura III.12.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los *nanoalambres* obtenidos por el método de atomización utilizando un generador de ultrasónico.

## III.2 Método: Atomizador por Compresión de Gases

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos por el método de atomización por compresión de gases descrito en la sección II.1.2, al variar la temperatura (de 800 a 900°C), el flujo de argón durante el experimento (de 0.5 a 4.0 lit/min), el solvente (bencilamina, tolueno y xileno), el tipo de metalocenos ( $\text{FeCp}_2$ ,  $\text{NiCp}_2$ ,  $\text{CoCp}_2$  y mezclas de éstos) y sus concentraciones (2.5, 5.0 y 10 % por peso) en el solvente.

### III.2.1 Características de los Productos al Variar la Temperatura y el Flujo de Argón

En las dos siguientes secciones se describen los resultados obtenidos al variar la temperatura (sección III.2.1.1) el flujo para la generación del spray, y durante el enfriamiento (sección III.2.1.2) de una solución de bencilamina con ferroceno (al 2.5% por peso).

#### III.2.1.1 Influencia de la Temperatura

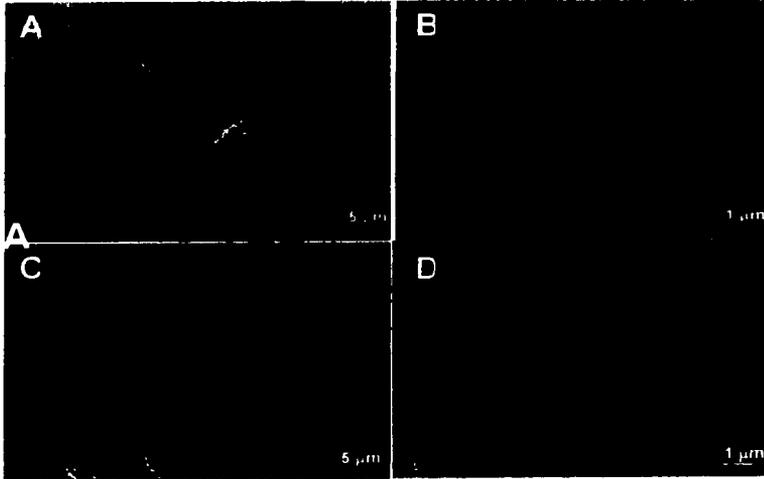
Las imágenes de SEM de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas (tabla III.4) son presentadas a continuación.

Tabla III.4. Variación de temperatura para muestras de ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso.

Muestra	Temperatura (°C)	Flujo de Argón (lit/min)
S1	800	0.5
S2	850	0.5

La figura III.13 presenta imágenes de SEM de la muestra S1 (ver tabla III.4). Una hojuela de nanotubos alineados en sección transversal es observada en la figura III.13a. Al realizarle un acercamiento sobre la parte superior de la imagen (Fig. III.13b) se observan las puntas, las cuales muestran homogeneidad en cuanto a sus terminaciones, así como en sus diámetros ( $\sim 100$  nm). Nótese la alineación de estos nanotubos. La figura III.13c muestra otra hojuela de nanotubos; al ampliar la parte superior de ésta se observan aglomerados de

partículas en sus puntas (Fig. III.13c). Al comparar esta imagen con la figura III.13b, se observan nanotubos sin alineación pero con diámetros ( $\sim 80$  nm). La figura III.13d pone en evidencia la presencia de material amorfo en la parte superior de la hojuela de nanotubos.

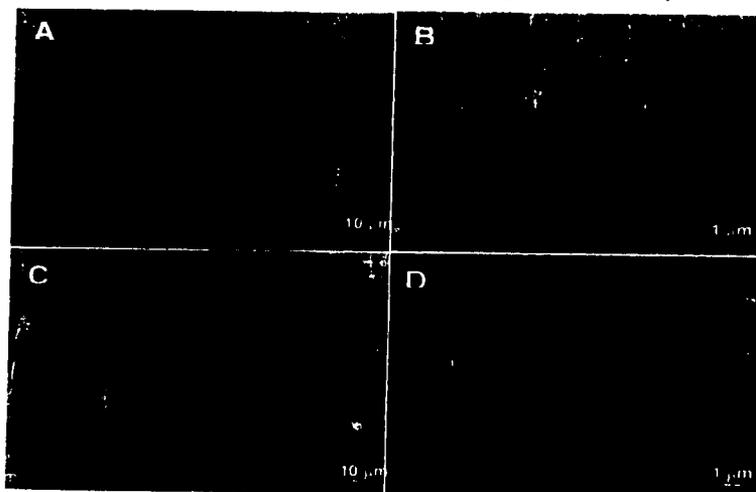


**Fig. III.13.** Imágenes de SEM, de la muestra S1 (ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso) obtenida a 800°C con un flujo de 0.5 lit/min, indica una alta producción (90% por área) de nanotubos alineados (A), de longitudes de  $\sim 30$   $\mu\text{m}$  y diámetros de  $\sim 100$  nm, sin aglomerados en sus puntas (B,C) y con aglomerados de carbono amorfo en su otro extremo (D).

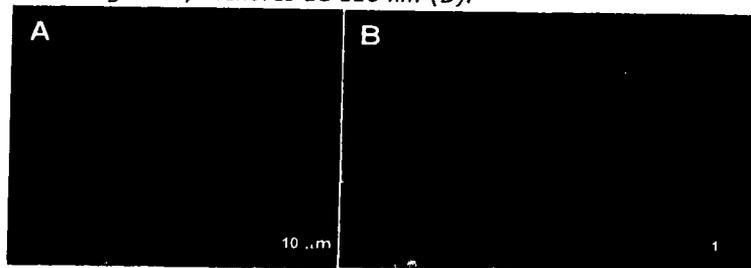
Imágenes de SEM de la muestra S2 (ver tabla III.4) son presentadas en la figura III.14. Las figuras III.14a y c presentan dos hojuelas de nanotubos en sección transversal con distinta morfología en sus extremos (Fig. III.14b y Fig. III.14d, respectivamente). Las puntas de los nanotubos (Fig. III.14b) no muestran aglomerados de partículas, además la morfología de los nanotubos muestran una "alta linealidad", al ser comparadas con la figura III.14d.

Las muestras S1 y S2 indican que al incrementar de 800 a 950°C los nanotubos aumentan de longitud de 30 a 70  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Por otro lado, se incremento la temperatura a 900°C y el flujo a 3 lit/min con el fin de ver alguna diferencia. Las imágenes de SEM (Fig. III.15) mostraron nanotubos con longitudes similares a la muestra S2. Al incrementar la temperatura y el flujo (Fig. III.15) sólo se obtiene un producto con más impurezas (70% por área), en donde además de encontrarse una capa de material compuesto posiblemente de

carbono amorfo y partículas encapsuladas, hay presencia de cúmulos de material entre los tapetes. Además se puede apreciar que los nanotubos no se encuentran "perfectamente alineados", en comparación a las figuras III.13a y III.14a.



**Fig. III.14.** Imágenes de SEM de la muestra S2 (ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso) obtenida a 850°C con un flujo de 0.5 lit/min. La producción de nanotubos alineados fue de 90%, por área, presentó aglomerados de material amorfo en uno de sus extremos (A,c) y ausencia en el otro (D), con longitudes de 70  $\mu\text{m}$  y diámetros, no homogéneos, menores de 110 nm (D).



**Fig. III.15.** Imágenes de SEM, de nanotubos alineados (70% por área), de la muestra S3 (ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso) obtenida a 900°C con un flujo de 3 lit/min (seis veces más que la muestra S2), indicando la presencia de aglomerados de partículas tanto en uno de sus extremos (A) como entre los nanotubos (B). Los nanotubos, con longitudes de  $\sim 70 \mu\text{m}$  y diámetros de  $\sim 115 \text{nm}$ , no presentan alta linealidad (B).

### III.2.1.2 Influencia del Flujo de Argón

En esta sección se mostrarán imágenes de SEM obtenidas mediante el atomizador por compresión de gases (Fig. II.2) de una solución de mezcla de bencilamina con ferroceno (2.5% por peso) a una temperatura constante (850°C). La tabla III.5 proporciona el valor de flujo de argón usado para cada experimento.

Tabla III.5. Variación de flujo en muestras de ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso

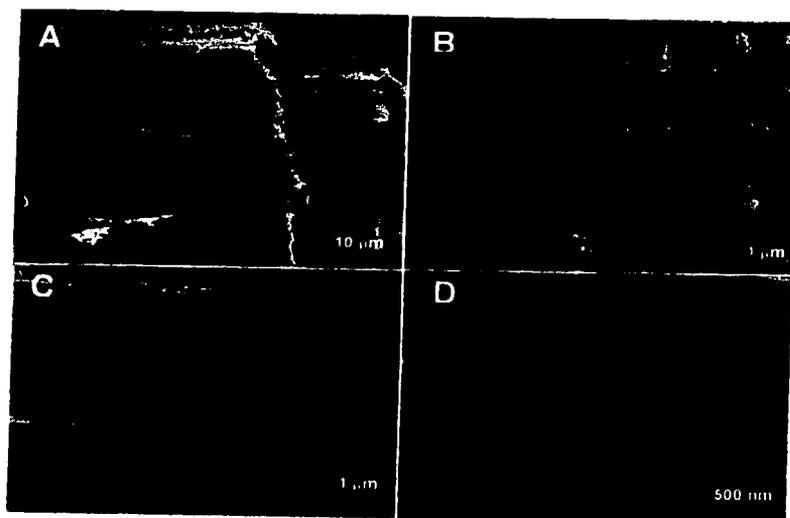
Muestra	Flujo de Argón (lit/min)
S4	4.0
S5	3.0
S6	2.0
S2	0.5

La figura III.16 presenta imágenes de SEM de la muestra S4 (ver tabla III.5). En la figura III.16a se observan nanotubos alineados, pero estos no se encuentran "completamente alineados" (Fig. III.16c y 16d). La figura III.16b muestra una sección de las puntas (o bases) de los nanotubos con un mayor desorden. La figura III.16d muestra que los diámetros de estos nanotubos están en el intervalo entre 33 y 133 nm.

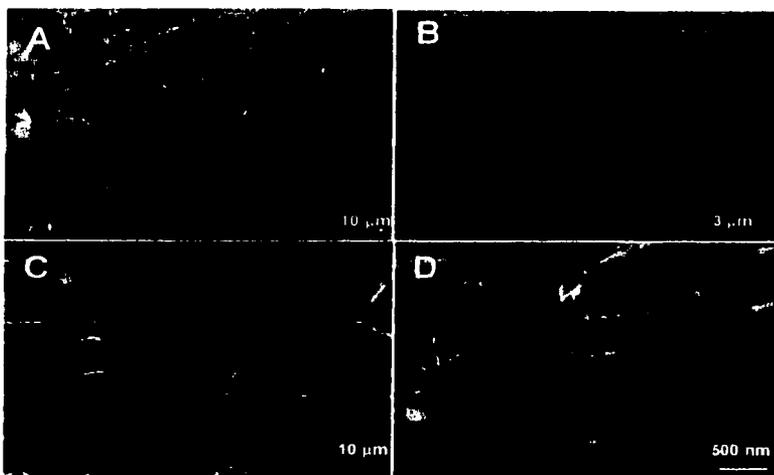
Las imágenes de la muestra S5 (ver tabla III.4), obtenidas por SEM, son mostradas en la figura III.17. La figura III.17a muestra nanotubos alineados con aglomerados de partículas en las puntas (o bases) de éstos (Fig. III.17b). La figura V.1IIc presenta una sección transversal de la imagen de la figura III.17a. De la figura III.17d puede observarse que la muestra presenta diámetros uniformes del orden de 50 nm. La figura III.17d muestra una ampliificación de la figura III.17a, en donde puede apreciarse que los nanotubos no son rectos, presenta ondulaciones. La muestra se encuentra relativamente limpia (90% por área de nanotubos).

La muestra S6 (ver tabla III.3) consiste de nanotubos alineados (Fig. III.18a), con aglomerados de partículas en sus puntas (o bases) (Fig. III.18b), presentan longitudes de 65  $\mu\text{m}$  (Fig. III.18c). La figura III.18d es una ampliificación de la figura III.18c en donde se observan nanotubos con diámetros

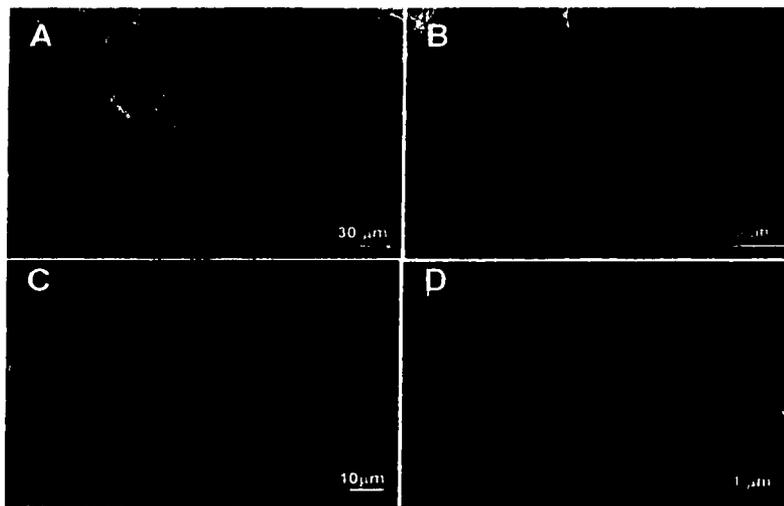
menores a 80 nm. Además, en esta imagen se observa que en la superficie se presentan algunos aglomerados de partículas.



**Fig. III.16.** Imágenes de SEM, de la muestra S4 (ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso) obtenida a 850°C con un flujo de 4.0 lit/min, mostrando nanotubos alineados (90% por área), con puntas desordenadas (A,B), de longitudes 50 μm y diámetros inhomogéneos, 33-133 nm (C,D).



**Fig. III.17.** Imágenes de SEM de la producción de nanotubos alineados (90% por área) de la muestra S5 (ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso), obtenida a 850°C, con un flujo de 3.0 lit/min, con longitudes de 40  $\mu\text{m}$  y diámetros constantes de 50 nm (A,C). Aglomerados de material amorfo exhiben sus puntas (B). Los nanotubos alineados presentan una forma ondulatoria (D).



**Fig. III.18.** Imágenes de SEM de la muestra S6 (ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso) obtenida a 850°C con un flujo de 2 lit/min. La muestra presenta una buena producción (90% por área) de nanotubos alineados (A,C) de longitudes alrededor de 65  $\mu\text{m}$  y diámetros menores a 80 nm (D). En un extremo de la hojuela (B), hay acumulación de aglomerados, partículas y carbono amorfo. Los nanotubos no presentan alta linealidad (D).

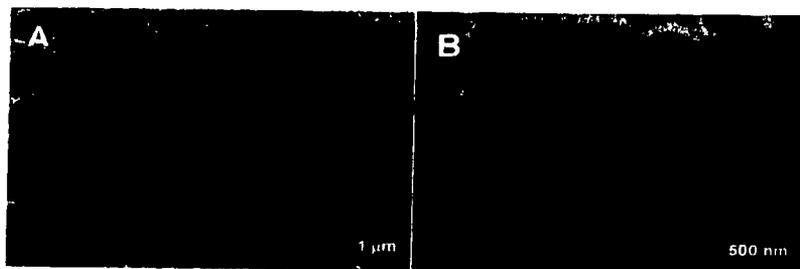
Nota. La figura de la muestra S2, así como algunos comentarios de ésta, se encuentran en la sección III.2.1.1 (Fig. III.14).

La tabla III.6 muestra los datos para una temperatura constante (850°C), variando el flujo de argón *durante el enfriamiento* de los hornos.

Tabla III.6. Variación de flujo durante el enfriamiento en muestras de ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso

Muestra	Flujo de argón [lit/min], durante el enfriamiento de los hornos.
S5	0.50
S7	0.20

La figura III.19 presenta imágenes de SEM de la muestra S7 (ver tabla III.6). Los diámetros observados en esta muestra son homogéneos y gruesos de 110 nm (Fig. III.19b).



**Fig. III.19.** Imágenes de SEM de la muestra S7, (ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso) obtenida a 850°C con un flujo de 0.20 lit/min durante el enfriamiento de los hornos, muestra nanotubos de baja linealidad (A,B), de una producción del 80% por área, con longitudes de 40 µm y diámetros de 110 nm.

La tabla III.7 resume los resultados de las muestras S1, S2, S3, S4, S5, S6 y S7, indicando el porcentaje de nanotubos producidos (estimado de imágenes de SEM), sus longitudes y los diámetros de los tubos.

La muestra S6 presentó las mejores condiciones de limpieza, ausencia de aglomerados de partículas y carbono amorfo, tubos con una morfología favorable, diámetros homogéneos y alineados. Se realizó una producción de 3 gr, con estas condiciones, que fueron utilizados por otros grupos de investigadores, algunos de

los resultados de estas colaboraciones se dan con detalle en la sección III.1.3 y III.1.4.

**Tabla III.7.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno** (2.5% por peso) en **bencilamina**, bajo diferentes parámetros

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos	
			Longitud	Diámetro Exterior
S1: 800°C, 0.5 lit/min	90% por área	Si	30 $\mu\text{m}$	100 nm
S2: 850°C, 0.5 lit/min	90% por área	Si	40 $\mu\text{m}$	110 nm
S3: 900°C, 3.0 lit/min	70% por área	Si	70 $\mu\text{m}$	115 nm
S4: 850°C, 4.0 lit/min	90% por área	Si	50 $\mu\text{m}$	100 nm
S5: 850°C, 3.0 lit/min	90% por área	Si	20 $\mu\text{m}$	55 nm
S6: 850°C, 2.0 lit/min	90% por área	Si	65 $\mu\text{m}$	80 nm
S7: 850°C, 0.5 lit/min	80% por área	Si	40 $\mu\text{m}$	110 nm

### III.2.2 Variación de Solventes en las Soluciones de Metalocenos y sus Concentración

Se presentan los resultados obtenidos por SEM y TEM de las diferentes muestras producidas con diferentes solventes como son: bencilamina, tolueno y xileno, en soluciones con diferentes metalocenos:  $\text{FeCp}_2$ ,  $\text{NiCp}_2$ ,  $\text{CoCp}_2$  y mezclas de éstos, a diferentes concentraciones: 2.5, 5.0 y 10.0 % por peso. Los principales parámetros involucrados en el experimento son los mismos que la muestra S6:  $850^\circ\text{C}$ , 2 lit/min, con un tiempo de pirólisis del aerosol de 15 minutos.

#### III.2.2.1 Volumen Constante de Bencilamina

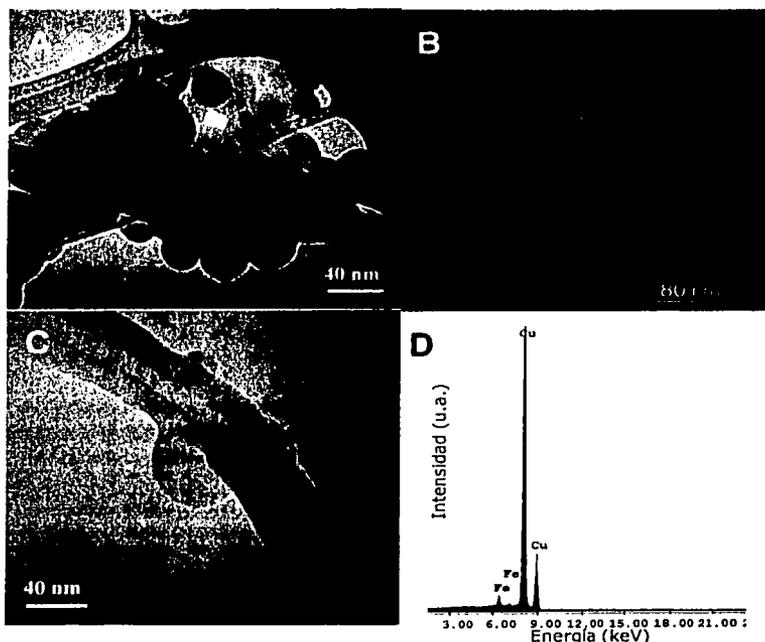
Las siguientes imágenes de SEM fueron obtenidas a partir de las muestras sintetizadas con distintos metalocenos, a diferentes concentraciones (tabla III.8) disueltos en un solvente de bencilamina.

**Tabla III.8.** Variación de metalocenos y concentración, Solvente: Bencilamina.

S8	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	2.5	III.20
S9	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	5.0	III.21
S10	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	10.0	III.22-23
S14	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	2.5	III.26
S15	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	5.0	III.27
S16	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	10.0	III.28
S20	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	5.0	III.34

Para todas las muestras sintetizadas (tabla III.8) se presentan imágenes de SEM y solamente para aquellas con concentraciones del 2.5 y 10.0 % por peso se muestran imágenes de TEM. Con base en los resultados obtenidos por TEM se interpolarán para obtener información en las concentraciones al 5.0 % por peso.

La figura III.20 muestra imágenes obtenidas de TEM de S8 (tabla III.8). Las imágenes de SEM fueron presentadas en la sección anterior (Fig. III.18). En esta muestra se observó, en su minoría, agregados de partículas poliédricas del orden de 35 nm (Fig. III.20a), y en su mayoría nanotubos tipo bambú, figura III.20b. En las puntas de los nanotubos se encontró hierro encapsulado, con longitudes de 80 nm y diámetros de 40 nm (Fig. III.20c), como lo muestra el espectro de dispersión de energías (EDS), figura III.20d.



**Fig. III.20.** Imágenes de TEM (A,B,C,D) de la muestra S8, obtenida de una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina utilizando el método de atomización por compresión de gases. Los escasos aglomerados (10% por área) consisten de partículas y carbono amorfo (A). Los nanotubos presentan una forma tipo "bambú" (B). El hierro se encuentra encapsulado en la puntas de los nanotubos (C). El análisis por EDS (D) del material encapsulado en el nanotubo mostrado en la imagen c, indica la presencia de Fe. El pico de Cu proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.

Las imágenes de la figura III.21 corresponden a la muestra S9 (tabla III.8) en donde se observan nanotubos ondulados, no alineados completamente, con longitudes de 80  $\mu\text{m}$ . La muestra no presentó aglomerados de partículas o carbono amorfo.

Nanotubos alineados con diámetros de 50 a 62 nm fueron obtenidos de la muestra S10 (Fig. III.22), en donde se observa algunos aglomerados de carbono amorfo o partículas de hierro encapsuladas por carbono amorfo (Fig. III.22a, b y c). Las imágenes de TEM mostraron nanotubos tipo bambú y en la figura III.22d se puede observar claramente la formación de conos anidados (Fig. III.22d). Mediante imágenes de TEM también se logró observar nanoalambres de Fe del orden de 600 nm de longitud pero con diámetros variables menores a 33 nm. También se observaron nanotubos delgados y gruesos tipo bambú, con diámetros de 17 nm y 60 nm, respectivamente (Fig. III.22d). Por TEM se observaron partículas poliédricas (Fig. III.22a) pero con mucho menor cantidad que en la muestra S8. El material sólo logró encapsularse en las puntas exhibiendo una forma cónica (Fig. III.22e); el espectro obtenido por EDS presentó picos correspondientes al hierro (Fig. III. 22i).

Las tablas III.9 y 10 dan resumen de las características más importantes de las muestras S8, S9 y S10.

**Tabla III.9.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *ferroceno en bencilamina* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por SEM

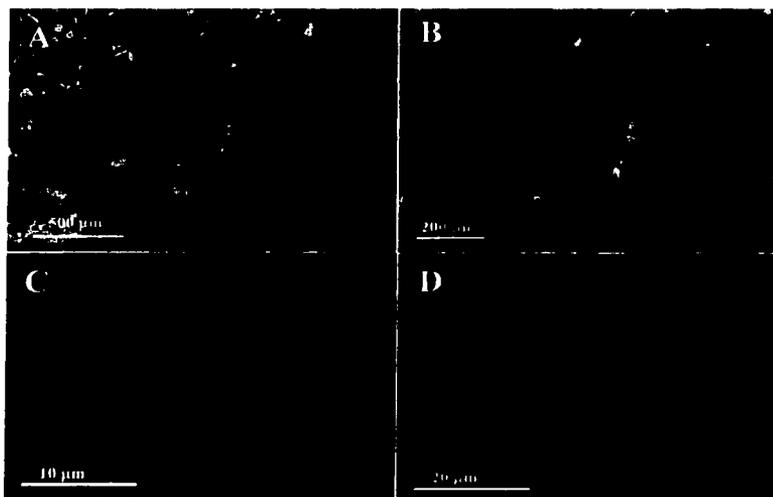
Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S8: 2.5%	90% por área	Si	66 $\mu\text{m}$
S9: 5.0%	95% por área	Si	80 $\mu\text{m}$
S10: 10%	80% por área	Si	90 $\mu\text{m}$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

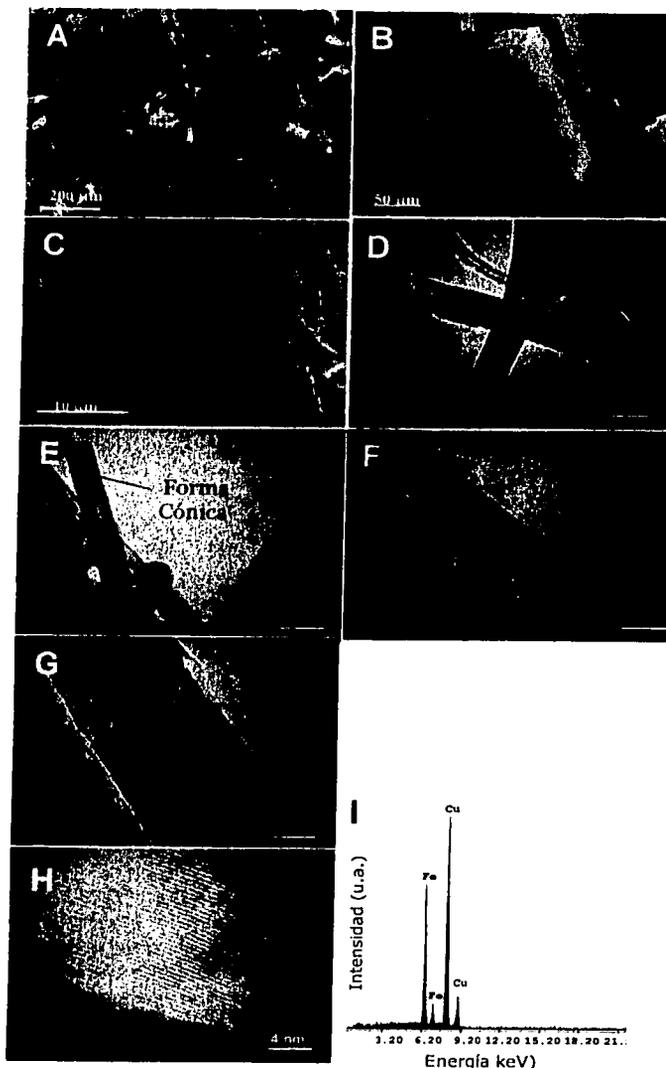
**Tabla IV.111.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresiones de gases de una solución de **ferroceno en bencilamina** a diferentes concentraciones (850°C, 2 lit/min). Muestras observadas por TEM.

(El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos)

Muestra	Nanotubos			Fe Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
S8: 2.5%	Bambú Normal	27 nm 44 nm	20 nm 13 nm	Punta: Fe	80 nm	40 nm
S10: 10 %	Bambú Normal	62 nm 50 nm	9 nm 42 nm	Punta: Fe Alambre: Fe	126 nm 622 nm	42 nm 33 nm



**Fig. III.21** Imágenes de SEM de una producción alta (95% por área) de nanotubos alineados (A,B), obtenidos de la muestra S9 de una solución de ferroceno en bencilamina al 5.0% por peso por el método de atomización. Los nanotubos con longitudes de 80 μm presentan baja linealidad, ondulaciones (C,D). En los extremos de las hojuelas no aparecen aglomerados de partículas o carbono amorfo (D).



**Fig. III.22.** Imágenes de SEM (A,B,C) y TEM (D,E,F,G,H) de la muestra S10, obtenida de una solución de ferroceno (10.0% por peso) en bencilamina por el método de atomización. La muestra presenta una producción (80% por área) de nanotubos alineados (A,C) con longitudes de  $90\mu\text{m}$  (A,B), de tipo bambú (D) y otros formados sólo por cilindros concéntricos con partículas cónicas en sus puntas (E). Un "nanoalambre" con longitud de  $622\text{ nm}$  y diámetro variable, de  $20$  a  $33\text{ nm}$ , es observado (F,G). Una ampliación de (G) muestra las capas de grafito. El análisis por EDS (I) del nanotubo mostrado en la imagen (G) presenta intensidades del Fe y Cu. El Cu es debido a la rejilla en fue depositada la muestra.

...S CON  
FALLA DE ORIGEN

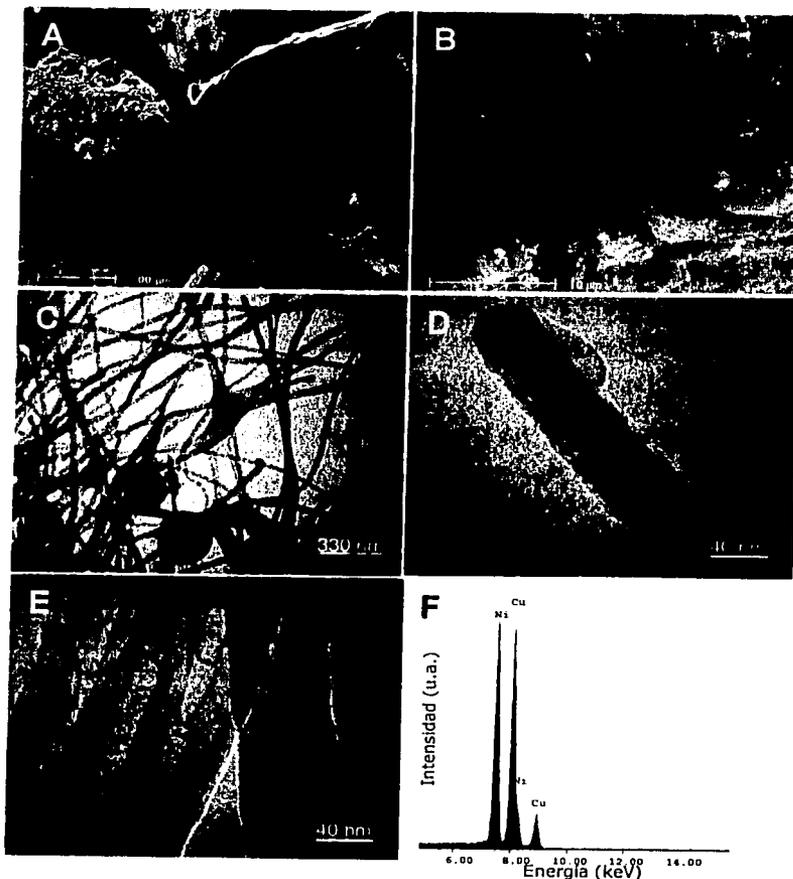
Las figuras III.23, 24 y 25 corresponden a las muestras S11, S12 y S13, respectivamente. Las imágenes de SEM indican que al incrementarse la concentración del niqueloceno aumenta la aparición de aglomerados con partículas encapsuladas (Fig. III.23a, 12a y 13a). Imágenes de TEM de la muestra S11 exhiben nanotubos con partículas en las puntas, de forma cónica (Fig. III.23d), y morfología tipo bambú (Fig. III.23e); la muestra S13 contiene aglomerados de partículas de 300 nm (Fig. III.25a). El análisis por EDS indica la presencia de níquel y carbono. También se obtuvieron nanotubos alineados (Fig. III.25c, d) mostrando tener material encapsulado en sus puntas, el cual consistió de níquel (Fig. III.25f). Los nanotubos en la muestra S13 mostraron nuevamente una morfología del tipo bambú. En la tabla III.11 y 12 se dan las características más importantes de estas muestras.

**Tabla III.11.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *niqueloceno en bencilamina* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por SEM.

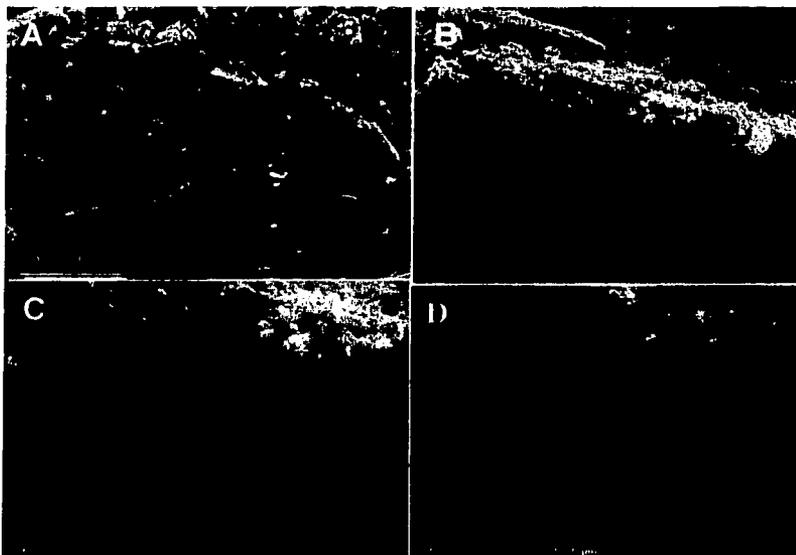
Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S11: 2.5%	80% por área	Si	83 µm
S12: 5.0%	70% por área	Si	13 µm
S13: 10 %	40% por área	Si	5.5 µm

**Tabla III.12.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *niqueloceno en bencilamina* (850°C, 2lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por TEM.

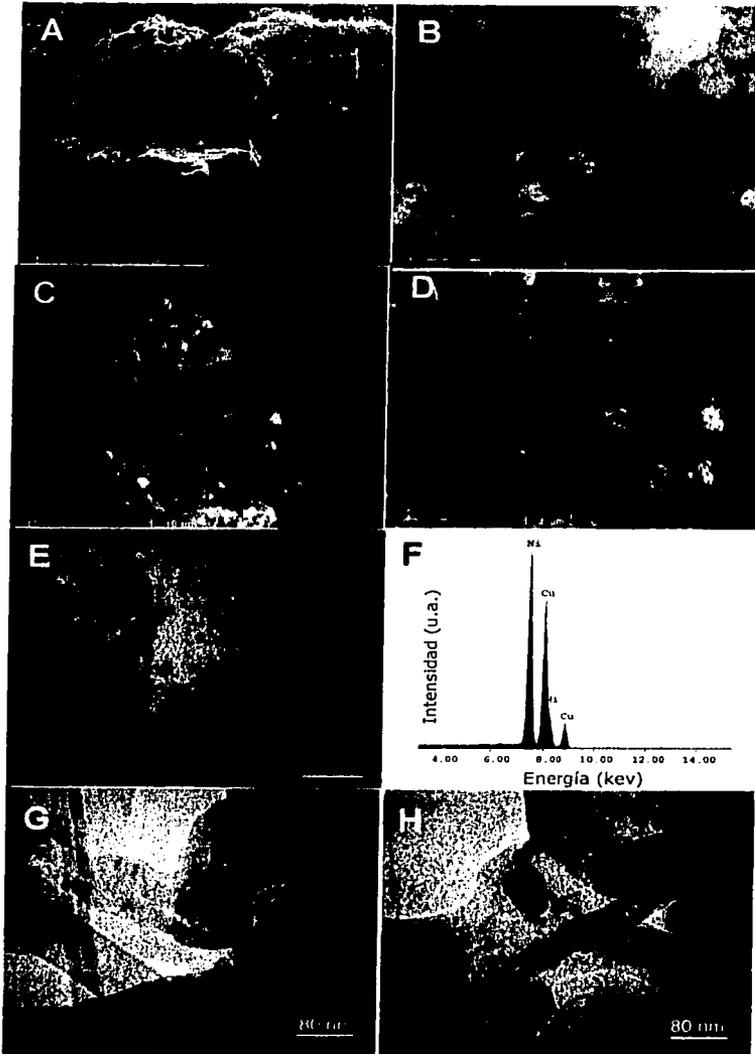
Muestra	Nanotubos			Níquel Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	interior			
S11: 2.5%	Bambú	67 nm 44 nm	13 nm 9 nm	Puntas: Ni	177 nm	44 nm
S13: 10%	Bambú	112 nm	8 nm	Puntas: Ni	227 nm	67 nm



**Fig. III.23.** Imágenes de SEM (A,B) y TEM (A,D,E) de la muestra S11, obtenida de una solución de níqueloceno (2.5% por peso) en bencilamina por el método de atomización por compresión de gases. Las imágenes de SEM presentan formación de nanotubos alineados, de longitudes alrededor de  $83 \mu\text{m}$ , con una producción del 80% por área (A); los aglomerados de partículas y carbono amorfo se encuentran depositados en las superficies de las hojuelas y también aparecen cúmulos de partículas entre los nanotubos (B). Los nanotubos presentan una forma tipo bambú (E), con material encapsulado, tipo cónico, en sus puntas (C,D). El análisis por EDS (F), del nanotubo mostrado en la imagen (D), muestra intensidades correspondientes al Ni y Cu. El pico de Cu proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.



**Fig. III.24.** Imágenes de SEM de la muestra 12, obtenida de una solución de níqueloceno (5.0% por peso) en bencilamina por el método de atomización por compresión de gases. La muestra presenta una producción del 70% por área de nanotubos alineados (A), de longitudes de  $13\ \mu\text{m}$ , con baja linealidad (D). La presencia de aglomerados de partículas es evidente tanto en las superficies de las hojuelas como entre los nanotubos (B,C).



**Fig. III.25.** Imágenes de SEM (A,B,C,D) y TEM (E,G,H) de la muestra 13, obtenida de una solución de niqueloceno (10.0% por peso) en bencilamina por el método de atomización por compresión de gases, muestran la producción (40% por área) de aglomerados de partículas y carbono amorfo (A,B). Las pocas hojuelas observadas de nanotubos con baja linealidad, de longitudes de  $5.5 \mu\text{m}$ , presentan cúmulos de partículas en sus superficies (C,D). El análisis por EDS (F), de las partículas mostradas en la imagen (E), presentan intensidades de Ni y Cu. El Cu proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra. Los nanotubos encapsulan partículas de Ni en sus puntas (G,H) de longitudes menores a  $227 \text{ nm}$  y con diámetros menores a  $67 \text{ nm}$ .

PROCESOS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las imágenes de SEM obtenidas de las muestras S14, S15 y S16, figuras III.26, 27 y 28 respectivamente, muestran la formación de aglomerados, partículas encapsuladas de Co y carbono amorfo, y hojuelas lisas como en el caso de la muestra S14. Algunos de estos aglomerados contienen nanotubos que pueden ser observados a alta amplificación (Fig. III.26d, III.28d). Los pocos tubos observados en esta muestra mostraron una morfología tipo bambú (Fig. III.26g) y tubos conformados únicamente de cilindros concéntricos (Fig. III.26f). En la muestra S16 se observaron nanotubos sin una morfología tipo bambú. El microanálisis por EDS (Fig. III.26h y III.28f) de las partículas (Fig. III.26e, III.28e), en las puntas (Fig. III.26f y III.28g) y en el interior de los nanotubos (Fig. III.26g) mostraron la presencia de cobalto. Las propiedades más importantes de cada muestra son presentadas en la tabla III.13 y 14.

**Tabla III.13.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresiones de gases de una solución de *cobaltoceno* en *bencilamina* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por SEM.

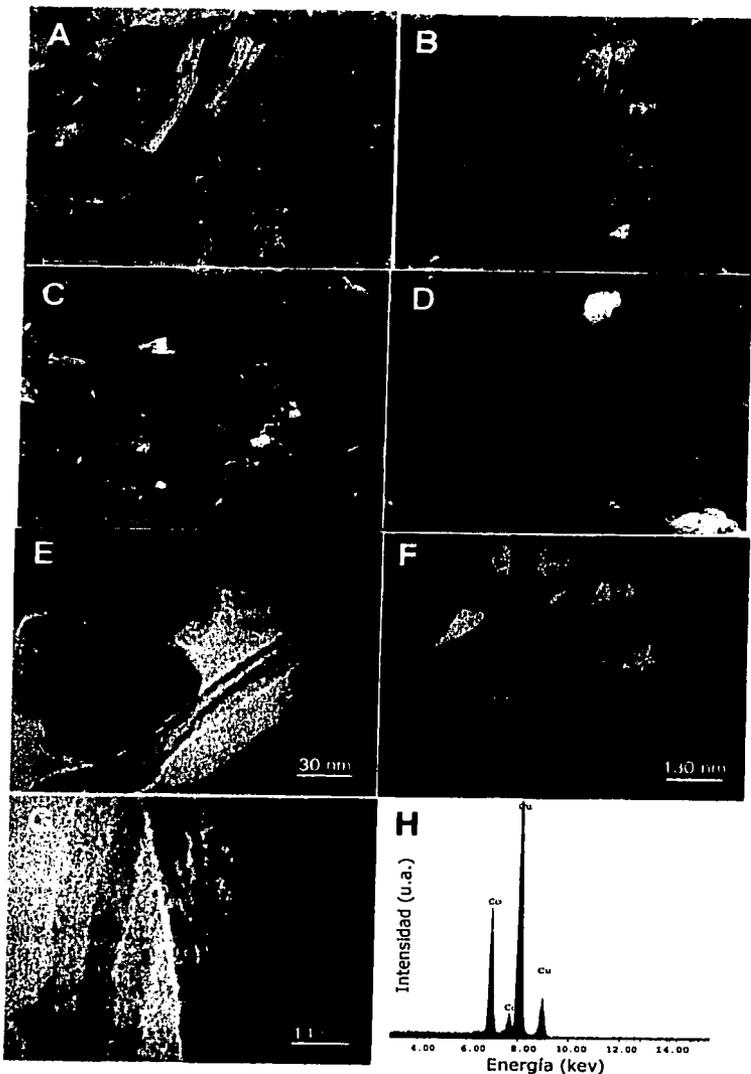
El símbolo "x" indica que no fue posible obtener la longitud de los tubos por SEM.

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S14: 2.5%	10% por área	No	X
S15: 5.0%	10% por área	No	X
S16: 10%	10% por área	No	X

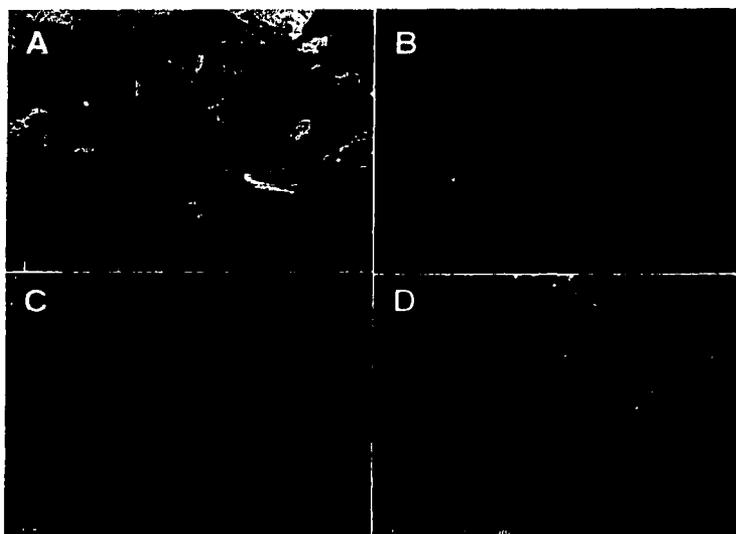
**Tabla III.14.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *cobaltoceno* en *bencilamina* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por TEM.

El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

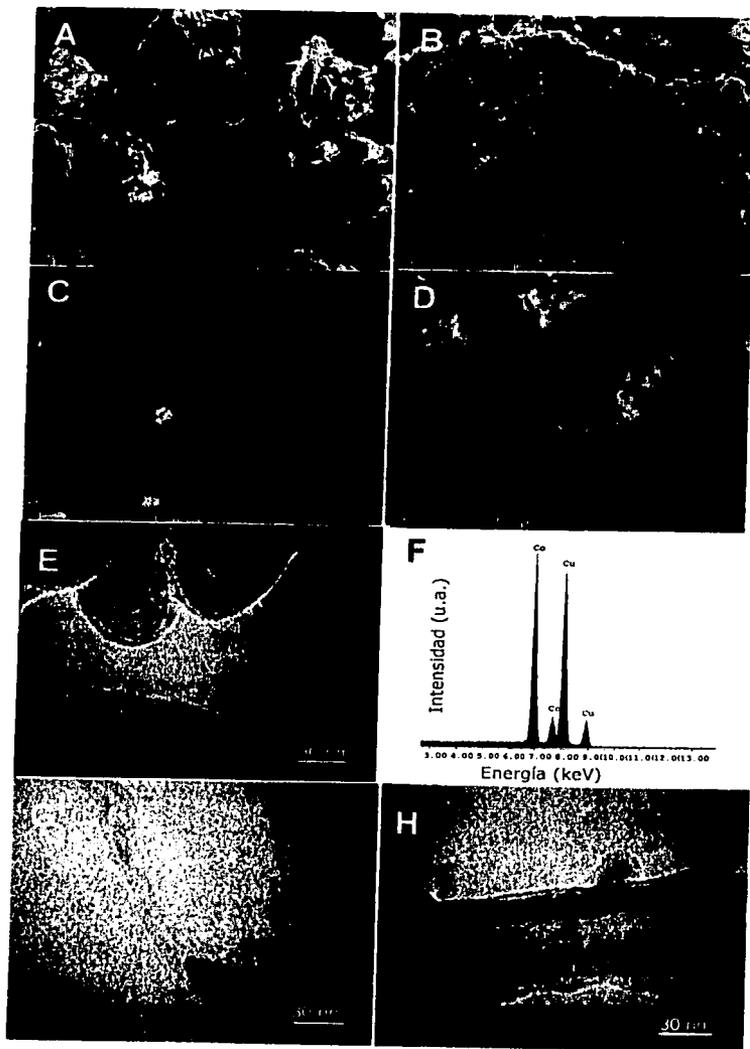
Muestra	Nanotubos			Cobalto Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	interior			
S14: 2.5%	Bambú	27 nm	7 nm	Alambre: Co	69 nm	7 nm
	Normal	55 nm	14 nm			
S16: 10%	Normal	20-50nm	6-24 nm	Puntas: Co	13 nm	13 nm
				Alambre: Co	53 nm	13 nm



**Fig. III.26.** Imágenes de SEM (A,B,C,D) y TEM (E,F,G) de la muestra S14, obtenida de una solución de cobaltoceno (2.5% por peso) en bencilamina por el método de atomización por compresión de gases. El material, en su mayoría, exhibe hojuelas de material amorfo (A,B,E) y un bajo porcentaje (10% por área) de nanotubos no alineados (D) es una ampliación de (C). Los nanotubos se presentan con forma tipo bambú (G), y compuestos solamente de cilindros concéntricos (F). Algunos nanoalambres de cobalto (G) con longitudes menores a 69 nm y diámetros de 7 nm son encontrados. El análisis por EDS (H), del nanotubo con material en su interior (G), indica la presencia de Co y Cu. El Cu proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.



**Fig. III.27.** Imágenes de SEM, de la muestra S15 obtenida de una solución de cobaltoceno (5.0% por peso) en bencilamina por el método de atomización por compresión de gases, presentan bastantes aglomerados (95% por área) (A), sin una clara evidencia de nanotubos. Al realizar un acercamiento a estos aglomerados (A,C,D), tomados en distintas regiones, su morfología presenta un material amorfo (B), y un material granular (C,D), posiblemente de partículas de Co envueltas por carbono.



**Fig. III.28.** Una producción del 90% por área de aglomerados de partículas y material amorfo (A,B) muestran las imágenes de SEM de la muestra S16, obtenida de una solución de cobaltoceno (10.0% por peso) en bencilamina por el método de atomización por compresión de gases. Pocas regiones como la de la imagen (C) presentan nanotubos al ampliar la región (D). Imágenes de TEM muestran nanotubos con partículas en las puntas (E) y en el interior (G,H). El análisis por EDS (F), de las partículas mostradas en (E), exhiben intensidades de Co y Cu. El Cu proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.

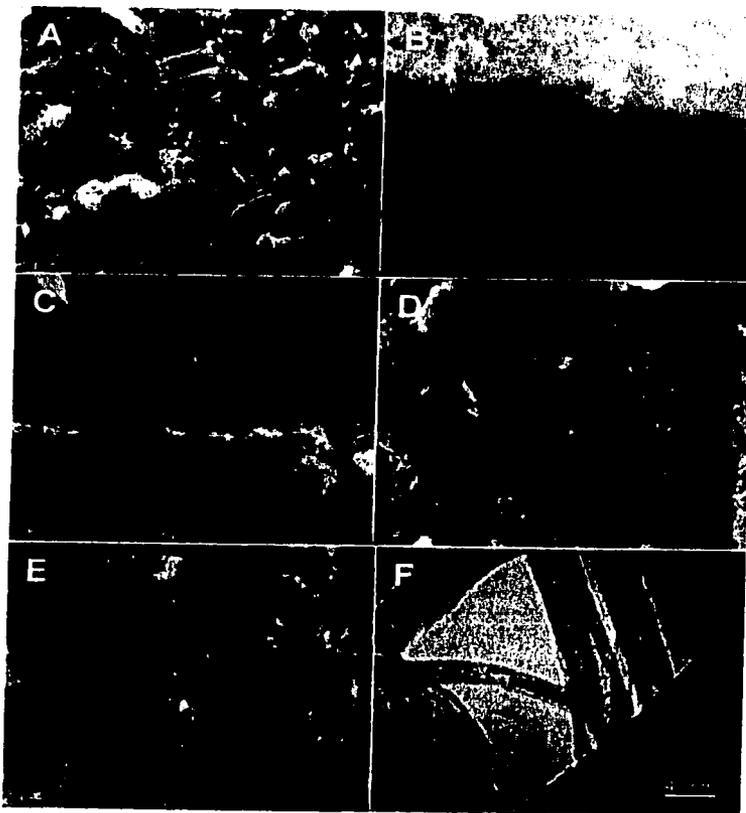
Las imágenes en las figuras III.29-30, 31 y 32-33 corresponden a las muestras S17, S18 y S19, obtenidas de una solución de ferroceno y níqueloceno en bencilamina a diferentes concentraciones (ver tabla III.8). Las tres muestras presentaron nanotubos alineados, observando un mejor ordenamiento de éstos al incrementarse la concentración de ferroceno y níqueloceno (Fig. III.129c, 31c, 32c). Las imágenes de TEM de las muestras S17 y S19 presentan nanotubos tipo bambú (Fig. III.29f, 32f). Únicamente en la muestra S17 se encontró hierro y níquel encapsulado en las puntas de los nanotubos (Fig. III.30d). La muestra S19 presentó picos de hierro (Fig. III.32h). Para el caso de la muestra S17 se obtuvieron los siguientes porcentajes (tabla III.15).

**Tabla III.15.** Porcentajes obtenidos de la muestra S17 por EDS

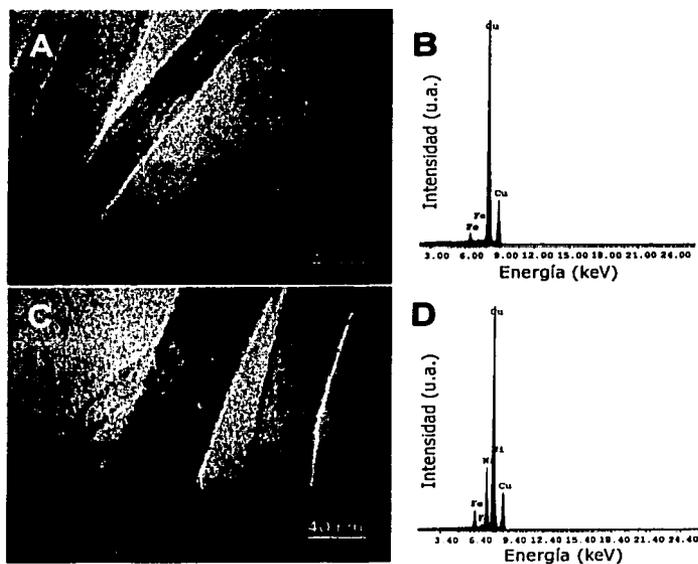
Elemento	%Peso	%Atómico
FeK	25.6	26.5
NiK	74.4	73.5
Total	100.0	100.0

En las muestras S17 y S19 se encontró material encapsulado en el interior de los nanotubos, figuras III.30a y 33a,b, respectivamente. Los correspondientes espectros por EDS únicamente mostraron intensidades concernientes al hierro, sin presencia de níquel (Fig. III.30b).

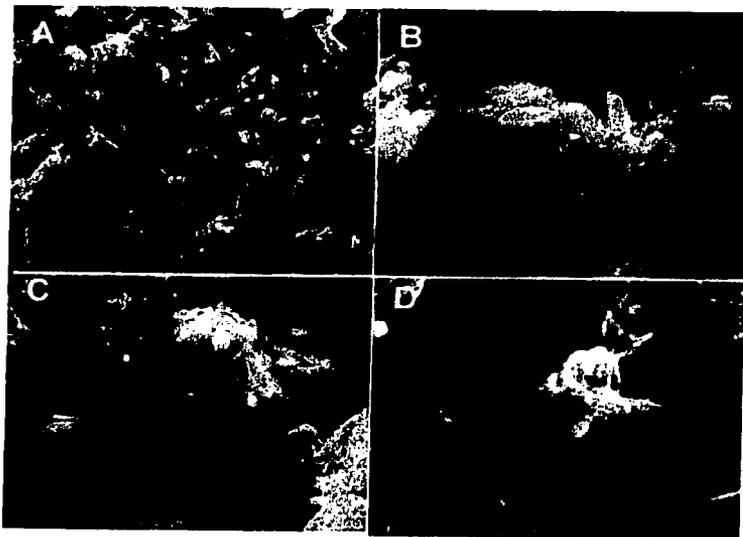
La muestra S20 de una solución de hierro y níquel en bencilamina al 2.5% por peso presentó una alta producción (90% por área) de nanotubos "desordenados" (ondulados) y con pocos aglomerados de partículas y carbono amorfo (Fig. III.34).



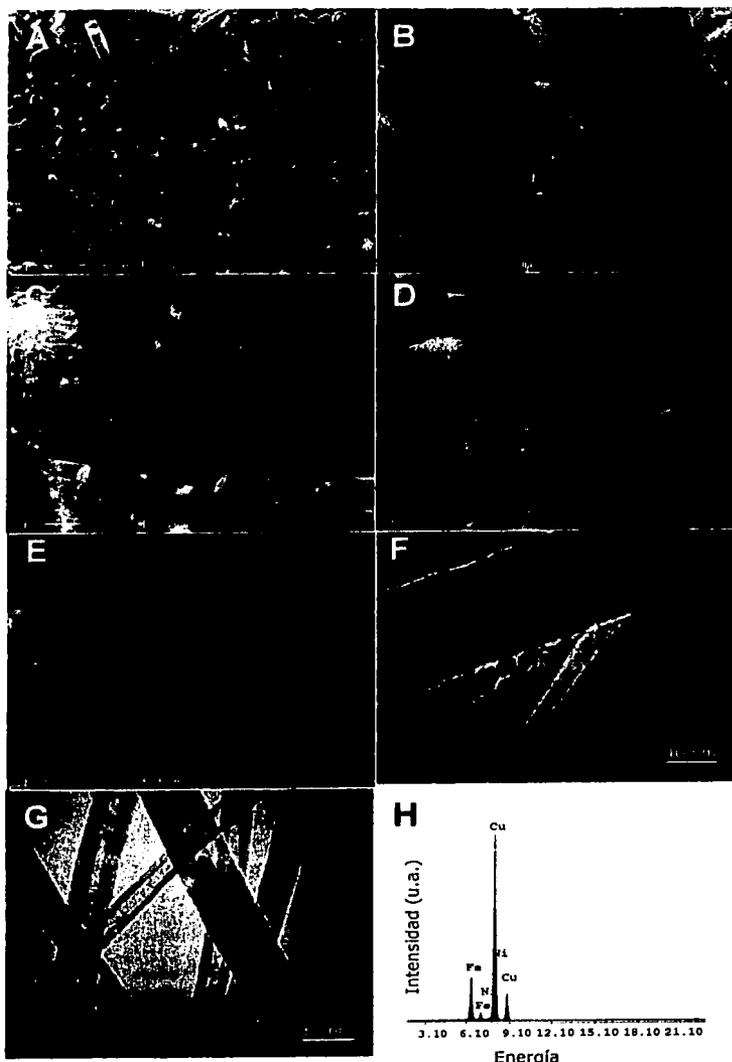
**Fig. III.29.** Imágenes de SEM de la muestra S17, obtenida de una solución de ferroceno y niqueloceno en bencilamina al 2.5% por peso por el método de atomización por compresión de gases, muestran la producción (70% por peso) de nanotubos (A,B) con baja linealidad y puntas desordenadas (C,D). En las superficies de las hojuelas muestran puntas de los nanotubos y cúmulos de partículas y/o material de carbono amorfo (D,E). La imagen de TEM (F) exhibe nanotubos tipo bambú, de longitudes alrededor de 7  $\mu\text{m}$  con diámetros interior y exterior de 9 y 27 nm, respectivamente.



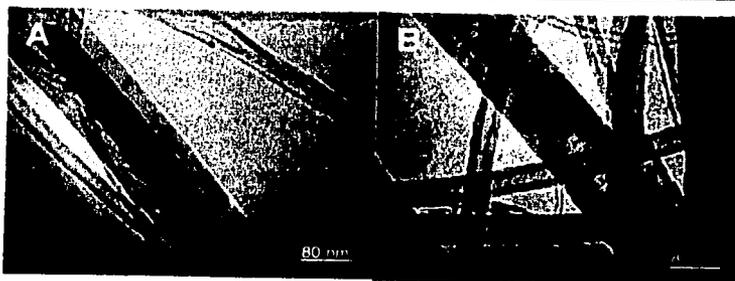
**Fig. III.30.** Imágenes de TEM (A,B) de la muestra S17. La imagen (A) muestra material encapsulado en los nanotubos, el nanoalambre presenta longitudes de 164 nm con un diámetro de 6 nm. La partícula mostrada en la punta del nanotubo (C) presenta una longitud de 164 nm y diámetro de 6 nm. El análisis por EDS (B,D) del material encapsulado en el nanotubo (B), muestra intensidades del Fe, y en la punta del nanotubo (C) al Fe y Ni. El pico de Cu, en ambos espectros, proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.



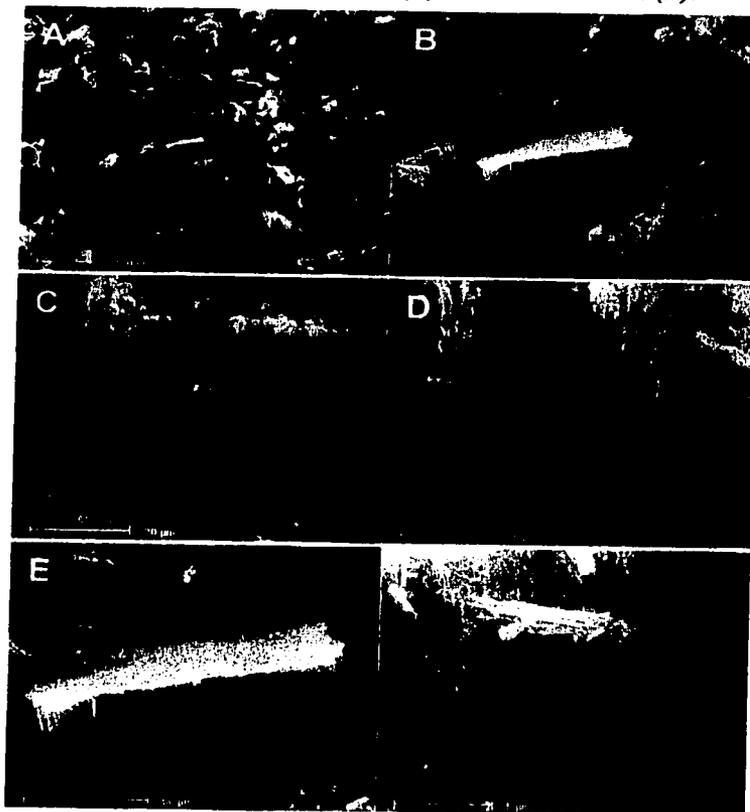
**Fig. III.31.** Imágenes de SEM de la muestra S18, obtenida de una solución de ferroceno y niqueloceno en bencilamina al 5.0% por peso sintetizada por el método de atomización por compresión de gases, presentan la producción (70% por área) de nanotubos (A) con longitudes de  $32\ \mu\text{m}$  (B,C). La producción de partículas y carbono amorfo fue formada en la superficie de las hojuelas de nanotubos (C). Los diámetros de los nanotubos son homogéneos,  $130\ \text{nm}$  (D).



**Fig. III.32.** Imágenes de SEM (A,B,C,D) y TEM (E,F,G) de la muestra S19, obtenida de una solución de ferroceno y níqueloceno en bencilamina al 10.0% por peso sintetizada por el método de atomización por compresión de gases. La producción de nanotubos, con longitudes de 80  $\mu\text{m}$  (A,B) y linealidad baja, ya que presentan ondulaciones (C,E), es alta (95% por área). Poca presencia de partículas es observada (D). Los nanotubos muestran una forma tipo bambú (F), con partículas en las puntas en forma cónica (G) con longitudes menores a 380 nm y diámetros de 71 nm. Análisis por EDS (H), del material contenido en la punta del nanotubo mostrado en la imagen (G), presenta intensidades del Fe, Ni y Cu. Este último de la rejilla en que fue depositada la muestra.



**Fig. III.33.** Imágenes de TEM de la muestra S19, presentan el material encapsulado en los nanotubos, con longitudes de 738 nm y diámetro de  $\sim 35$ nm. La imagen de (B) es continuación de (A).



**Fig. III.34.** Imágenes de SEM de la muestra S20, obtenida de una solución de ferroceno y níqueloceno, en bencilamina al 5.0% por peso a través del método de atomización. Se muestra la alta producción (90% por área) de nanotubos (A,B) con baja linealidad (C,D) y puntas desordenadas (F), sin aglomerados de partículas y/o carbono amorfo en las superficies de las hojuelas (E). Los nanotubos presentan longitudes de alrededor de  $52 \mu\text{m}$ .

Las tablas III.16 y 17 presentan las propiedades más importantes de cada muestra, para el caso de ferroceno y niqueloceno en bencilamina a diferentes concentraciones (muestras S17, S18 y S19), obtenidas al ser observadas por SEM y TEM.

**Tabla III.16.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *ferroceno* y *niqueloceno* en *bencilamina* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por SEM.

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S17: 2.5%	70% por área	Si	7 µm
S18: 5.0%	70% por área	Si	32 µm
S19: 10%	90% por área	Si	80 µm
S20: 5.0%	90% por área	Si	52 µm

**Tabla III.17.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *ferroceno* y *niqueloceno* en *bencilamina* a (850°C, 2 lit/min) diferentes concentraciones. Muestras observadas por TEM. El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

Muestra	Tipo	Nanotubos		Hierro/niquel Encapsulado		
		Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
S17: 2.5%	Bambú	56 nm	9 nm	Puntas: Fe/Ni	164 nm	55 nm
				Interior: Fe	164 nm	6 nm
S19: 10 %	Bambú Normal	80 nm	18 nm	Puntas: Fe	380 nm	71 nm
		107 nm	35 nm	Interior: Fe	738 nm	35 nm

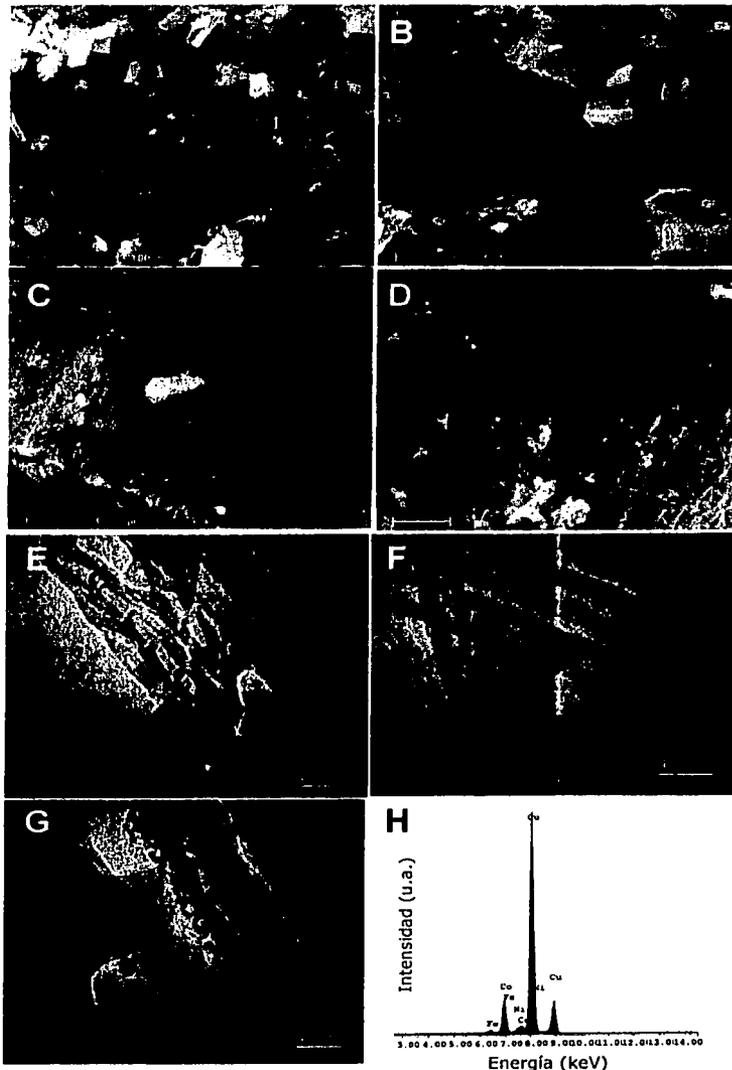
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las muestras S21, S22 y S23 (Fig. III.35, 36 y 37, respectivamente), corresponden a la pirólisis de una solución de ferroceno, níqueloceno y cobaltoceno en bencilamina a diferentes concentraciones (tabla III.8). Las imágenes de SEM muestran pocos aglomerados de partículas encapsuladas y carbono amorfo. Al incrementarse la concentración de la mezcla en la bencilamina se obtienen nanotubos más ordenados, esto es notorio al comparar las figuras III.35d y 37d.

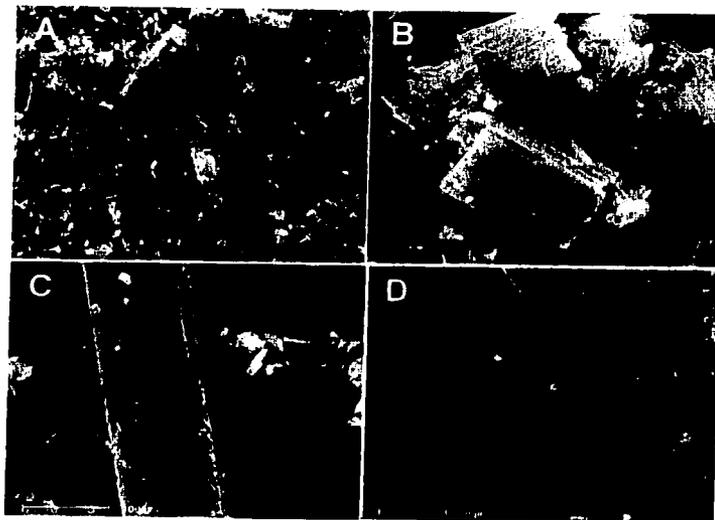
La muestra S21 presenta en su mayoría nanotubos tipo bambú (Fig. III.35e) sin partículas en las puntas. La muestra también mostró tubos "normales" (totalmente constituidos de cilindros concéntricos), como los mostrados en la figura III.35f. Algunos de estos tubos se encontraron semilenos (Fig. IV.35g). El microanálisis obtenido por EDS en esta región mostró intensidades correspondientes al hierro, níquel y cobalto (Fig. III.35h), los porcentajes son proporcionados en la tabla III.18. Para determinar la(s) fase(s) de la aleación FeCoNi presente(s) en esta muestra se realizó difracción de rayos X de polvos. Sin embargo, el patrón obtenido no mostró picos con una significativa intensidad de alguna fase, para ser observados e indexados, a pesar de que el análisis por EDS mostró la presencia de estos elementos. Una razón de no observar picos es quizás por el tamaño (nanométrico) de la aleación dentro de los nanotubos y a la poca cantidad del material encapsulado, lo que levantaría picos débiles que se confunden con el ruido de fondo.

**Tabla III.18.** Porcentajes obtenidos de la muestra S21 por EDS

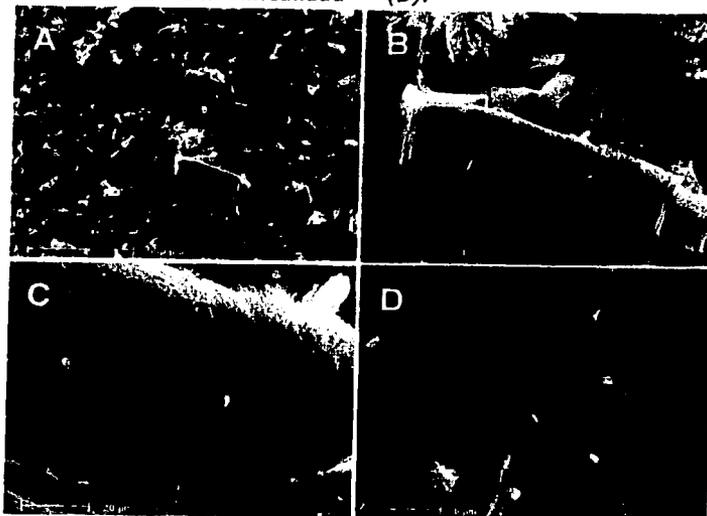
Elemento	%Peso	%Atómico
FeK	5.3	5.6
CoK	86.3	86.0
NIK	8.3	8.3
Total	100.0	100.0



**Fig. III.35.** Imágenes de SEM (A,B,C,D) y TEM (E,F,G) de la muestra S21, obtenida de una solución de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  y  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  en bencilamina al 2.5% por peso. Aglomerados de partículas y nanotubos (70% por área) son mostrados (A,B). Los nanotubos presentan baja linealidad (C,D), con longitudes de  $33 \mu\text{m}$ . Dos tipos de nanotubos son encontrados, la forma tipo bambú (E) y aquellos que solamente están comprendidos por cilindros concéntricos (F). Los nanoalambres observados (G) presentan una longitud de 250 nm con un diámetro de 10nm. El análisis por EDS (H), del nanotubo mostrado en el inciso (G), muestra la presencia del Fe, Ni y Co. La intensidad del Cu en el espectro por EDS proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.



**Fig. III.36.** Imágenes de SEM, de la muestra S22, obtenida de una solución de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  y  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  en bencilamina al 5.0% por peso, muestran la producción (80% por área) de nanotubos alineados (A,B), de longitudes  $106 \mu\text{m}$ , con algunos aglomerados de partículas y/o carbono amorfo en la superficie de las hojuelas (C) y casi nula presencia de cúmulos de partículas entre los nanotubos (D). Además los nanotubos no se presentan con ondulaciones, lo que demuestra su alta linealidad (D).



**Fig. III.37.** Imágenes por SEM de la muestra S23, obtenida de una solución de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  y  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  en bencilamina al 10.0% por peso. La imagen (A) muestra una buena producción (95% por área) de nanotubos (B) alineados (D) con longitudes de  $75 \mu\text{m}$ . Las terminaciones de los nanotubos (C) se muestran desalineadas y sin la presencia de partículas.

Las características más importantes de cada muestra, para el caso de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  y  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  en bencilamina a diferentes concentraciones, son presentadas en las tablas III.19 y 20.

**Tabla III.19.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización de una solución de **Ferroceno, Niqueloceno y Cobaltoceno en bencilamina** (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones.

Muestra observada por TEM.

El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S21: 2.5%	70% por área	Si	33 $\mu\text{m}$
S22: 5.0%	80% por área	Si	106 $\mu\text{m}$
S23: 10%	90% por área	Si	75 $\mu\text{m}$

**Tabla III.20.** Dimensiones del producto obtenido por el método atomización de una solución de **ferroceno, niqueloceno y cobaltoceno en bencilamina** (850°C, 2lit/min) a diferentes concentraciones. Muestra observada por TEM.

El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

Muestra	Nanotubos			Hierro/niquel/cobalto Encapsulado		
	Tipo	Diámetro			Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior	Sitio		
S21: 2.5%	Bambú	27 nm	9 nm	Alambre: Fe/Ni/Co	250 nm	10 nm
	Normal	44 nm	10 nm			

### III.2.2.2 Volumen Constante de Tolueno

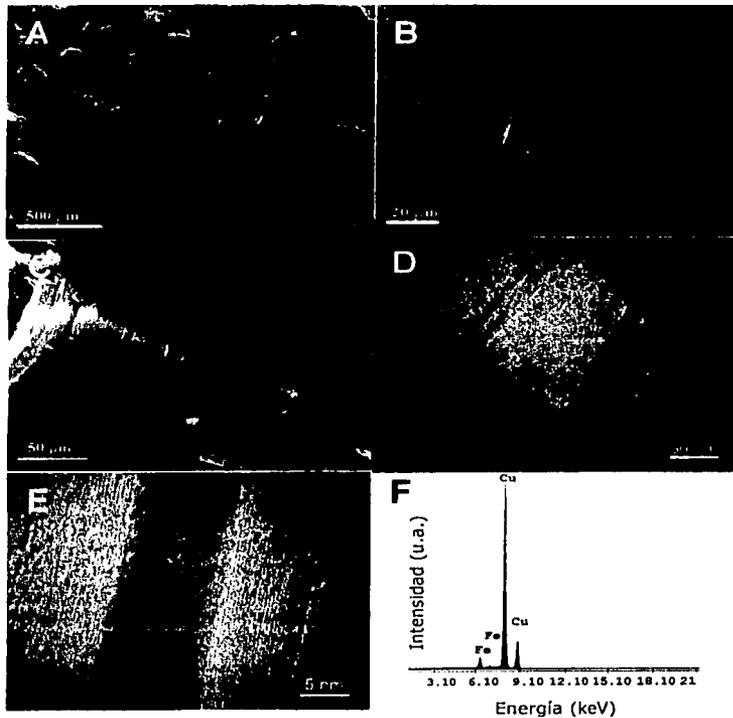
En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las muestras sintetizadas con distintos metallocenos, a diferentes concentraciones (ver tabla III.21), utilizando como solvente el tolueno.

Tabla III.21. Variación de metallocenos y concentración,  
Solvente: Tolueno (850°C, 2 lit/min)

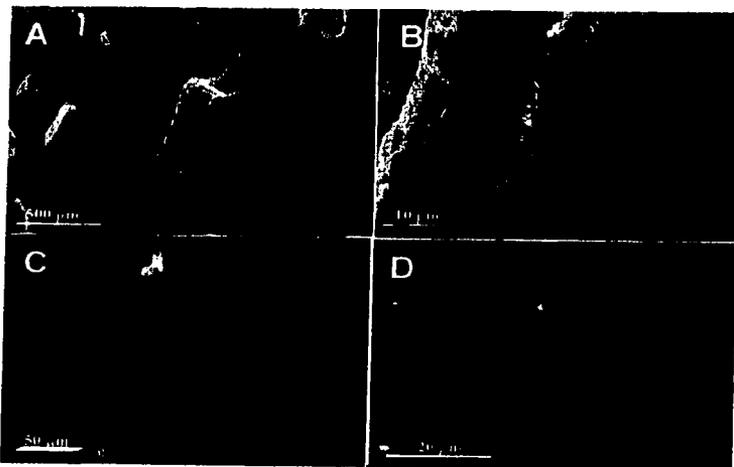
S24	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	2.5	III.38
S25	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	5.0	III.39
S26	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	10.0	III.40
S28	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	2.5	III.42
S29	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	5.0	III.43
S30	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	10.0	III.44
S32	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	2.5	III.46

Las imágenes de SEM de las figuras III.38, 39 y 40 corresponden a las muestras S24, S25 y S26, respectivamente. Estas muestras, obtenidas para una solución de ferroceno en tolueno a diferentes concentraciones (ver tabla III.21), presentan nanotubos alineados. Las imágenes de TEM de las muestras S24 y S26 revelan la presencia de material encapsulado en el interior de los nanotubos (Fig. III.38e, 40e). En estas muestras fue notorio la ausencia de nanotubos tipo bambú. Los espectros obtenidos por EDS indican que el material en el interior de los nanotubos corresponde al hierro (Fig. III.38f y III.40f). La figura III.38e muestra un "alto alineamiento" (sin presencia de defectos) en las capas correspondientes a la zona donde se encuentra encapsulado el hierro.

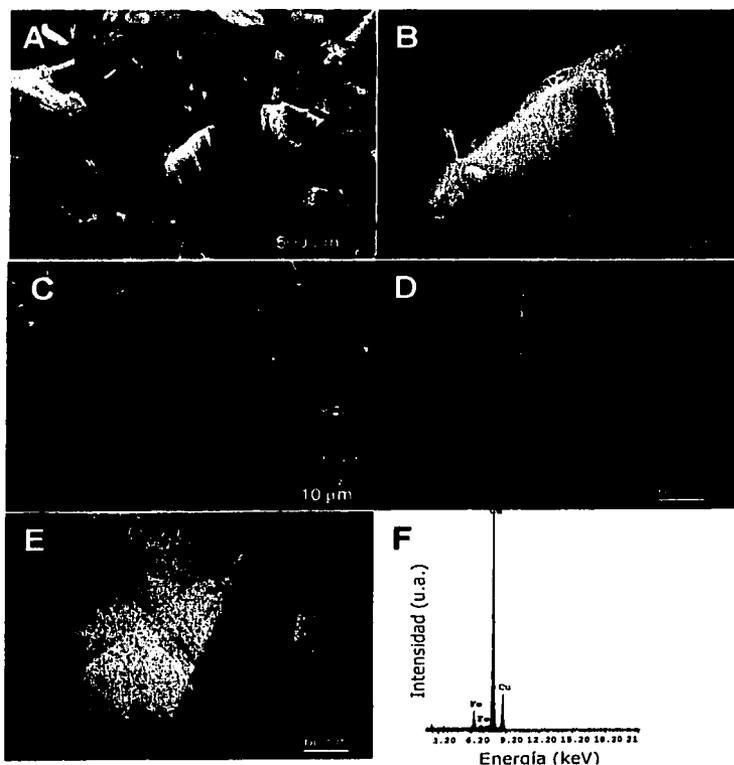
Las tablas III.22 y 23 muestran las características más importantes de las muestras (S24, S25 y S26), para el caso de ferroceno en tolueno a diferentes concentraciones.



**Fig. III.38.** Imágenes de SEM (A,B,C) y TEM (D,E,F) de la muestra S24, obtenida de una solución de ferroceno (2.5% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases. Poca presencia de aglomerados de partículas presenta la muestra (A), en su mayoría, contiene nanotubos alineados (B,C), con longitudes de 96  $\mu\text{m}$ . El tipo de nanotubos observados son aquellos conformados únicamente por cilindros concéntricos (D). Material encapsulado de longitudes menores a 80 nm y diámetros de 9 nm fue encontrado en los nanotubos (E). El análisis por EDS (F), del nanotubo mostrado en la imagen (E), indica la presencia de Fe. El Cu presente también en el espectro proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.



**Fig. III.39.** Imágenes de SEM de la muestra S25, obtenida de una solución de ferroceno (5.0% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases. Nanotubos alineados, con una producción del 90% por área, son mostrados en (A,B). Las longitudes de estos nanotubos son de alrededor de 187  $\mu\text{m}$ . La superficie de la hojuela (B) muestra acumulación de partículas y/o carbono amorfo, una ampliación (C) del otro extremo de la hojuela (B) muestra las puntas con terminaciones desordenadas. La linealidad de los nanotubos es relativamente alta (D).



**Fig. III.40.** Imágenes de SEM (A,B,C) y TEM (D,E) de la muestra S26, obtenida de una solución de ferroceno (10.0% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases. La producción de nanotubos (A), de baja linealidad (B,C), es alta (90% por área) presentando longitudes de 240 μm. Las longitudes del material encapsulado en los nanotubos es variado (D,E). El nanoalambre de la imagen (E) muestra una longitud de 435 nm con un diámetro de 7 nm. El análisis por EDS (F), del nanoalambre (E), indica la presencia de Fe y el Cu proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra

**Tabla III.22.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno en tolueno** (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por SEM.

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S24: 2.5%	90% por área	Si	96 µm
S25: 5.0%	95% por área	Si	187 µm
S26: 10%	90% por área	Si	240 µm

**Tabla III.23.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno en tolueno** a (850°C, 2 lit/min) diferentes concentraciones. Muestras observadas por TEM.

El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

Muestra	Nanotubos			Hierro Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
S24: 2.5%	Normal	16-30 nm	6-13 nm	Alambre: Fe	80 nm	9 nm
S26: 10%	Normal	40 nm	7 nm	Alambre: Fe	435 nm	7 nm

Las imágenes de la figura III.41 corresponden a la muestra S27, obtenida de una solución de níqueloceno en tolueno al 2.5% por peso. Las imágenes de SEM muestran aglomerados de partículas (Fig. III.41a,b), sin una aparente presencia de nanotubos. Por TEM se observaron bastantes nanopartículas como las mostradas en la figura III.41c. El microanálisis por EDS mostró la presencia de cobalto y níquel (Fig. III.41d), esta contaminación (cobalto) proviene por el hecho de haber usado el mismo tubo de cuarzo en el que fueron realizados experimentos de cobaltoceno en tolueno. También se observaron algunos nanotubos como el mostrado en la figura III.27e, en donde el níquel (Fig. III.41f) se encontró encapsulado en la punta (Fig. III. 41e) y en el interior de éste (Fig. III.41b). La imagen de la figura III.41g muestra las capas de grafito que envuelven al material encapsulado en la punta del nanotubo (Fig. III.41e).

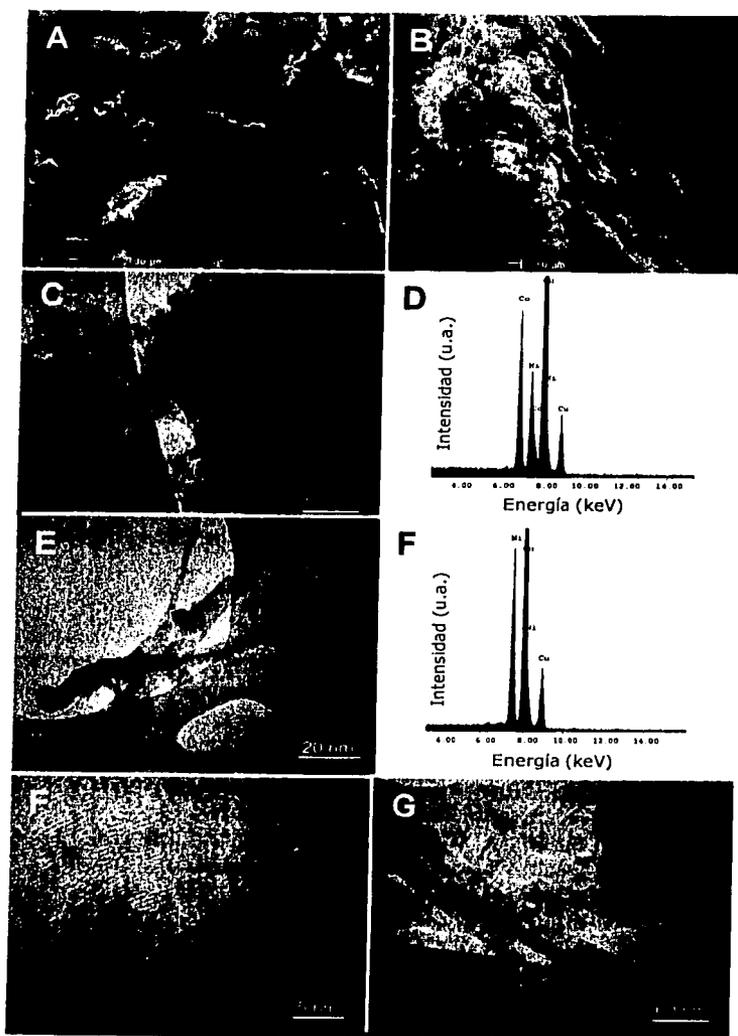
Las tablas III.24 y 25 proporcionan las características más importantes de la muestra.

**Tabla III.24.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido de una solución de *níqueloceno en tolueno* al 2.5% por peso (850°C, 2 lit/min). Muestra observada por SEM. El símbolo x significa que no fue posible obtener la longitud del nanotubo por SEM

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S27	10% por área	No	X

**Tabla III.25.** Dimensiones del producto obtenido de una solución de *níqueloceno en tolueno* al 2.50% por peso (850°C, 2 lit/min). Muestra observada por TEM. El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente por cilindros concéntricos.

Muestra	Nanotubos			Níquel Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
S27	Normal	60 nm	12 nm	Alambre: Ni	258 nm	12 nm



**Fig. III.41.** Imágenes de SEM (A,B,C) y TEM (C,E,G,H) de la muestra S27, obtenida de una solución de níqueloceno ( 2.5% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases. Una baja producción (10% por área) de nanotubos presenta la muestra (A,B), en su mayoría, se encuentran partículas envueltas en carbono amorfo (C), el análisis por EDS (D) de estas partículas indica la presencia de Ni y Co. El cobalto es contaminación proveniente del tubo de cuarzo. El material encapsulado en los nanotubos se encuentra en las puntas (E), el análisis por EDS (F), de este material, indica la presencia de Ni. El pico de Cu en ambos espectros es debido a las rejillas en que fueron soportadas las muestras. El nanoalambre mostrado en (B) presenta una longitud e 258 nm y un diámetro de 12 nm. Las capas de grafeno que envuelve al nanoalambre son mostradas (F).

Las figuras III.42, 43 y 44 corresponden a las muestras S28, S29 y S30, respectivamente. Las imágenes de SEM de las tres muestras, presentan la misma morfología, nanotubos alineados, diámetros homogéneos y la presencia de muy pocos aglomerados de carbono amorfo y/o partículas encapsuladas por carbono amorfo. El patrón de rayos X (Fig. III.42e) obtenido de la muestra S28 presenta picos que corresponden a la aleación Ni<sub>35</sub>Fe<sub>65</sub> (invar).

Imágenes de TEM de la muestra S30 exhiben nanotubos semillenos de Fe (Fig. III.44e, f y g). El microanálisis por EDS realizado en el nanotubo (Fig. III.44g) mostró intensidades correspondientes al hierro y níquel, con los siguientes porcentajes (tabla III.26).

**Tabla III.26.** Porcentajes obtenidos de la muestra S30 por EDS

Elemento	%Peso	%Atómico
FeK	78.5	79.4
NiK	21.5	20.6
Total	100.0	100.0

Un resumen de las características más importantes de cada muestra, para el caso de ferroceno y niqueloceno en tolueno a diferentes concentraciones (ver tabla III.21), son proporcionadas en la tabla III.27 y 28.

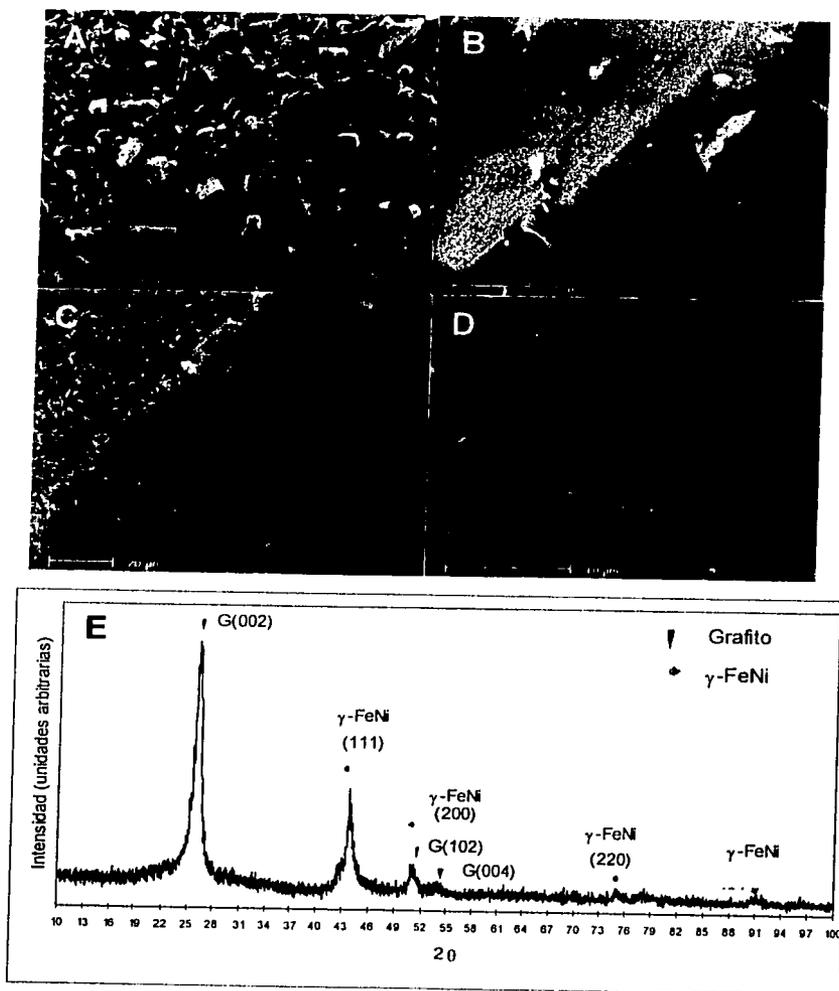
**Tabla III.27.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *ferroceno/niqueloceno en tolueno* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por SEM.

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S28: 2.5%	90% por área	Si	70 µm
S29: 5.0%	90% por área	Si	166 µm
S30: 10%	90% por área	Si	112µm

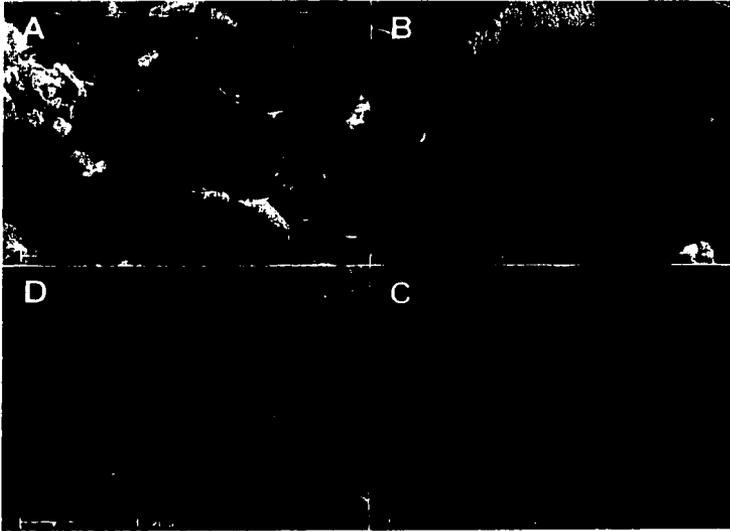
**Tabla III.28.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *ferroceno/niqueloceno en tolueno* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por SEM.

El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

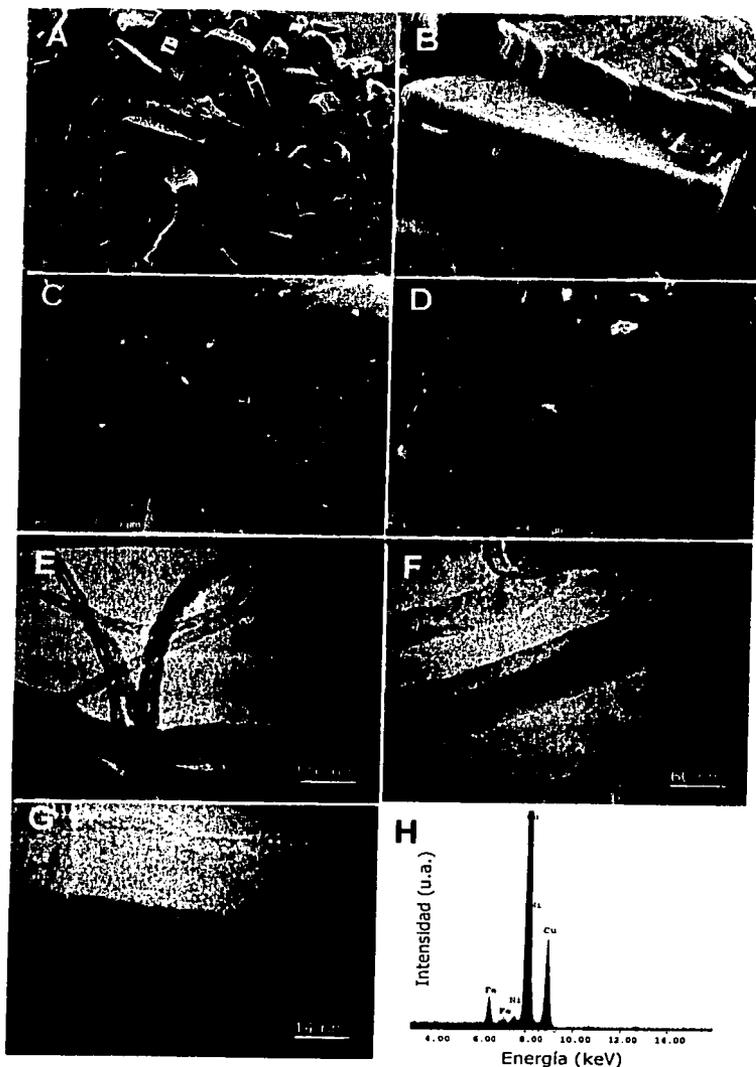
Muestra	Nanotubos			Hierro/níquel Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
S30: 10%	Normal	60 nm	24 nm	Alambre: Fe/Ni	220 nm	24 nm



**Fig. III.42.** Imágenes de SEM (A,B,C,D) de la muestra S28, obtenida de una solución de ferroceno/niqueloceno (2.5% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases, mostrando nanotubos alineados (90% por área), con longitudes de 70  $\mu\text{m}$ , y poca presencia de partículas (A,B). La linealidad de los nanotubos es relativamente baja (C,D). El patrón de difracción de rayos X (E) presenta las reflexiones del grafito y de la fase  $\gamma\text{-FeNi}$  (invar).



**Fig. III.43.** Imágenes de SEM de la muestra S29, obtenida de una solución de ferroceno y niqueloceno (5.0% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases. El producto obtenido muestra nanotubos alineados (90% por área), presentando poca formación de aglomerados de partículas (A,B). Las longitudes obtenidas son del orden de  $166\ \mu\text{m}$  (b). La linealidad de los tubos es relativamente buena (C,D)



**Fig. III.44.** Imágenes de SEM (A,B), de la muestra S30, obtenida de una solución de ferroceno y níqueloceno (10% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases, presentan la alta producción de nanotubos (90% por área) de longitudes de 112  $\mu\text{m}$  (A,B). La linealidad de los tubos es relativamente alta (C,D), algunos aglomerados de partículas se encuentran entre los nanotubos (C). La cantidad material encapsulado en los nanotubos de muestra longitudes de 220 nm (E,F), y diámetros (G) de 24 nm. El análisis por EDS (H) de este nanoalambre indica la presencia de Fe y Ni. El pico de Cu en el espectro proviene de la rejilla en que fue soportada la muestra.

La figura III.45 corresponde a la muestra S31 obtenida de una solución de cobaltoceno en tolueno al 2.5%. Las imágenes de SEM presentan una muestra con abundantes aglomerados, sin la presencia de nanotubos. Sin embargo, por TEM se logró observar escasos nanotubos (Fig. IV.45c, la flecha indica uno de ellos). En la Figura III.45d se observan partículas nanométricas, así como un tubo encapsulando material en su punta, el análisis por EDS en esta región indica la presencia de cobalto.

La figura III.46 presenta imágenes de SEM de la muestra S32 (ver tabla III.19), donde se observan pocos aglomerados (10% por área). Las tablas III.29 y 30 muestran las características más importantes de cada muestra.

**Tabla III.29.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *metalocenos en tolueno* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por SEM.

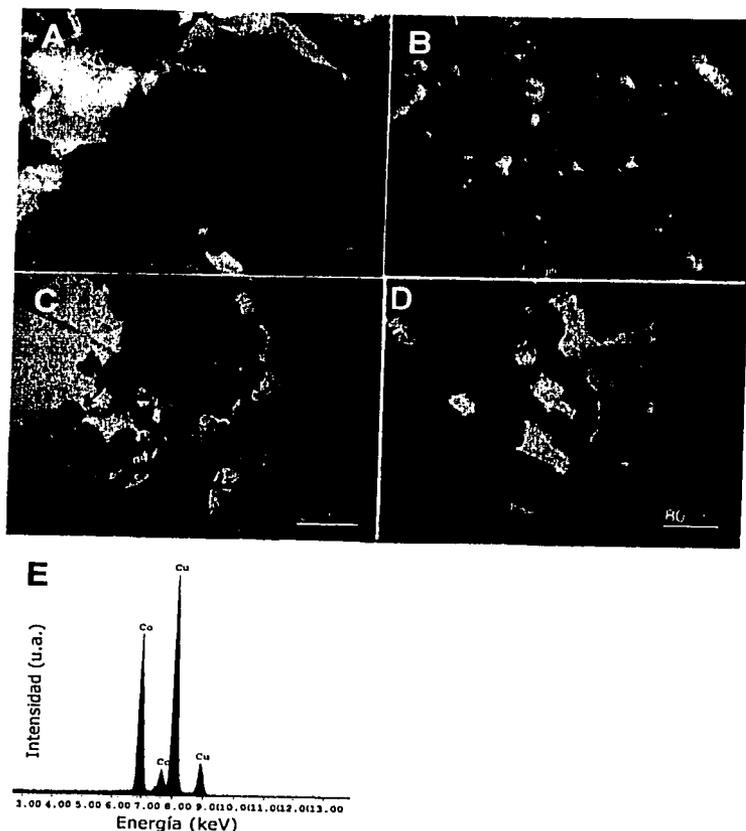
El símbolo x significa que no fue posible obtener la longitud del nanotubo por SEM.

Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud (SEM)
S31: 2.5%	10% por área	No	X
S32: 2.5%	90% por área	Si	108 μm

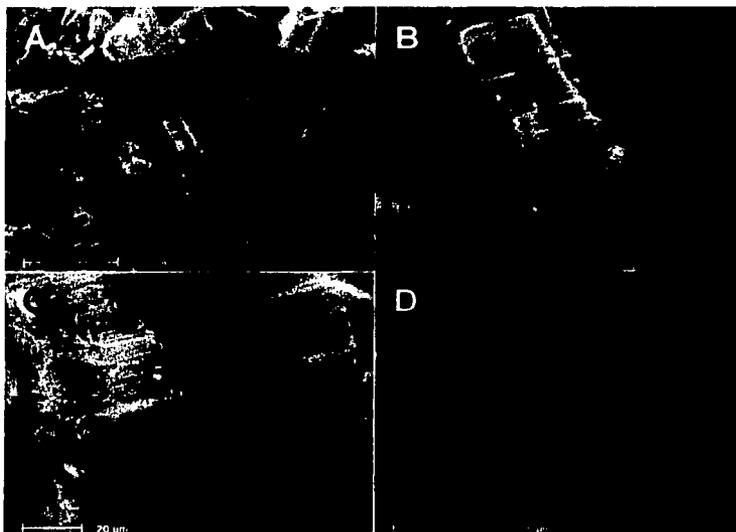
**Tabla III.30.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de *metalocenos en tolueno* (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por TEM.

El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

Muestra	Nanotubos			Material Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
S31	Normal	35 nm	9 nm	Punta: Co	44 nm	9 nm



**Fig. III.45.** Imágenes de SEM (A,B) y TEM (C,D) de la muestra S31, obtenida de una solución de cobaltoceno (2.5% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases. Las imágenes por SEM (A,B) presentan una de las tantas regiones donde únicamente se observaron aglomerados de partículas (90% por área). Imágenes de TEM (C) confirman la presencia de partículas de cobalto envueltas en carbono amorfo. De los pocos tubos observados, en las puntas de estos se encuentran partículas, de longitudes de 44 nm y diámetro de 9 nm (D). El análisis por EDS (E), del material encapsulado en el nanotubo mostrado en la imagen (D), indica la presencia de Co. El pico de Cu en el espectro proviene de la rejilla en que fue soportada la muestra.



**Fig. III.46.** Imágenes de SEM de la muestra S32, obtenida de una solución de ferroceno, níqueloceno y cobaltoceno (2.5% por peso) en tolueno por el método de atomización por compresión de gases. La muestra presenta una alta producción de nanotubos (90% por área) con longitudes de 108  $\mu\text{m}$  (A,B). Es poca la presencia de aglomerados de partículas en las superficies de las hojuelas (C,D). Los nanotubos se presentan algo desordenados (D).

### III.2.2.3 Volumen Constante de Xileno

Esta sección se presentan imágenes de microscopía electrónica y microanálisis de las muestras sintetizadas a partir de la pirólisis de soluciones en xileno ( $C_8H_{10}$ ) con ferroceno a diferentes concentraciones (ver tabla III.31).

Tabla III.31. Variación de concentraciones del ferroceno  
Solvente: Xileno (850°C, 2 lit/min).

S33	$Fe(C_5H_5)_2$	2.5	III.33
S34	$Fe(C_5H_5)_2$	5.0	III.34
S35	$Fe(C_5H_5)_2$	10.0	III.35

Las imágenes de las muestras S33, S34 y S35 obtenidas de una solución de ferroceno en xileno a diferentes concentraciones (ver tabla III.31) se muestran en las figura III.47, 48 y 49, respectivamente. Las imágenes de SEM en estas muestras presentan nanotubos alineados, con pocos aglomerados de partículas. La figura III.47c presenta el patrón de difracción por rayos X de polvos obtenido de la muestra S33, las reflexiones corresponden al grafito con un pequeño, desplazamiento de la reflexión (002), y las fases de  $\alpha$ -Fe y  $Fe_3C$  (cementita). Este patrón es muy parecido al obtenido de la muestra G1 (Fig. III.2) por lo que en la correspondiente sección se encontrará una discusión más amplia.

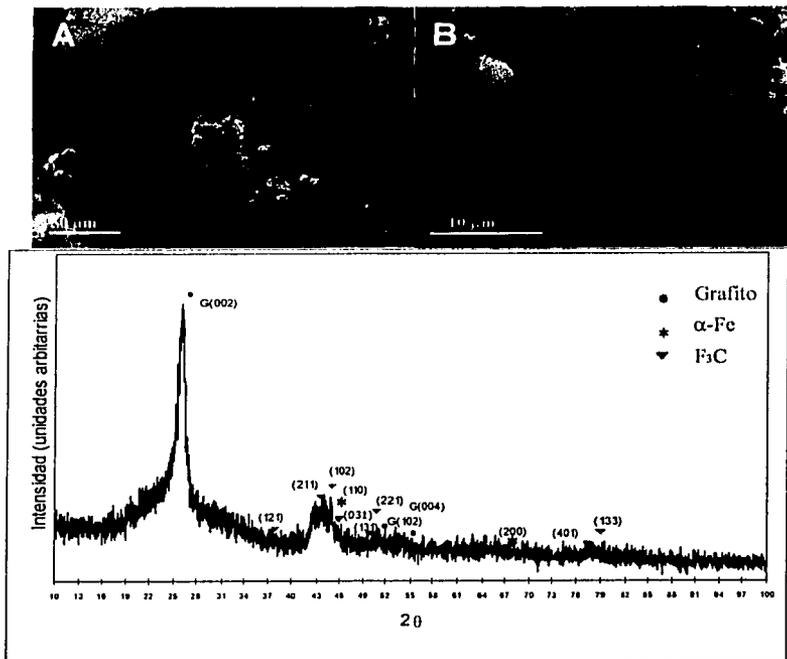
Las imágenes de TEM de la muestra S36 presentan nanotubos encapsulando hierro (figuras III.49c, d, e), como lo indica el espectro de EDS (Fig. III.49f) obtenido del interior del tubo mostrado en la figura III.49e. Las características más importantes de esta muestra y las presentadas anteriormente se encuentran en las tablas III.32 y 33.

**Tabla III.32.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno en xileno** (850°C, 2 lit/min) a diferentes concentraciones. Muestras observadas por TEM

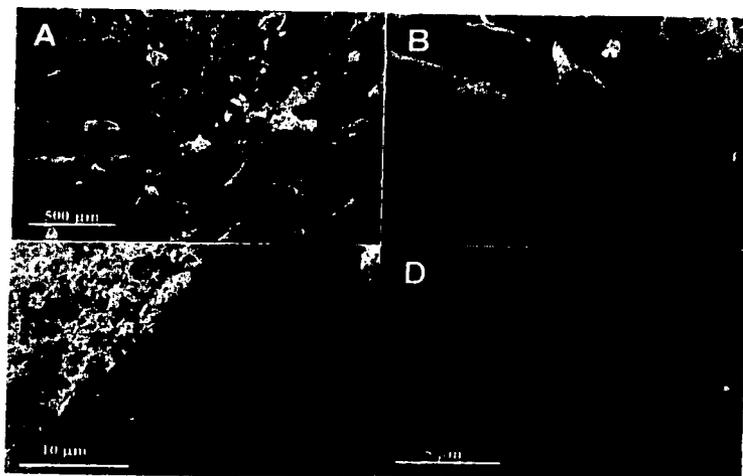
Muestra	Producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S33: 2.5%	90% por área	Si	38 $\mu\text{m}$
S34: 5.0%	80% por área	Si	83 $\mu\text{m}$
S35: 10%	80% por área	Si	180 $\mu\text{m}$

**Tabla III.33.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno en xileno** al 10% por peso (850°C, 2 lit/min). Muestra observada por TEM.  
El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

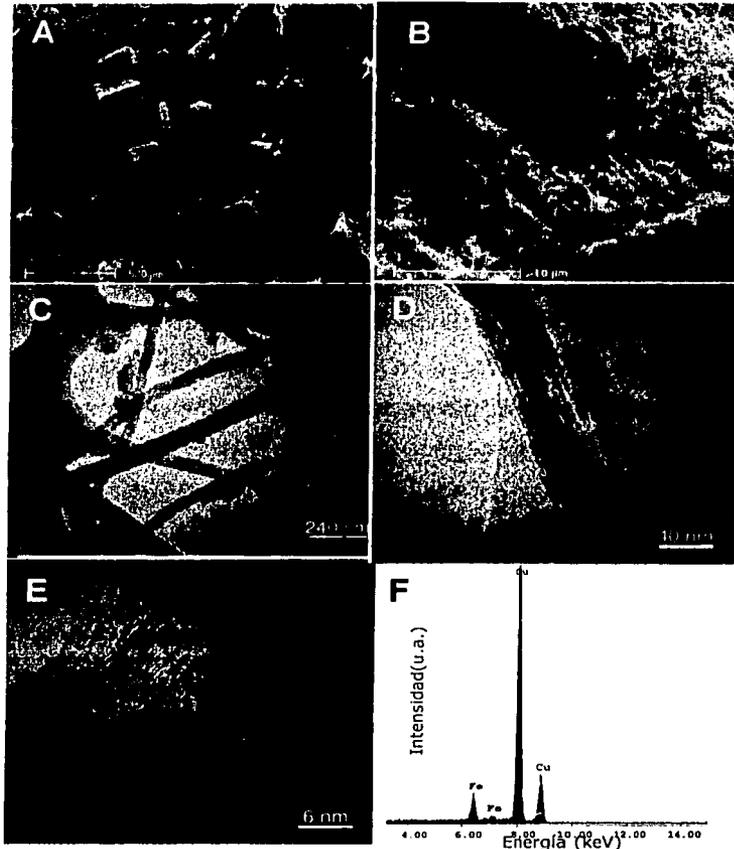
Muestra	Nanotubos		Fe Encapsulado			
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
S35	Normal	72 nm	18 nm	Alambre: Fe	384 nm	18 nm



**Fig. III.47.** Imágenes de SEM de la muestra s33, obtenida de una solución de ferroceno (2.5% por peso) por el método de atomización por compresión de gases, mostrando la producción (80% por área) de nanotubos alineados (A,B). Las longitudes de nanotubos son de alrededor de 38  $\mu\text{m}$ . El Patrón de difracción de rayos X indica la presencia del grafito,  $\alpha\text{-Fe}$  y  $\text{Fe}_3\text{C}$ .



**Fig. III.48.** Imágenes de SEM de la muestra S34, obtenida de una solución de ferroceno (5.0% por peso) en xileno por el método de atomización por compresión de gases. El producto obtenido muestra aglomerados de partículas y nanotubos (80% por área) alineados (A,C,D) algo desordenadas (D). Las longitudes de estos tubos son de  $83\mu\text{m}$  (B).



**Fig. III.49.** Imágenes de SEM (A,B) y TEM (C,D,E) de la muestra S35, obtenida de una solución de ferroceno (10.0% por peso) en xileno por el método de atomización por compresión de gases. La muestra presenta un 80% por área de producción de nanotubos (A) el resto del material se encuentra en forma de aglomerados de partículas en cúmulos o depositados sobre las superficies de las hojuelas de nanotubos (A,B), las longitudes de los nanotubos son de 180  $\mu\text{m}$ . La alineación de los tubos es baja (D). Imágenes por TEM muestran nanotubos parcialmente llenos (C,D) de longitudes menores a 384 nm y diámetros de 18 nm. El análisis por EDS (F), del material encapsulado en el nanotubo de la imagen (E), indica la presencia de Fe, y el pico Cu proviene de la rejilla en que fue soportada la muestra.

### III.2.2.4 Volumen constante de Bencilamina y Tolueno

Esta sección presenta imágenes (Fig. III.50) obtenidas por la pirólisis de soluciones de ferroceno (2.5% por peso) en mezcla con bencilamina y tolueno (tabla III.34). El producto consistió de tapetes conformados de nanotubos alineados de carbono, sobre los tapetes se observó acumulación de material (Fig. III.50c). Los nanotubos presentaron una estructura tipo bambú (Fig. III.59d) y nanotubos conformados de cilindros concéntricos (Fig. III.50f). El material fue encapsulado en interior de los nanotubos (Fig. III.50g) y en sus puntas (Fig. III.50h). El patrón de difracción de rayos X realizado (Fig. III.51) muestra reflexiones correspondiente al grafito,  $\alpha$ -Fe y cementita ( $Fe_3C$ ).

La tabla III.35 y 36 resumen las características más importantes de la muestra S36.

Tabla III.34.

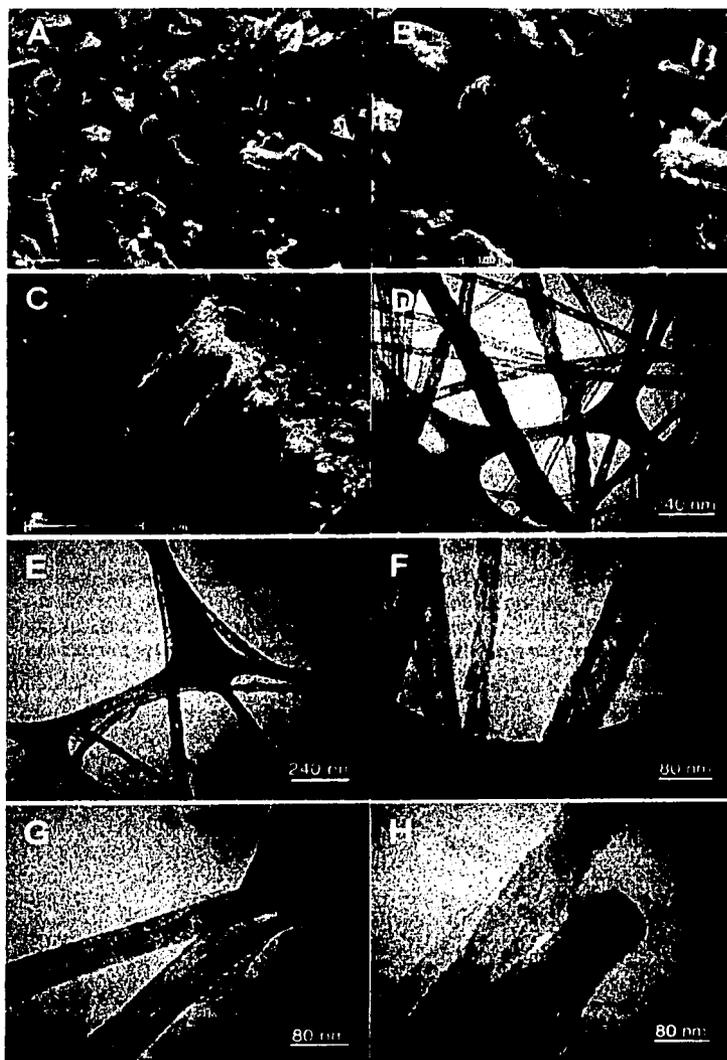
S36	$Fe(C_5H_5)_2$	2.5	2ml Bencilamina 5ml tolueno	III.50-51
-----	----------------	-----	--------------------------------	-----------

**Tabla III.35.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno en bencilamina y tolueno** a 2.5% por peso (850°C, 2 lit/min). Muestra observada por SEM.

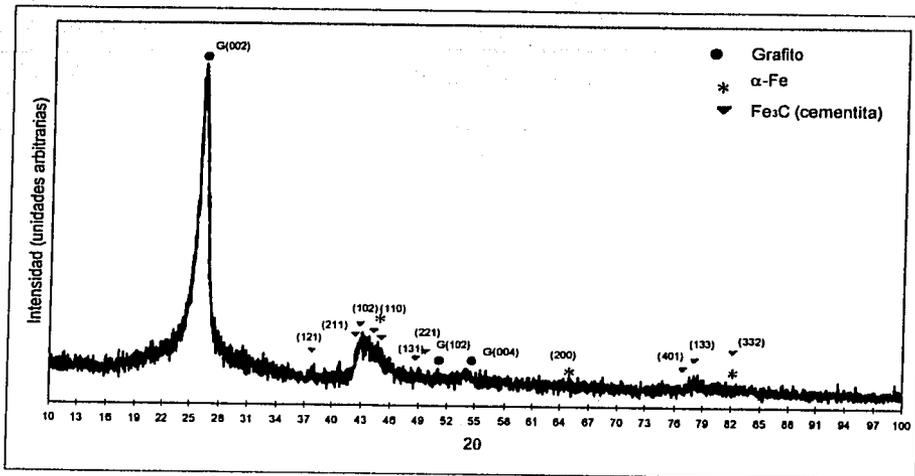
Muestra	producción estimada de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
S36	90% por área	Si	50 $\mu m$

**Tabla III.36.** Dimensiones del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno en bencilamina y tolueno** al 2.5% por peso (850°C, 2 lit/min). Muestra observada por TEM.  
El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

Muestra	Nanotubos			Fe Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
S36	Bambú	80	24	Alambre: Fe	370 nm	8 nm
	Normal	48 nm	8 nm			



**Fig. III.50.** Imágenes de SEM (A,B,C) y TEM (D,E,F,G,H), de la muestra S36 obtenida de una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina (2 ml) y tolueno (5 ml) por el método de atomización, indican una muestra con una alta producción (90% por área) de nanotubos alineados (A). Algunos aglomerados de partículas se encuentran depositados en las superficies de las hojuelas de nanotubos (C). Las longitudes de los tubos son de  $50\ \mu\text{m}$  (B). Los nanotubos presentan distintas morfologías, los compuestos únicamente por cilindros concéntricos (D,F) y los de tipo bambú (E). El material encapsulado se encuentra en el interior de los nanotubos con longitudes menores a  $370\ \text{nm}$  y diámetros de  $8\ \text{nm}$ , así como también en las puntas de éstos con longitudes de  $240\ \text{nm}$  y diámetros de  $75\ \text{nm}$ .

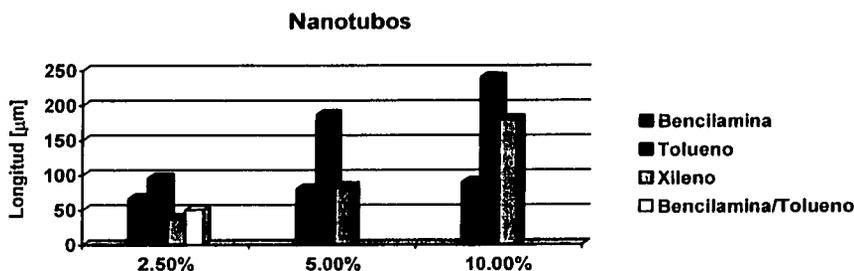


**Fig. III.51.** Patrón de difracción de rayos X de polvos de la muestra S36, obtenida de una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina (2 ml) y tolueno (5 ml) por el método de atomización por compresión de gases. Las reflexiones indican la presencia del grafito,  $\alpha$ -Fe y  $Fe_3C$ .

### III.2.3 Gráficas Comparativas de los Resultados Obtenidos

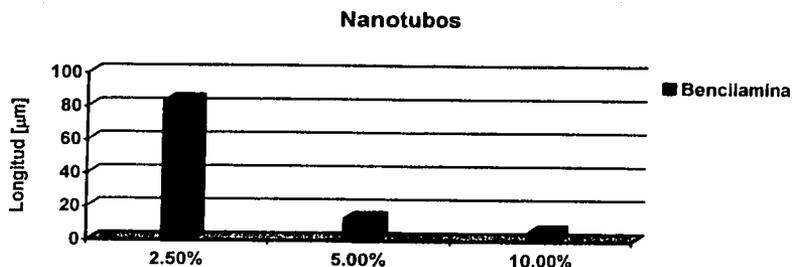
Las siguientes gráficas comparativas son obtenidas de los datos proporcionados en las tablas presentadas en secciones anteriores. Los datos corresponden al producto obtenido mediante el método de atomización por compresión de gases.

De la figura III.52 la gráfica indica que para el ferroceno en bencilamina, tolueno y xileno, la longitud de los nanotubos de carbono incrementa al incrementarse la concentración de metaloceno en el solvente. Esto es muy evidente para el caso del tolueno y xileno. Las longitudes más extensas (240  $\mu\text{m}$ ) se obtienen para un porcentaje del 10% por peso de metaloceno en tolueno. Cabe mencionar, que todas estas muestras presentaron una baja producción de aglomerados de partículas (10% por área).



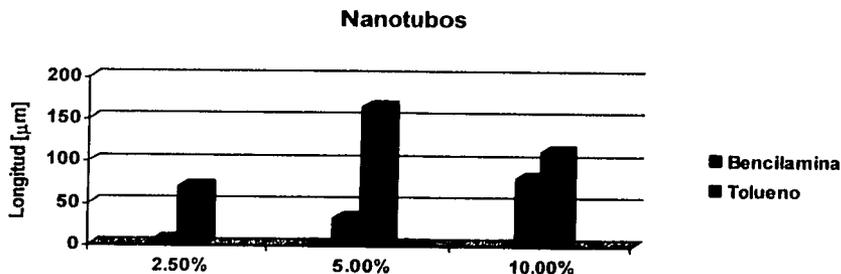
**Figura III.52.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los **nanotubos** obtenidos por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno** con diferentes solventes y concentraciones.

En la figura III.53, se muestran las longitudes obtenidas de una solución de níqueloceno en bencilamina a diferentes concentraciones. En esta gráfica (Fig. III.53) se observa un comportamiento contrario a la gráfica de la figura. III.52, es decir al aumentar el porcentaje de concentración de metaloceno la longitud de los nanotubos decrece, de 83 a 5.5  $\mu\text{m}$ . Cabe mencionar que en el producto, obtenido de níqueloceno en tolueno (al 2.5% por peso) no se observaron nanotubos en imágenes de SEM.



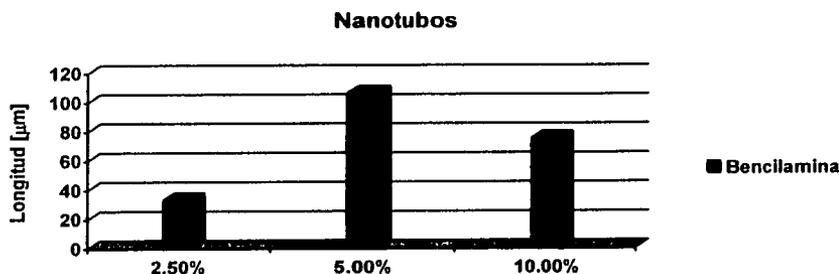
**Figura III.53.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los **nanotubos** obtenidos por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **niqueloceno** con **bencilamina** a diferentes concentraciones.

La siguiente gráfica (Fig. III.54) muestra las longitudes obtenidas de una mezcla de ferroceno y niqueloceno en diferentes soluciones (bencilamina y tolueno). Al incrementar la concentración de la mezcla en bencilamina incrementa la longitud de los nanotubos, mientras que para el tolueno pareciese seguir el mismo comportamiento, pero al 5.0% por peso la longitud obtenida es mayor que al 10% por peso. Es importante enfatizar que con una solución de tolueno el crecimiento de los nanotubos es mayor que para la bencilamina, a cualquier concentración. Esto se debe al nitrógeno que tiende a cerrar las estructuras creando defectos y pentágonos. La máxima longitud se alcanza con tolueno al 5.0% por peso de metaloceno (166 µm).



**Figura III.54.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los **nanotubos** obtenidos por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno** y **niqueloceno** en diferentes soluciones y concentraciones.

La gráfica de la figura III.55 muestra la longitud de los nanotubos obtenidos al utilizar una mezcla de ferroceno, niqueloceno y cobaltoceno en bencilamina. La longitud aumenta cuando la concentración del metaloceno en bencilamina se encuentra entre 2.5% y 5% pero decrece con el 10% por peso. Cabe mencionar, que a una concentración del 2.5% por peso de la mezcla en tolueno se produjeron nanotubos con una longitud mayor (108  $\mu\text{m}$ ) que con bencilamina, a la misma concentración.



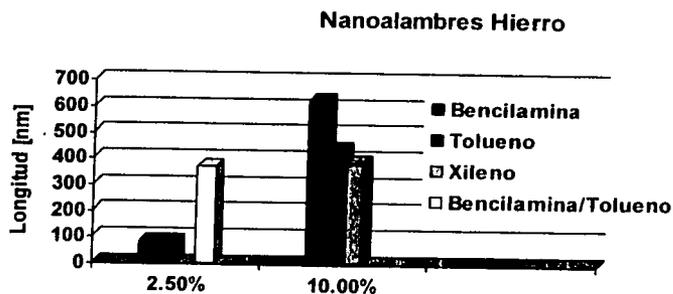
**Figura III.55.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los **nanotubos** obtenidos por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno, niqueloceno y cobaltoceno** en **bencilamina** a diferentes concentraciones.

De las gráficas mostradas arriba se observa que al decrecer la longitud de los nanotubos se incrementan los aglomerados, compuestos por carbono amorfo o partículas envueltas por carbono. Por lo tanto la producción de nanotubos decrece.

Las siguientes gráficas son elaboradas con los datos proporcionados de tablas presentadas en secciones anteriores. Las dimensiones de los nanoalambres, obtenidas de imágenes de TEM y usadas para la elaboración de las siguientes gráficas, corresponden al de mayor longitud.

La figura III.56 presenta las longitudes de los nanoalambres producidos con ferroceno a diferentes concentraciones y soluciones. De esta figura se observa que al incrementarse el porcentaje de metaloceno se incrementa la longitud de los nanoalambres. Esto es evidente al utilizar la bencilamina y el tolueno. El nanoalambre más largo (622 nm) se obtuvo con bencilamina, sin embargo en los sintetizados con tolueno y xileno el diámetro es más homogéneo.

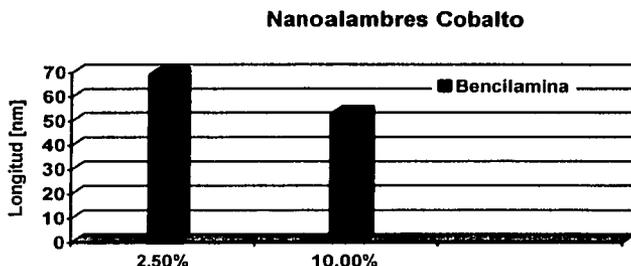
Además con bencilamina se tiene una producción de nanoalambres muy baja (10% por área), la mayor producción consistió de nanotubos tipo bambú (85% por área). En comparación con el uso de tolueno y xileno donde la evidencia de nanoalambres es de 1 por 4 nanotubos "normales".



**Figura III.56.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los **nanoalambres** obtenidos por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **ferroceno** con diferentes solventes y concentraciones.

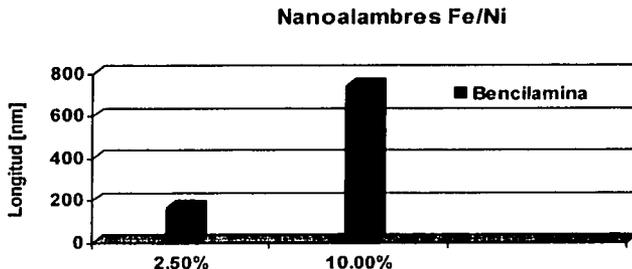
Los nanotubos obtenidos de soluciones de niqueloceno en bencilamina no presentaron material en su interior, sólo en la puntas. La producción consistió de nanotubos tipo bambú. En el caso de tolueno, la evidencia de material en el interior de la muestra fue escasa, la longitud encontrada en un nanotubo fue de 258 nm.

Al realizar la termólisis de cobaltoceno (a diferentes concentraciones) en soluciones de bencilamina y tolueno, no fue posible la observación de nanotubos mediante SEM, la muestra solamente presentó aglomerados. Sin embargo, imágenes de TEM mostraron nanoalambres cuya longitud aumentaba al incrementarse la concentración de metaloceno en la solución (Fig. III.57). Para el caso de tolueno (al 2.5% por peso), no se observó material en el interior de los nanotubos producidos, únicamente se encontró material en sus puntas.



**Figura III.57.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los **nanoalambres** obtenidos por el método de atomización por compresión de gases de una solución de **cobaltoceno** en **bencilamina** a diferentes concentraciones.

La longitud de los nanoalambres (Fig. III.58), obtenidos de una solución de ferroceno y niqueloceno en bencilamina, aumenta con la concentración del metaloceno. Además, a una concentración del 10% los nanoalambres presentan longitudes más extensas (738 nm) que con los obtenidos con tolueno (288 nm), pero con de éste se obtienen diámetros más homogéneos.



**Figura III.58.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los **nanoalambres** obtenidos por el método de atomización de una solución de **ferroceno** y **niqueloceno** con diferente y concentraciones en **bencilamina**.

El producto obtenido de una solución de ferroceno, niqueloceno y cobaltoceno en disolución con bencilamina, a una concentración del 2.5% por peso, produjo nanoalambres con longitudes de 250nm.

### III.2.4 Ensamble de Nanotubos Alineados

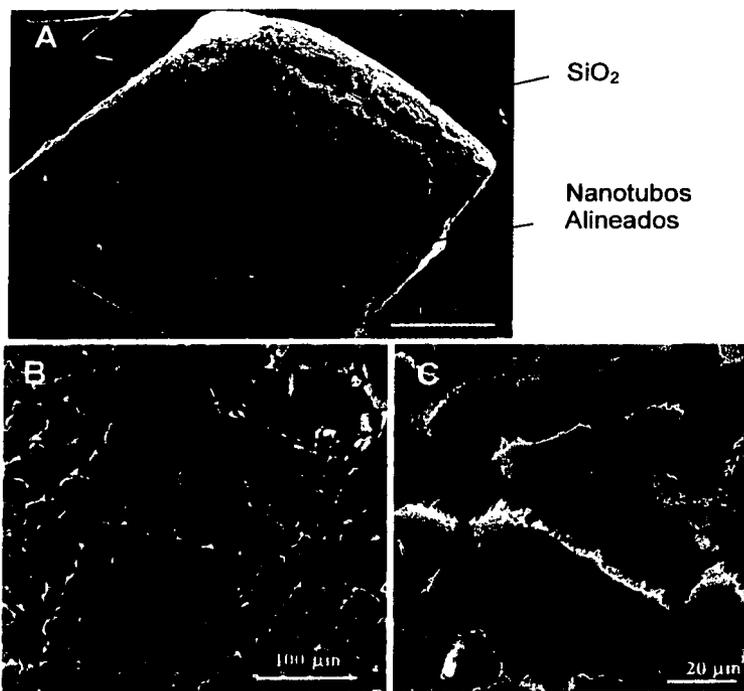
Al utilizar el método de atomización por compresión de gases se obtuvieron nanotubos alineados sobre placas de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), figura III.59, y sobre una placa de silicio (Si) erosionada con patrones de  $\text{SiO}_2$ , figura III.60. El método utilizado en estos experimentos es el mismo que el descrito en la sección III.1.2, con la diferencia que las placas fueron dispuestas dentro del tubo de cuarzo.

La figura III.59 muestra la placa de cuarzo cubierta por nanotubos alineados, en donde se observan fracturas, no se encuentra totalmente cubierta por el material. Los nanotubos fueron sintetizados pirolizando las soluciones de ferroceno en bencilamina (2.5% por peso). En la sección III.2.1.2 (Fig. III.18) se muestran imágenes de SEM obtenidas en las mismas condiciones, pero sin la placa, el producto fue recuperado del tubo de cuarzo, y las correspondientes imágenes de TEM son mostradas en la figura III.20.

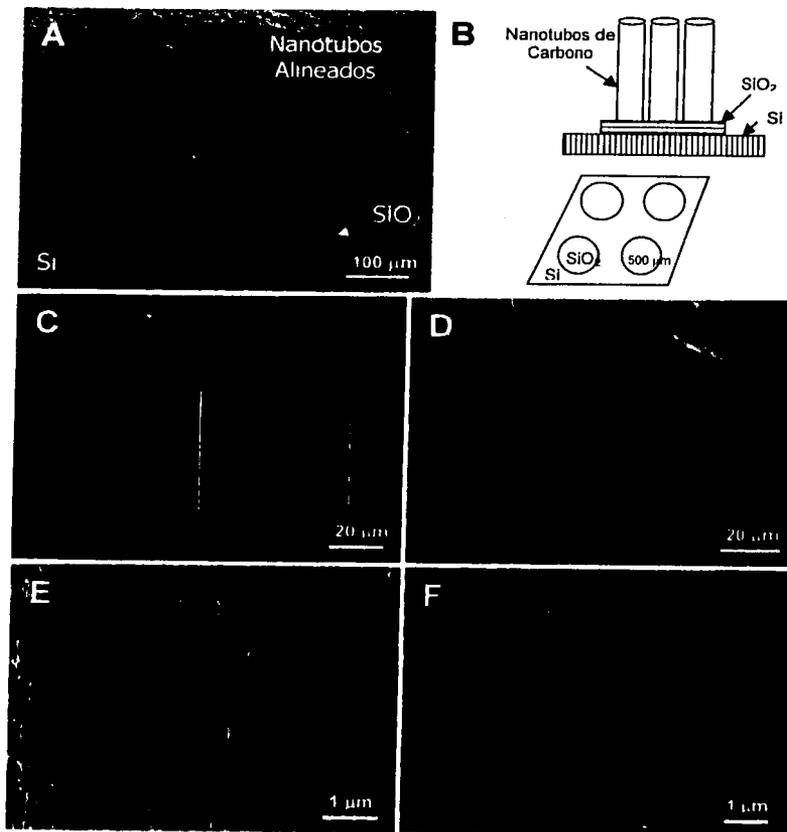
La placa de silicio con patrones de  $\text{SiO}_2$  (ver diagrama Fig. III.60b) fue obtenida utilizando técnicas de micro-impresiones (substrato proporcionado por el grupo de P.M Ajayan, Rensselaer Polytechnic Institute, USA). Los nanotubos únicamente crecieron sobre el patrón circular de cuarzo. La placa de silicio y cuarzo fue generada por fotolitografía seguida por una combinación de mojado y/o grabado en secado [23], el cuarzo se encuentra en forma circular. Los nanotubos fueron sintetizados usando una solución de ferroceno en bencilamina (2 ml) y tolueno (5 ml) al 2.5% por peso (ver sección II.1.2).

Como puede observarse en la figura IV.62a sobre el silicio no hubo crecimiento de nanotubos. Este sólo ocurrió en el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), en dirección normal a la superficie del substrato. El ensamble no presentó fracturas, como lo fue en el caso anterior (Fig. III.59). La longitud de los nanotubos en el ensamble es de  $\sim 40 \mu\text{m}$ .

La sección III.2.1.2 (Fig. III.18) muestra imágenes por SEM del producto bajo las mismas condiciones, pero sin la placa, el producto fue recuperado del tubo de cuarzo, y las correspondientes imágenes por TEM son mostradas en la figura III.20.



**Fig. III.59.** Imágenes de SEM mostrando nanotubos alineados, obtenidos por pirólisis-spray de una solución de ferroceno en bencilamina al 2.5%, (A) sobre un sustrato de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). El depósito de los nanotubos no formó una película continua de éstos, la película sufrió fracturas (A,B). Las imágenes (B,C) muestran el depósito de material, partículas envueltas en carbono amorfo y/o carbono amorfo, sobre los nanotubos (C).



**Fig. III.60.** Nanotubos alineados obtenidos por pirólisis-spray de una solución de ferroceno en bencilamina (2 ml) y tolueno (2 ml) al 2.5%, sobre un sustrato de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Los Nanotubos son crecidos sobre un patrón circular (A,B), los nanotubos presentan longitudes de 110  $\mu\text{m}$  (C) y diámetros de  $\sim 40$  nm (E,F). Las imágenes (E) y (F) son una ampliación de la región superior e inferior de la imagen en (C).

### III.3 Discusión y Conclusiones

De los resultados presentados y de trabajos recientes [6,12,14-15] se puede decir que los átomos de nitrógeno (provenientes de la bencilamina) juegan un rol importante en la formación de nanotubos con estructura tipo bambú. Algunos modelos explican como se da el crecimiento de los nanotubos con estructura tipo bambú, los cuales dan por hecho la obtención de nanotubos con las partículas catalizadoras en sus puntas [16-17].

La formación de nanotubos con un alto ordenamiento en sus capas y con morfología tipo bambú se observa cuando se hace uso del ferroceno como catalizador, tanto en el método generador de aerosol como en el atomizador por compresión de gases. Por otro lado, también se observó este tipo de morfología con niqueloceno, por el método de atomización por compresión de gases. Con el cobaltoceno no hubo evidencia de nanotubos tipo bambú.

Al hacer uso de otros solventes como el tolueno y el xileno (por el método de atomización por compresión de gases), los tubos ya no aparecen con esta forma dominante de tipo bambú, lo cual comprueba que la presencia de  $N_2$  es en parte responsable de este tipo de estructuras. Los nanotubos son muy cristalinos al hacer uso del ferroceno, niqueloceno y mezclas entre éstos, en comparación con el cobaltoceno.

Por el método de atomización, usando el generador ultrasónico de aerosol, se obtuvo la mayor producción (95% por área) de nanotubos alineados con una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina. Los tubos presentaron las mayores longitudes (alrededor de 100  $\mu m$ ). Los otros metalocenos, niqueloceno, cobaltoceno y la mezcla de ferroceno con niqueloceno, bajo las mismas condiciones, dieron una baja producción de nanotubos (10% por área), con longitudes menores a 40  $\mu m$ . Cabe mencionar que las muestras producidas únicamente con ferroceno y cobaltoceno formaron "nanoalambres" de Fe y Co, respectivamente. Las muestras restantes presentaron sólo material encapsulado en las puntas de los nanotubos.

Para establecer los parámetros óptimos por el método de atomización por compresión de gases se varió la temperatura (de 800 a 900°C) y el flujo de argón

(de 0.5 a 4.0 lit/min), usando una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina. En general, bajo estos intervalos de operación, la producción de nanotubos alineados fue mayor a 80% por área. Sin embargo, a 850°C fue mejorada (90% por área). Otro factor determinante es el flujo de argón, en el intervalo de 0.5 a 4 lit/min; a 850°C se observó que a 2 lit/min la muestra presentaba un mayor alineamiento (*i.e* nanotubos rectos). A flujos muy bajos (0.5 lit/min) se producen nanotubos inhomogéneos con diámetros menores a 115 nm y con longitudes de 45  $\mu\text{m}$ . Esto mismo ocurre a altos flujos (4.0 lit/min) en donde además los nanotubos presentan ondulaciones. Una solución de ferroceno en bencilamina (2.5% por peso) a flujo mediano (2 lit/min) y a 850°C se sintetizaron nanotubos alineados (95% por área) con longitudes de 65  $\mu\text{m}$  y diámetros de 80 nm. Los parámetros óptimos se emplearon en los experimentos subsecuentes variando la concentración y el tipo de metaloceno, así como el solvente orgánico. Las siguientes discusiones se basan en los resultados obtenidos con estas muestras.

La longitud de los nanotubos aumenta con la concentración de los metalocenos por ejemplo con el ferroceno y mezclas con otros metalocenos  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Sin embargo, las longitudes mayores se obtienen con el uso del tolueno, incrementándose tres veces más que con la bencilamina (para una concentración de metaloceno del 2.5% por peso). Es muy probable que la formación de estructuras tipo bambú inhiban el crecimiento de los nanotubos, debido al efecto del nitrógeno sobre las capas, ya que éste tiende a crear defectos y anillos pentagonales que pueden provocar el cierre de las estructuras.

La longitud de los nanoalambres aumenta con las concentraciones de los metalocenos (2.5% y 5.0%), por ejemplo ferroceno y mezclas con el niqueloceno. Las longitudes mayores se obtienen con la bencilamina (622 nm para el caso de ferroceno y 288 nm para la mezcla  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ). Sin embargo, la evidencia de nanotubos semillenos fue baja, pues en su mayoría la muestra estaba compuesta por nanotubos tipo bambú. Además, el diámetro del nanoalambre no era homogéneo. Contrario a los nanoalambres obtenidos con tolueno y xileno, la

formación de nanotubos semillenos fue mayor que con bencilamina, y los diámetros de los alambres no variaron tanto.

El producto obtenido con las mezclas de ferroceno y niqueloceno en tolueno y bencilamina, muestra que las longitudes de los nanotubos con la concentración del metaloceno de 5% por peso son mayores que al 10% por peso, contrario a lo esperado, pues la longitud aumenta de una concentración del metaloceno de 2.5% al 5% por peso. Una explicación a este comportamiento es la siguiente: al realizar el experimento con las mezclas  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  al 2.5% y 5% por peso en tolueno o bencilamina, la disolución de los metalocenos es óptima. Sin embargo, al 10% por peso de concentración no hay disolución, sino formación de aglomerados de partículas. Al contrario, ocurre con el ferroceno, que a cualquier concentración (2.5%, 5% y 10% por peso) en bencilamina, tolueno o xileno diluye bien, y en estas muestras claramente se observa que al incrementarse la concentración también se incrementa la longitud de los nanotubos.

En el caso del niqueloceno, la longitud de los nanotubos decrece al incrementarse la concentración del metaloceno (Fig. IV.52) en bencilamina, lo que puede ser a la dificultad de disolución, formándose aglomerados. Además, estas muestras no presentaron material metálico dentro de los nanotubos, solamente en las puntas, cuyas dimensiones aumentaron con la concentración del metaloceno en solución. Imágenes de SEM mostraron que al aumentar la concentración del metaloceno se incrementan los aglomerados. Usando tolueno al 2.5% no se observaron nanotubos por SEM.

En las muestras obtenidas por cobaltoceno, tanto en bencilamina como en tolueno, se obtuvieron aglomerados en la solución al tratar de diluirse a diferentes concentraciones.

Varios parámetros afectan las características del producto final. Por ejemplo, el tamaño de la partícula catalítica (Fe, Ni, Co) juega un papel importante en la naturaleza del nanotubo. En este contexto, Rao *et. al.* [13] proponen que cuando la partícula tiene un tamaño de 10 a 50 nm se forman nanotubos de multicapas. En este trabajo de tesis, las partículas observadas en las puntas de los nanotubos, sintetizados por pirólisis de aerosoles, adquieren una

forma cónica, la base del cono determina el diámetro exterior de los nanotubos (Fig. III.65).

La pirólisis de soluciones atomizadas ha mostrado ser un procedimiento prometedor para la síntesis de nanotubos alineados llenos de materiales ferromagnéticos. Esta técnica podría escalarse con el fin de producir cantidades macroscópicas del orden de gramos por hora.

En el apéndice c se encuentra un estudio realizado sobre las propiedades magnéticas de algunas muestras, compuestas de nanotubos alineados de carbono parcialmente llenos de material ferromagnético producidas por el método de pirólisis de soluciones atomizadas.

### **III.3.1 Mecanismo de Crecimiento por Pirólisis de Soluciones Atomizadas**

Los métodos de pirólisis de soluciones atomizadas son un proceso que ha producido partículas catalíticas uniformes. Con esta técnica se podría controlar las características morfológicas de los nanotubos.

La síntesis de nanotubos por pirólisis de soluciones atomizadas implica la atomización de un precursor en pequeñas gotas de la mezcla o soluciones del precursor con el disolvente. Estas pequeñas gotas son subsecuentemente transportadas hacia el horno en donde el aerosol es evaporado y las especies reaccionan y se precipitan formando el producto.

El método por aerosol utilizado en la síntesis de partículas finas para la preparación de superconductores a base de óxidos metálicos [18], sulfuros metálicos [19], entre otras [20], ha permitido observar varias ventajas [21], como son: i) las partículas producidas son poliédricas; ii) la distribución de sus diámetros es uniforme y controlable desde una escala de micras a nanómetros; iii) la pureza del producto es alta y iv) el proceso es continuo. Estas ventajas se deben a que el precursor es mezclado en solución a nivel molecular; después de la atomización, la composición del compuesto es integrada en forma homogénea dentro de las pequeñas gotas. Por lo que los componentes de las partículas que llevan las mezclas de metalocenos pueden ser fácilmente sintetizados, controlando así la química de la solución precursora. El método por aerosol es un

método superior al compararlo con otros métodos convencionales de fase-sólida y fase-líquida, en los cuales se requiere la repetición de algunas operaciones tales como calcinación y molienda, para obtener el tamaño de partícula deseable. Además, en tales procesos se introducen con frecuencia impurezas dentro las partículas.

Kalamakaran *et al.* [7] proponen que el tamaño de las gotas formadas por el spray, el flujo del líquido y la cinética de coalescencia que ocurre con los componentes en la solución, juegan un papel importante en el alineamiento y cristalinidad de los nanotubos durante la pirólisis.

Un mecanismo de crecimiento ha sido propuesto por Kamalakaran *et al.* [7], en donde explica el crecimiento de los nanotubos alineados por el método de pirólisis por spray de una solución de ferroceno en benceno. En nuestro caso usamos bencilamina, tolueno y xileno y, aunque la bencilamina contiene átomos de nitrógeno, este mecanismo de crecimiento puede ser aplicado para explicar la formación de nanotubos parcialmente llenos de hierro.

Algunos trabajos de investigación sobre el método de aerosol se han enfocado a la predicción y control de la morfología de la partícula. Leong [22] propone que el control de la morfología de la partícula podría conseguirse al controlar la temperatura y la humedad del gas transportado, así como también las características de la solución (precursor).

Jayanthi *et al.* [23] estudiaron el proceso desde la evaporación de las gotas hasta la precipitación del soluto, dado por la técnica de spray pirólisis en partículas de zirconio de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro. Asumen que la nucleación homogénea (un número limitado de moléculas en estado líquido cambian de estado a sólido) podría ocurrir cuando la concentración del soluto en la superficie de las gotas alcanza la supersaturación. Después de la nucleación del sólido, ocurre solamente la precipitación en la parte de la gota donde la concentración del soluto es más alta que la saturación de equilibrio. Las partículas vacías resultan cuando la concentración del soluto en el centro de las gotas es menor que la saturación al equilibrio del soluto. Además, encuentran que a bajas temperaturas y con una concentración alta de soluto favorecen la formación de partículas densas.

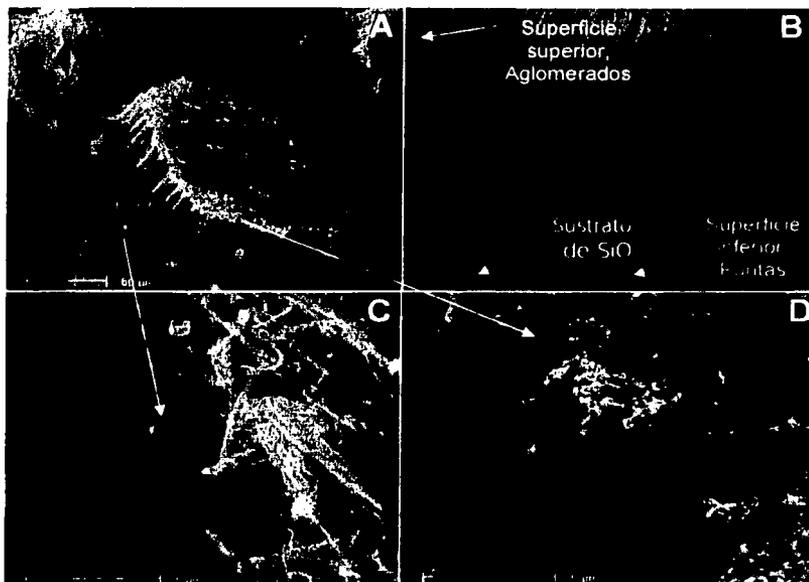
Numerosos modelos han sido propuestos para el entendimiento de los mecanismos de conversión de gota a partícula [21]. La formación de partículas y del producto (nanotubos) por spray pirólisis es un proceso complejo y por lo mismo no se tiene un modelo con precisión. La tarea se hace aún más difícil por la carencia de datos químicos de solubilidad de muchos precursores y sobre la nucleación y cristalización durante la precipitación a altas temperaturas.

La síntesis de nanotubos sobre sustratos de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y silicio (Si) (Fig. III.60) sugiere que el crecimiento de los nanotubos ocurre sobre las partículas metálicas catalíticas, las cuales permanecen en la base del sustrato. Esto se deduce al comparar las imágenes por SEM del producto sintetizado sobre los sustratos con imágenes del producto recuperado de las paredes de cuarzo, obtenidos por el mismo proceso de síntesis de ferroceno en mezcla con bencilamina (2 ml) y tolueno (5 ml) al 2.5% por peso. De estas imágenes se observa sobre la superficie superior de los nanotubos alineados una capa delgada de aglomerados (Fig. III.61a,b), mientras que en la superficie inferior (base del sustrato, Fig. III.61b) se observan las puntas de los nanotubos bien definidas, no hay presencia de aglomerados (Fig. 61c).

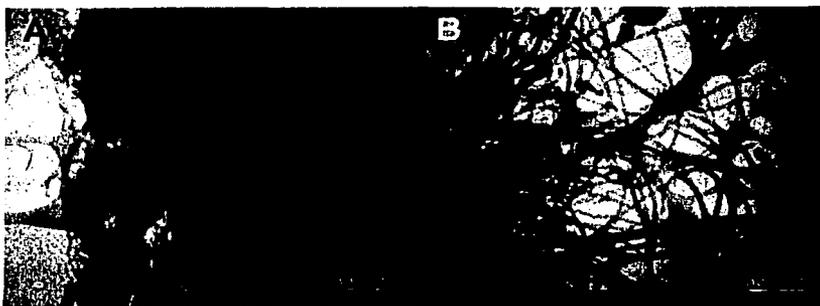
La figura III.62 muestra imágenes de TEM del producto obtenido con niqueloceno en bencilamina al 5% por peso. Este arreglo de nanotubos alineados presenta en un extremo aglomerados (Fig. III.62a), y en el opuesto se observan las puntas de los nanotubos con partículas encapsuladas (Fig. III.62b).

Por otro lado, en la figura V.8 (capítulo V) se muestra una imagen de TEM de un nanotubo, obtenido de la síntesis de ferroceno al 2.5 % por peso en bencilamina. Donde además de presentar una partícula catalítica, en la punta del nanotubo tipo bambú, se presenta una capa de algún material amorfo por debajo y a los lados de la partícula.

Terrones *et .al* [24] reportaron la presencia de material amorfo a los lados y por debajo de partículas catalíticas. En base a la evidencia propusieron que los átomos que conforman este material amorfo, B y C, emigran a través del metal para la formación de nanotubos BN.



**Fig. III.61.** Imágenes de SEM de la muestra 36, obtenida de una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina (2 ml) y tolueno (5 ml) por el método de atomización por compresión de gases. La imagen (A) corresponde al producto raspado del tubo de cuarzo, la imagen (D) es una sección de los nanotubos obtenidos sobre la placa de cuarzo (ver Fig. IV.62b). Las imágenes (C) y (D) son ampliaciones de la parte superior e inferior del tapete de nanotubos mostrados en (A).



**Fig. III.62.** Imágenes de TEM de un tapete de nanotubos alineados, mostrando en un extremo las puntas (A) y en el otro aglomerados (B), del producto sintetizado con níqueloceno en bencilamina al 2.5% por peso.

Cada experimento es diferente debido a la concentración de metalocenos y al tipo de solución usada. En las figuras III.63 y 64 se proporciona un esquema general del crecimiento de los nanotubos tipo bambú, así como del llenado de los tubos, respectivamente. Cabe destacar que el mecanismo propuesto para el crecimiento de nanotubos tipo bambú es aplicable principalmente cuando se hace uso de bencilamina. La bencilamina proporciona el nitrógeno, el cual posiblemente introduce defectos en la red de los nanotubos provocando así el cierre de sus capas.

En cada esquema (Fig. III.63 y 64) se mencionan los parámetros involucrados en la preparación del experimento y las posibles variables involucradas durante el proceso pirolítico.

El proceso seguido, en los mecanismos propuestos (Fig. III.63 y 64), es el siguiente. Después de producirse la atomización los compuestos organometálicos son sublimados y nanopartículas catalíticas son formadas *in situ* cuando el compuesto es reducido por calor o por el hidrógeno. Debido a la alta temperatura los metalocenos pueden fragmentarse en especies tales como  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  y  $\text{H}_x$ . Por otro lado, el metal puede quedar enlazado con átomos de carbono, éste queda libre cuando el hidrógeno rompe el enlace, dejándolo en su estado reducido. El hidrógeno reduce a la partícula catalítica (*e.g.* óxidos) durante el calentamiento y también disminuye la formación de depósito de carbono indeseable debida a la descomposición térmica (pirólisis) del gas precursor [25]. Una vez liberado el metal y por la temperatura de crecimiento, entre 800 y 900°C, las partículas metálicas tienen la suficiente movilidad para coalescer. En principio, la probabilidad de coalescencia de las partículas es originada en todas direcciones por lo que la forma del núcleo sería "esférica", el cual es depositado en el sustrato ( $\text{SiO}_2$ ). Alrededor esta nueva estructura comenzaría la absorción, de aquí su nombre de partícula catalítica, de carbono proveniente de material amorfo que se encuentra a los lados y por debajo de la partícula catalítica. Este material amorfo, compuesto posiblemente de especies de carbono y/o hierro, provee los átomos de carbono que son emigrados a través del metal. La absorción del carbono se daría a través de planos preferenciales. El proceso de difusión provocaría un estrujamiento de los átomos de carbono, los cuales precipitarían en la superficie

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

opuesta a la partícula, originando el crecimiento axial de los tubos. Al mismo tiempo, la difusión de los átomos de carbono induciría un desgaste en las partículas catalíticas de tal manera que estas pasan de una forma "esférica" a una "cónica". El crecimiento de los nanotubos posiblemente se suspendería cuando la partícula detenga su actividad catalítica; el material restante en la atmósfera se acumularía sobre los tapetes de nanotubos formando una capa de material amorfo.

En el caso de nanotubos tipo bambú, el nitrógeno proveniente de la atmósfera se enlaza a átomos de carbono, lo que provoca defectos en las redes de grafeno y con esto el cierre de éstas. El nitrógeno de la atmósfera quedaría encapsulado en el interior del los nanotubos. Así también, partículas de metal reducido proveniente de la atmósfera podría ser encapsulado en los nanotubos de carbono o en los nanotubos de  $CN_x$ , tipo bambú.

Se sugiere que la partícula metálica no se difunde a través del sustrato. Un sustrato de cuarzo ( $SiO_2$ ) es estable en el intervalo de temperatura usado para el crecimiento de los nanotubos [26,27,28]. El cuarzo ha sido usado como una barrera de difusión, ya que las partículas catalíticas pueden difundirse en el sustrato y con esto tener una baja producción de nanotubos (o no darse el crecimiento) esto ocurre por ejemplo con el Ni [29] y el Fe [30], los cuales se difunde en silicio a temperaturas por arriba de  $450^\circ C$ . Por otro lado, se ha reportado la producción de nanotubos alineados de carbono multicapa crecidos perpendicularmente a la superficie de  $SiO_2$  [10]. Este caso, indica una buena interacción entre la partícula catalítica y el sustrato es decir entre Fe y  $SiO_2$ . Cuando existe una fuerte interacción entre la partícula y el sustrato se favorece el mecanismo de crecimiento con la partícula en la base, mediante el proceso de difusión del carbono a través de la partícula catalítica [31], lo contrario favorece el mecanismo de crecimiento con la partícula en la punta de los nanotubos [32].

Recientemente, Jung *et al.* [30], encontraron que el hierro se difunde en el silicio formando partículas de  $FeSi_2$  y  $Fe_2SiO_4$ . Además, mostraron que estas partículas no favorecen el crecimiento de los nanotubos. Mientras que partículas de  $\gamma$ -Fe formadas en la superficie de  $SiO_2$  promueven el crecimiento de nanotubos

alineados de carbono. Esto refuerza la propuesta expuesta en este trabajo (Fig. III.63 y 64), de que el crecimiento es originado con la partícula en la base.

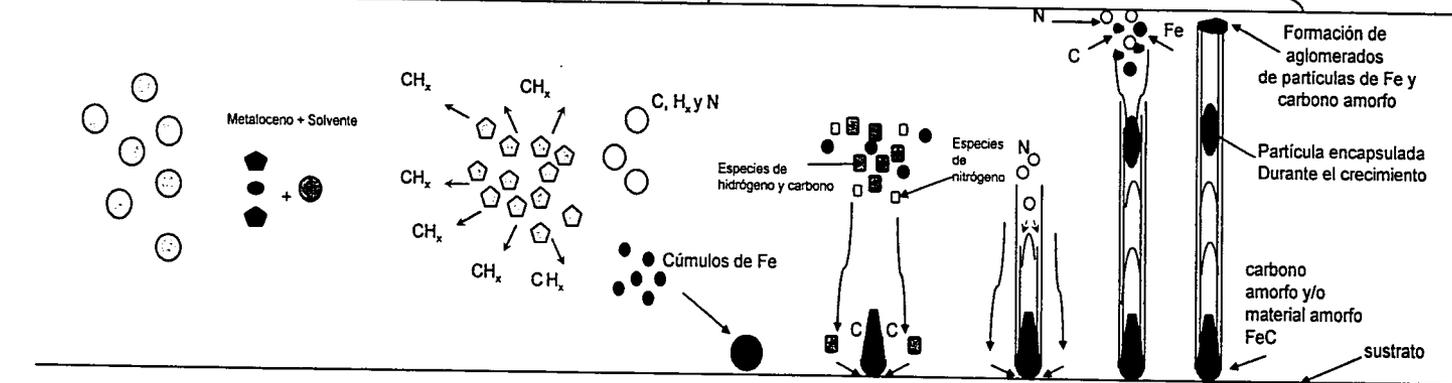
Para nanotubos de carbono de una sola capa el proceso de segregación y difusión sobre las partículas catalíticas situadas en la base de los tubos es soportada por argumentos teóricos [33]. Sin embargo, la evidencia experimental señala que es muy probable que este proceso ocurra también en nanotubos de carbono multicapa. No obstante, se necesita de más análisis, ya que puede darse el caso de que el mecanismo no se de con la partícula en la base del sustrato, sino que la difusión del carbono provoque el avance de la partícula hacia arriba.

TIENS CON  
FALLA DE ORIGEN

Parámetros Experimentales:  
 Precusores  
 Concentración de precursores  
 Solvente  
 Temperatura de los hornos  
 Flujo de gas  
 Tipo de flujo  
 Tiempo de residencia del aerosol

Mecanismo de Nucleación

Mecanismo de Crecimiento

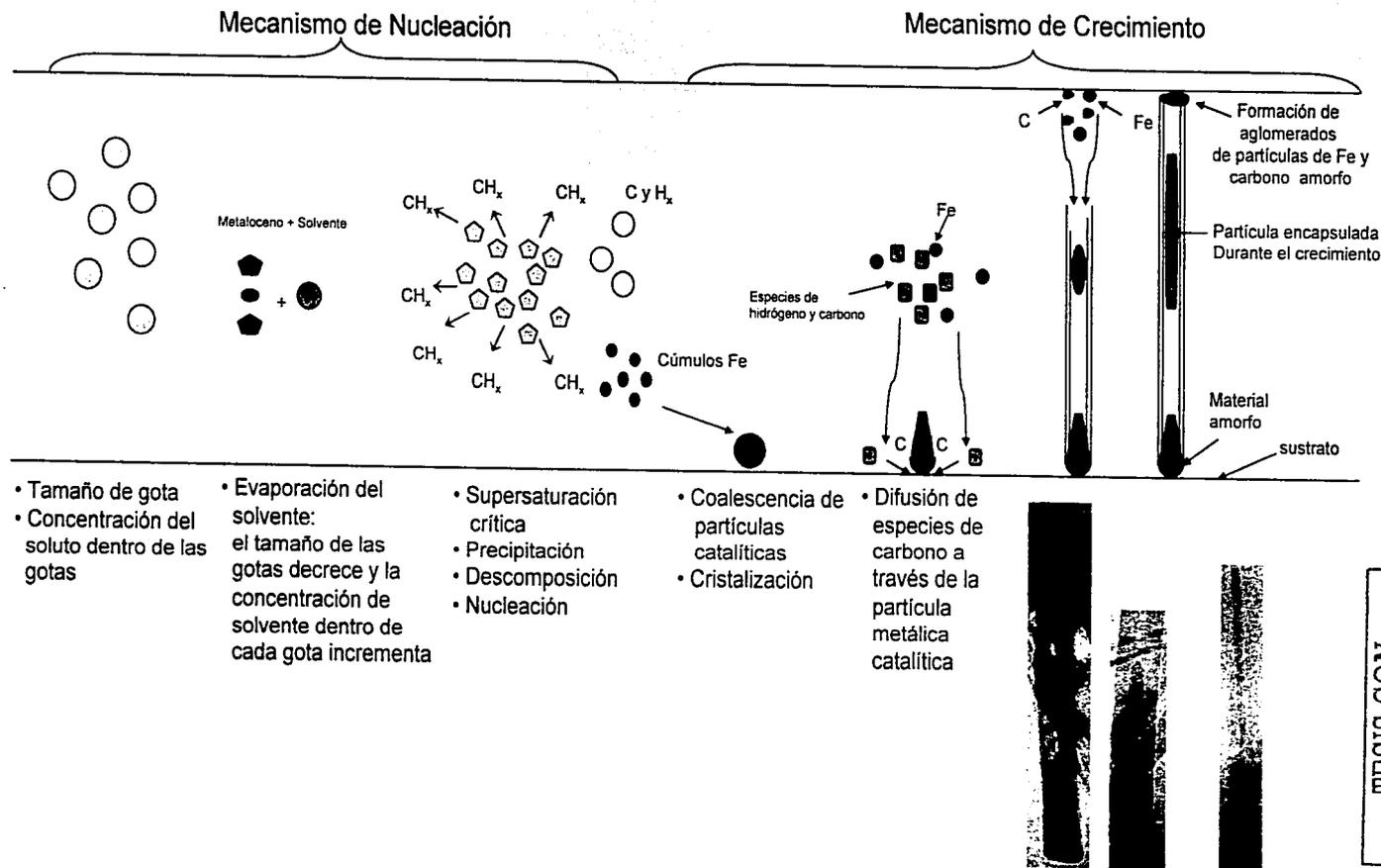


- Tamaño de gota
- Concentración del soluto dentro de las gotas
- Evaporación del solvente: el tamaño de las gotas decrece y la concentración de solvente dentro de cada gota incrementa
- Supersaturación crítica
- Precipitación
- Descomposición
- Nucleación homogénea
- Coalescencia de partículas catalíticas
- Cristalización
- Difusión de especies de carbono a través de la partícula metálica catalítica



Fig. III.63. Proceso propuesto en el crecimiento de nanotubos tipo bambú, obtenidos por pirólisis de soluciones atomizadas, utilizando metalocenos en bencilamina.

Parámetros Experimentales:  
 Precursores  
 Concentración de precursores  
 Solvente  
 Temperatura de los hornos  
 Flujo de gas  
 Tipo de flujo  
 Tiempo de residencia del aerosol



**Fig. III.64.** Proceso propuesto en el crecimiento de nanotubos llenos, obtenidos por pirólisis de soluciones atomizadas, utilizando metalocenos en tolueno, xileno y bencilamina.

## Referencias

1. B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, and C.N.R. Rao, Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene-hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ, *Chemical Physics Letters* 307 (1999) 158.
2. C.N.R. Rao, A. Govindaraj, R. Sen, and B.C. Satishkumar, Synthesis of multi-walled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors, *Materials Research Innovations* 2 (1998) 128.
3. M. Vallet-Regi, L.M. Rodriguez-Lorenzo, C.V. Ragel, A.J. Salinas, and J.M. Gonzalez-Calbet, Control of structural type and particle size in alumina synthesized by the spray pyrolysis method, *Solid State Ionics*, 101 (1997) 197.
4. B. Martinez, A. Roig, E. Molins, T. Gonzalez-Carreno, and C.J. Serna, Magnetic characterization of gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles fabricated by aerosol pyrolysis, *Journal of Applied Physics* 83, 6 (1998) 3256.
5. B. Xia, I.W. Lenggoro, and K. Okuyama, Novel route to nanoparticle synthesis by salt-assisted aerosol decomposition, *Advanced Materials* 13, 20 (2001) 1579.
6. M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, and M. Rühle, Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N<sub>2</sub> in CN<sub>x</sub> nanotubos, *Chemical Communications* (2000) 2335.
7. R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, Y. A. Kim, T. Hayashi, and M. Endo, Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis, *Applied Physics Letters*. 77 (2000) 3385.
8. M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton, Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, *Chemical Physics Letters* 338 (2001) 101.
9. N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, and J.L.

- Hutchison, Alloy nanowires: invar. Inside carbon nanotubos, *Chemical Communications* (2001) 471.
10. B.Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath and P.M. Ajayan, Organized assembly of carbon nanotubos, *Nature* 416 (2002) 495.
11. B.Q. Wei, Z.J. Zhang, P.m. Ajayan and G. Ramanath, Growing pillars of densely packed carbon nanotubos on Ni-coated silica, *Carbon* 40 (2002) 47.
12. T. Katayama, H. Araki, and K. Yoshino, Multiwalled carbon nanotubes with bamboo-like structure and effects of heat treatment, *Journal of Applied Physics* 91, 10 (2002) 6675.
13. C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, and Manashi Nath, Nanotubes, *ChemPhysChem* 2 (2001) 78.
14. M. Terrones, Ph. Rendlich, N. Grobert, S. Trasobares, W.K. Hsu, H. Terrones, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, A.K. Cheetham, M. Rühle, H.W. Kroto, and D.R.M Walton, Carbon nitride nanocomposites: formation of aligned  $C_xN_y$  nanofibers, *Advanced Materials* 11 (1999) 655.
15. M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J.P. Zhang, and A.K. Cheetham, Efficient route to large arrays of CN<sub>x</sub> nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures, *Applied Physics Letters* 75 (1999) 3932.
16. D. Li, L. Dai, S. Huang, A.W.H. Mau, and Z.L. Wang, Structure and growth of aligned carbon nanotube films by pyrolysis, *Chemical Physics Letters* 316 (200) 349.
17. M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yaguchi, and S. Sasaki, Structure of carbon nanotubes grown by microwave-plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 3468.
18. N. Tohge, M. Tatsumisago, T. Minami, K. Okuyama, M. Adachi and Y. Kousaka. Preparation Conditions and Morphology of Superconducting Fine Particles in the Bi-Ca-Sr-Cu-O Systems Prepared by Spray-Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 2112.
19. I.W. Lenggoro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge. Formation of submicron copper sulfide particles using spray pyrolysis method, *Japan Journal of Applied Physics* 37 (1998) L288.

- 20.K. Okuyama and I.W. Lenggoro, Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 537.
- 21.I. Wuled, T. Hata, F. Iskandar, M. Lunden and K. Okuyama. An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor, *Journal of Materials Research* 5, 3 (2000) 733-743.
- 22.K.H. Leong. Morphological control of particles generated from the evaporation of solution droplets: Theoretical considerations, *Journal of Aerosol Science* 18 (1987) 511.
- 23.G.V. Jayanthi, S.C. Zhang and G.L. Messing G.L. Modeling of solid particle formation during solution aerosol thermolysis, *Journal of Aerosol Science in Technology* 19 (1993) 478.
- 24.M. Terrones, W.K. Hsu, H. Terrones, J.P. Zhang, S. Ramos, J.P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structure, *Chemical Physics Letters* 259 (1996) 568.
- 25.Y.M. Li, W. Kim, Y.G. Zhang, M. Rolandi, D.W. Wang, and H.J. Dai, Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes. *Journal Physical Chemistry B* 105 (2001) 11424.
- 26.A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, and H.J. Dai, Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal Physical Chemistry B* 103 (1999) 6484.
- 27.M. Su, B. Zheng, and J. Lui. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chemical Physics Letters* 332 (2000) 321.
- 28.W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, and D.E. Resasco, Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon* 39 (2001) 547.
- 29.S.M. Sze, VLSI Technology, 2nd ed. McGraw-Hill, New Cork 1988 309.
- 30.Y.J. Jung, B. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Y. Homma, K. Prabhakaran, and T. Ogino. Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO<sub>2</sub>/Si patterns, *Nanoletters* 3 (2003) 51.

31. N.M. Rodríguez, A Review of Catalytically Grown Carbon Nanofibers, *Journal of Materials Research* 8 (1993) 3233.
32. R.T.K. Baker, Catalytic growth of carbon filaments. *carbon* 26 (1989) 315
33. J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, and J.-C. Charlier. Root-Growth mechanism for single-wall carbon nanotubes, *Physical Review Letters* 31 (2001) 275504.

# Capítulo IV

## Producción de Nanoalambres Ferromagnéticos por Termólisis de Metalocenos a Presiones Reducidas

### Índice

---

IV.1 Pirólisis de niqueloceno	150
IV.2 Pirólisis de cobaltoceno	154
IV.3 Pirólisis de ferroceno, niqueloceno y cobaltoceno	158
IV.4 Discusión y conclusiones	162

---

Las siguientes secciones dan a conocer los resultados observados del producto obtenido por pirólisis de metalocenos (*e.g.* niqueloceno, cobaltoceno, así como de la mezcla: ferroceno/niqueloceno/cobaltoceno) a presiones reducidas a temperaturas entre 700°C y 1000°C. Cabe mencionar, que los experimentos fueron realizados en la universidad de Sussex, la cual se encuentra al nivel del mar. Esto hay que tomarlo en cuenta por si se realizan experimentos en la ciudad de México en donde la presión atmosférica es de 560 Torr. El dispositivo utilizado es presentado en la figura II.4 (sección II.2). La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió estudiar la morfología macroscópica de los productos obtenidos. Las muestras donde se observaron nanotubos por esta técnica, fueron estudiadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

#### IV.1 Pirólisis de Niqueloceno

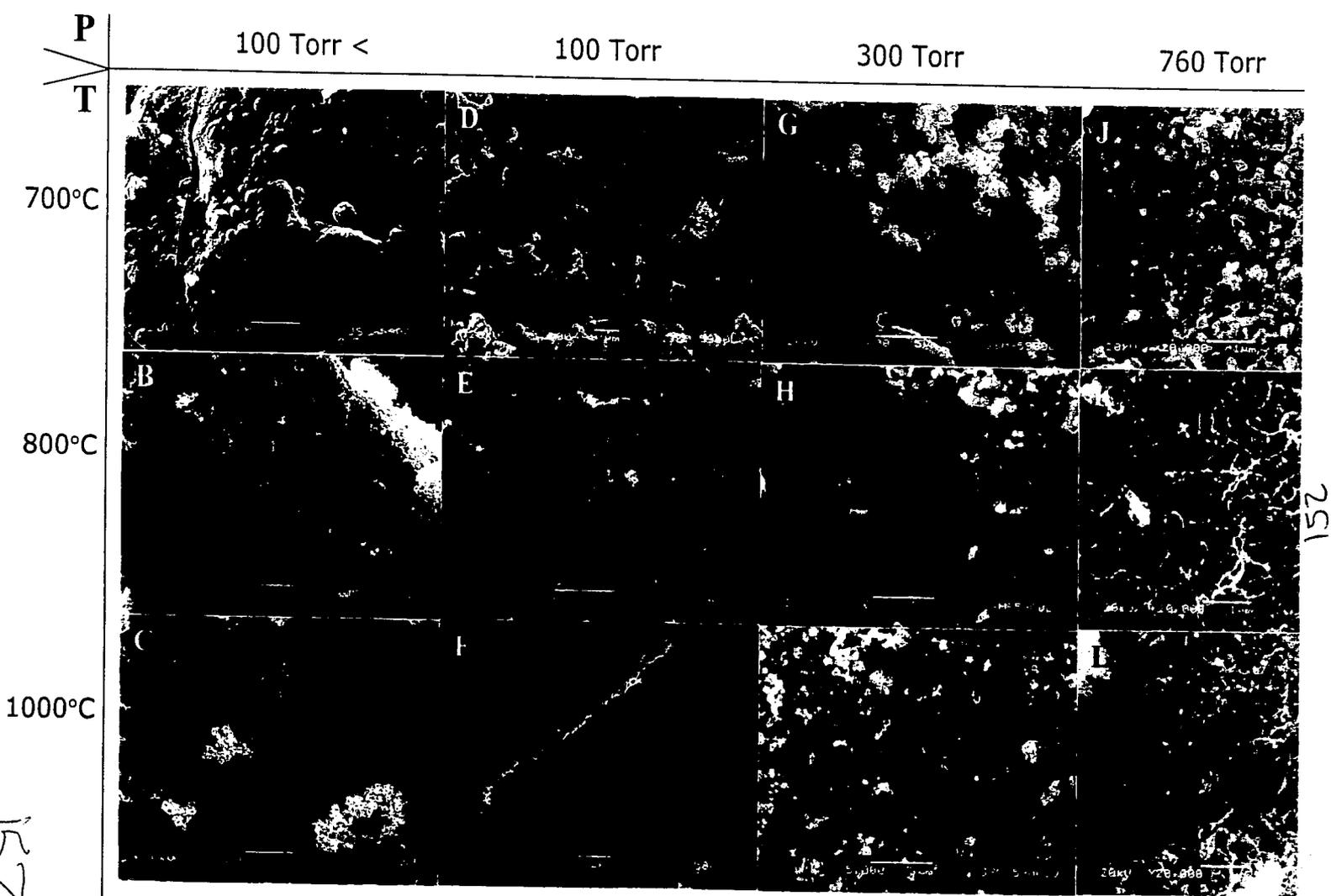
En esta sección se muestran las imágenes obtenidas de los productos sintetizados con el niqueloceno, a diferentes presiones, así como a diferentes temperaturas. La tabla IV.1 describe los parámetros involucrados y las condiciones empleadas en la síntesis.

Tabla IV.1. Parámetros empleados en la síntesis a presiones reducidas para el *niqueloceno*.

P1	44	700
P2	62	800
P3	25	1000
P4	100	700
P5	100	800
P6	100	1000
P7	300	700
P8	300	800
P9	300	1000
P10	700	700
P11	700	800
P12	700	1000

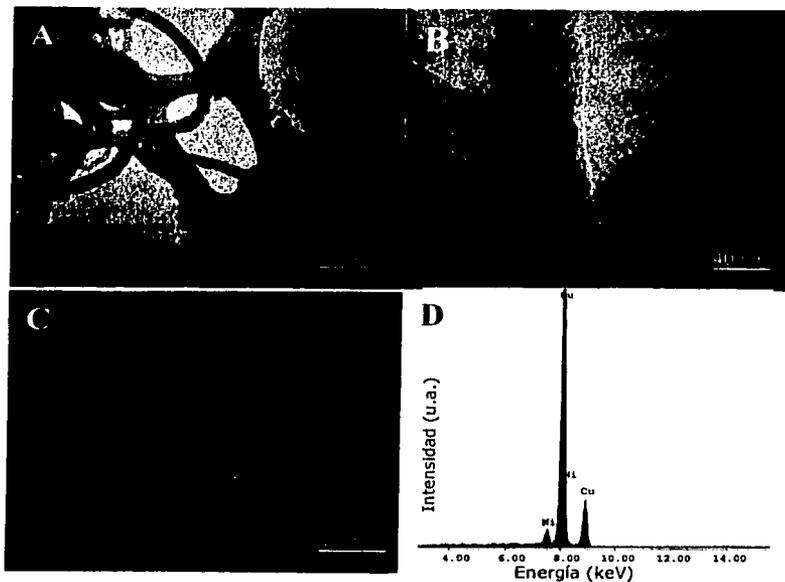
La figura IV.1 presenta imágenes de SEM del producto obtenido por pirólisis a presiones reducidas a diferentes temperaturas del níqueloceno (ver tabla V.1). Todas las imágenes obtenidas de SEM se incorporan en una sola figura, ésto es para una mejor visualización y comparación de los resultados, en donde se tiene en la línea vertical la variación de la temperatura y en la horizontal la presión. En estas imágenes se observa que al ir incrementando la presión, de 30 a 760 Torr, a cada rango de temperatura, 700, 800 y 1000°C, el producto obtenido va cambiando de un material "amorfo" (Fig. IV.1a, b, y c), pasando por la síntesis de un producto granulado compuesto por agregados de partículas "cuasiesféricas" del orden de micras (Fig. IV.1g, h y i) a nanotubos o nanofibras de carbono, en donde la producción va mejorando al incrementar la presión y la temperatura. El mejor producto se encuentra a una presión de 760 Torr y una temperatura de 1000°C (Fig. IV.1l, muestra P6).

La figura IV.2 muestra imágenes de TEM de la muestra P11, obtenida a 760 Torr a una temperatura de 800°C, mostrando nanotubos con material en su interior, así como en las puntas. Sin embargo, también se encontraron nanotubos de unión tipo "Y" (figura IV.63a, la unión es indicada por una flecha), los cuales pueden funcionar como transistores [1]. El microanálisis por EDS en estas zonas presentó las señales correspondientes al níquel (Fig. IV.2d). Cabe mencionar que fue muy raro encontrar nanotubos semilenos, como los mostrados en la figura IV.2b. Las dimensiones de las partículas en las puntas y en los nanotubos se encuentran en la tabla IV.4.



**Figura IV.1.** Imágenes de SEM del producto de las muestras P1(A), P2(B), P3(C), P4(D), P5(E), P6(F), P7(G), P8(H), P9(I), P10(J), P11(K) y P12(L), obtenidas por pirólisis a presiones reducidas de níqueloceno a diferentes temperaturas (ver tabla V.9). El producto obtenido en estas muestras presenta, en su mayoría, agregados de partículas. A temperaturas altas (800°C y 1000°C) y presión alta (760 Torr), se observan nanotubos no alineados (K,L) de diferentes diámetros (de 6 a 60 nm).

FALTA DE ORIGEN  
NO SISIEL



**Figura IV.2.** Imágenes de TEM del producto de la muestra P11, obtenidas por pirólisis a una presión de 760 Torr y temperatura de 800 °C. Los diámetros interior y exterior, de los nanotubos mostrados en (A), se encuentran en el rango de 2 a 9 nm y de 6 a 58 nm, respectivamente. Los nanoalambres presentan longitudes menores a 178 nm y diámetro de 9 nm (B). En (C) se muestra una nanofibra amorfa en donde además no se observa cavidad interna. Partículas encapsuladas en los puntas de los nanotubos con longitudes de 30 nm y diámetro de 34 nm son obtenidas. El análisis por EDS (D), de la partícula en la punta del nanotubo (C), indica la presencia de Ni. El Cu proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.

## IV.2 Pirólisis de Cobaltoceno

Para el caso del producto obtenido al sintetizar cobaltoceno, a diferentes presiones y temperaturas (ver tabla IV.2), los resultados son mostrados en la figura IV.3.

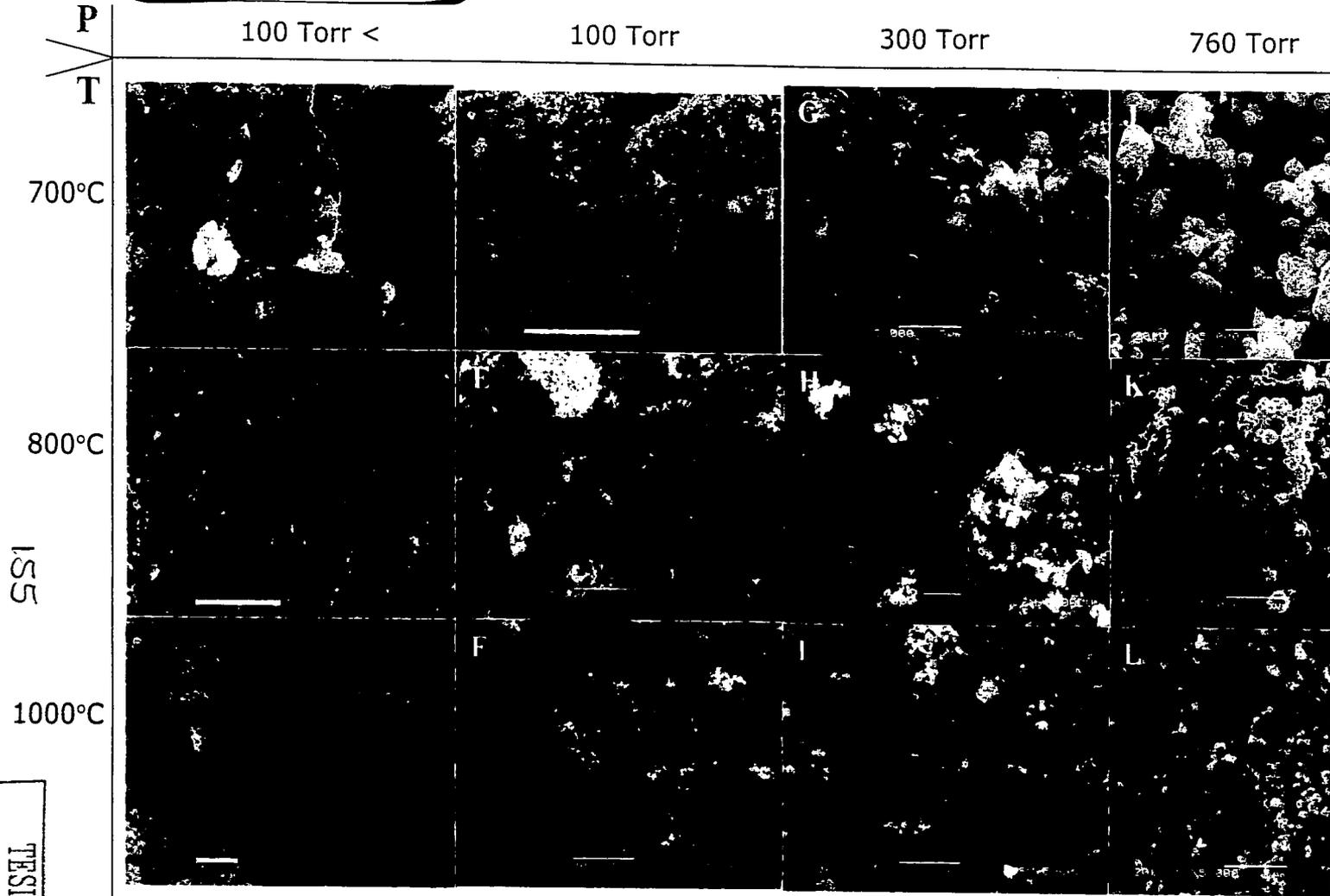
Tabla IV.2. Parámetros empleados en la síntesis a presiones reducidas para el cobaltoceno.

P13	20	700
P14	30	800
P15	14	1000
P19	300	700
P20	300	800
P21	300	1000

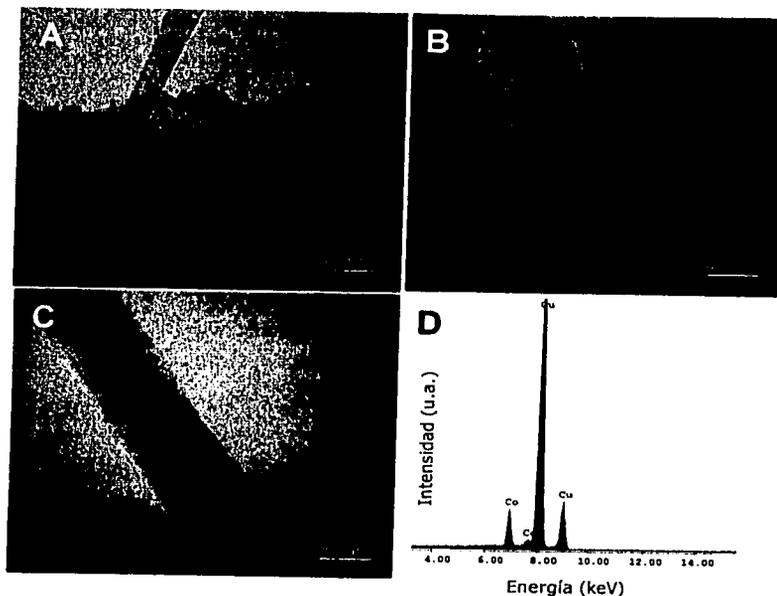
La figura IV.3 presenta las imágenes obtenidas de SEM, dispuestas en columnas a presión constante variando la temperatura. Al observar las filas se observa que al ir incrementado la presión, las partículas son más redondas (del orden de micras). De estas imágenes sólo se logra observar nanotubos en las muestras P20 y P22, figuras IV.3h y j, respectivamente.

Las imágenes de TEM de la muestra P22 se presentan en la figura IV.4, aquí se muestra que la mayoría del producto consiste de partículas de cobalto envueltas en capas de carbono laminado. Sin embargo, también se logró observar algunos nanotubos con Co en las puntas, como el presentado en la figura IV.65b, y en algunos casos el Co se encontró en su interior (Fig. IV.4c). El análisis por EDS mostró que se trataba de cobalto (Fig. IV.4d). Las dimensiones de la partículas en la puntas del nanotubo, así como las dimensiones de los tubos y del material en el interior del nanotubo son dados en la tabla IV.4.

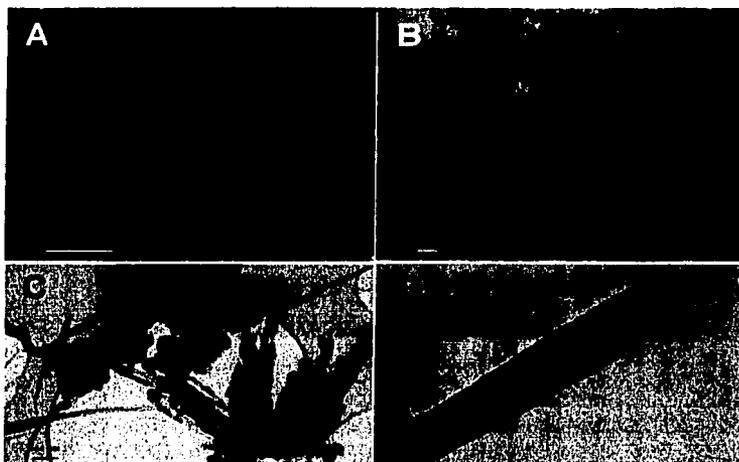
En algunas imágenes de SEM en donde solamente se observó una morfología granular, ver por ejemplo el producto obtenido de la muestra P14, sintetizada a una presión de 30 Torr y a una temperatura de 800°C (Fig. IV.5a y b), se encontraron nanotubos en las imágenes por TEM (Fig. IV.5c y d) con partículas en sus puntas (Fig. IV.5c), así como también en su interior (Fig. IV.5d).



**Figura IV.3.** Imágenes de SEM del producto obtenido de las muestras P13(A), P14(B), P15(C), P16(D), P17(E), P18(F), P19(G), P20(H), P21(I), P22(J), P23(K) y P24(L), obtenidas por pirólisis a presiones reducidas de cobaltoceno a diferentes temperaturas (ver tabla IV.10). Las muestras presentan formación de aglomerados de partículas poliédricas, prácticamente no hay formación de nanotubos.



**Figura IV.4.** Imágenes de TEM (A, B y C) de la muestra P22, obtenida por pirólisis a una presión de 760 Torr y a una temperatura de 800°C. Los aglomerados están compuestos por partículas nanométricas envueltas en carbono amorfo (A). Los nanotubos presentan material en sus puntas (A), de longitudes 133 nm y diámetro 31 nm, así como en el interior de éstos (B), con longitud 537 nm y diámetro 47 nm. El análisis por EDS (D), del nanoalambre (C), muestra la presencia de Co. La presencia de Cu en el espectro (D) es debida a la rejilla en que fue depositada la muestra

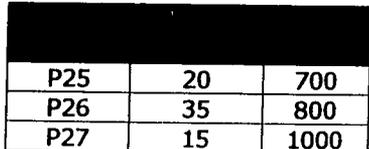
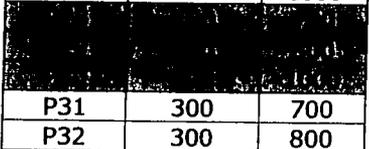
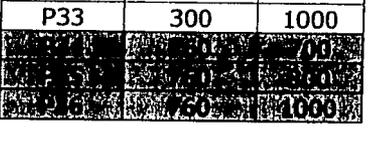
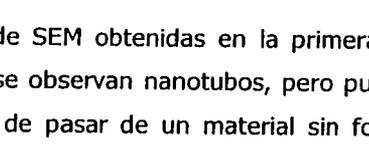


**Figura IV.5.** Imágenes del producto obtenido de la muestra P14, por pirólisis del cobaltoceno a presiones reducidas (30 Torr) y a una temperatura de 800°C (muestra P14), por SEM (A,B) y TEM (C,D). Las imágenes de SEM (A,B) presentan un producto granular de dimensiones nanométricas. La imagen de TEM (C) muestra que lo granulado del material consiste de partículas encapsuladas por carbono amorfo, así como de nanotubos con longitudes del orden 540 nm, de diámetro interior y exterior 16 nm y 59 nm, respectivamente. Las partículas en las puntas de estos nanotubos (C) presentan longitudes de 58 nm y diámetros de alrededor de 29 nm. La longitud y diámetro del nanoalambre (D) son de 200 nm y 16 nm, respectivamente.

### IV.3 Pirólisis de Ferroceno/Niqueloceno/Cobaltoceno

Imágenes de SEM obtenidas de las muestras sintetizadas de una mezcla: ferroceno/niqueloceno/cobaltoceno a presiones reducidas con diferentes temperaturas (tabla IV.3) son mostradas en la figura IV.6.

Tabla IV.3. Parámetros empleados en la síntesis a presiones reducidas para la mezcla: ferroceno/niqueloceno/cobaltoceno.

P25	20	700
P26	35	800
P27	15	1000
		
P31	300	700
P32	300	800
P33	300	1000
		
		
		

En las imágenes de SEM obtenidas en la primera columna, temperatura constante de 700°C, no se observan nanotubos, pero puede notarse como es la evolución de la muestra de pasar de un material sin forma (Fig. IV.6a) a una muestra compuesta por pequeños agregados cuasiesféricos del orden de micras (Fig. IV.6j), esta misma morfología se obtiene a 760 Torr y a 800°C (Fig. IV.6k); para una temperatura de 1000°C a esta misma presión la muestra presenta nanotubos, así como también este tipo de partículas cuasiesféricas (Fig. IV.6k). En comparación con el producto obtenido del con niqueloceno y cobaltoceno, en estas muestras (mezcla:  $\text{FeCp}_2/\text{NiCp}_2/\text{CoCp}_2$ ) a presiones menores a 100 Torr, se obtienen nanotubos presentándose parcialmente alineados y con agregados compuestos de partículas encapsuladas (Fig. IV.6b y c). Este mismo tipo de producto se obtiene a 300 Torr a 800 y 1000°C (Fig. IV.6h y i). Cabe mencionar que 100 Torr con temperaturas de 700, 800 y 1000°C no se obtuvieron nanotubos ni pequeños agregados cuasiesféricos.

La muestra P36, obtenida a 760 Torr y 1000°C fue observada por TEM (Fig. IV.7) en donde se observaron partículas de Fe/Co/Ni, encapsuladas en carbono amorfo (Fig. IV.7a), al analizarlas por EDS presentaron los siguientes porcentajes mostrados en la tabla IV.4.

**Tabla IV.4.** Porcentaje obtenidos de la muestra P36 por EDS

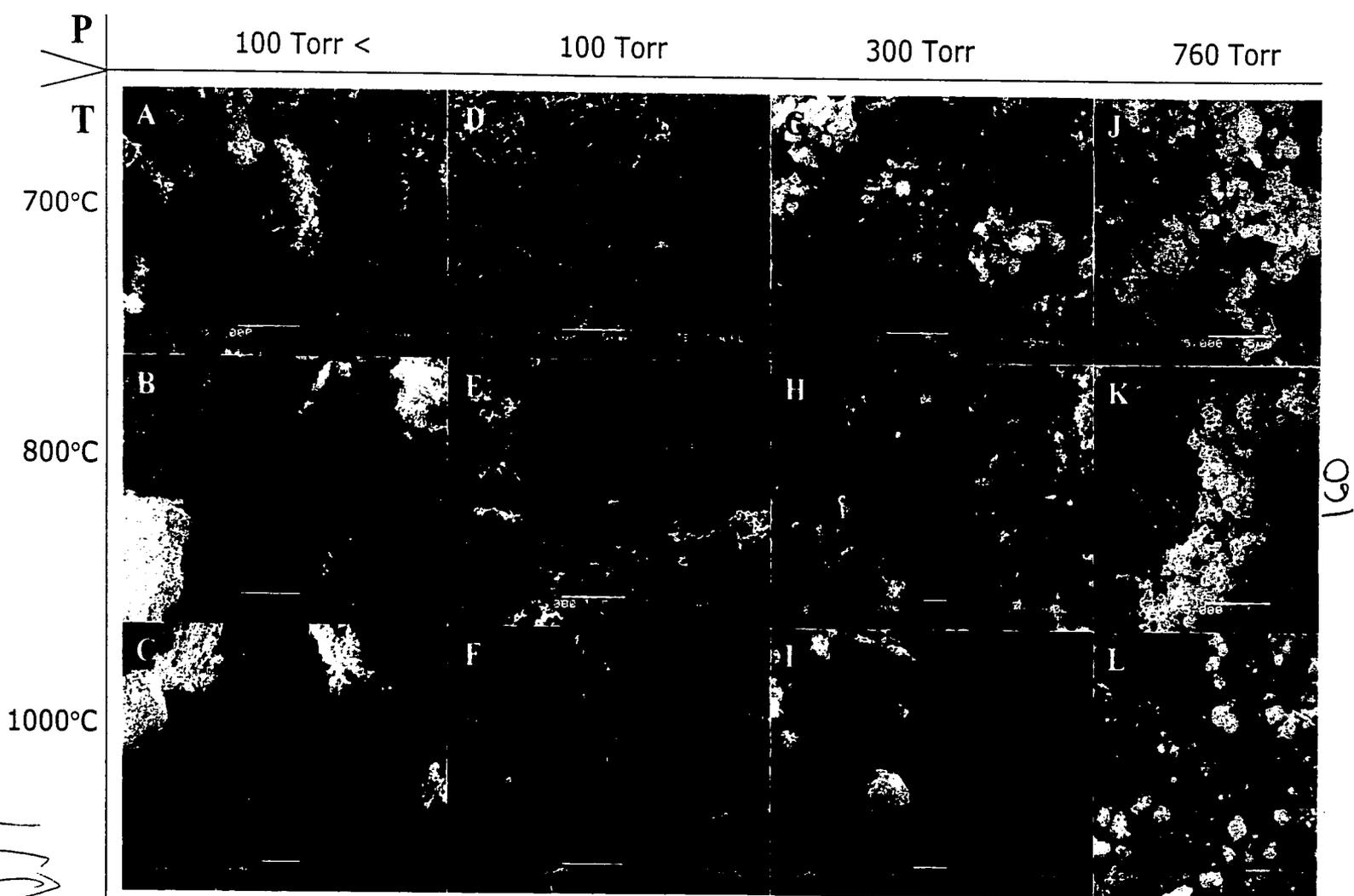
Elemento	%Peso	%Atómico
FeK	53.1	54.4
NiK	2.2	2.2
CoK	44.7	43.4
Total	100.0	100.0

De esta misma muestra, P36, se observaron nanotubos con material en su interior (Fig. IV.7c). El microanálisis por EDS (Fig. IV.7d) presentó picos correspondientes al hierro, níquel y cobalto, con los siguientes porcentajes (ver tabla IV.5).

**Tabla IV.5.** Porcentaje obtenidos de la muestra P36 por EDS

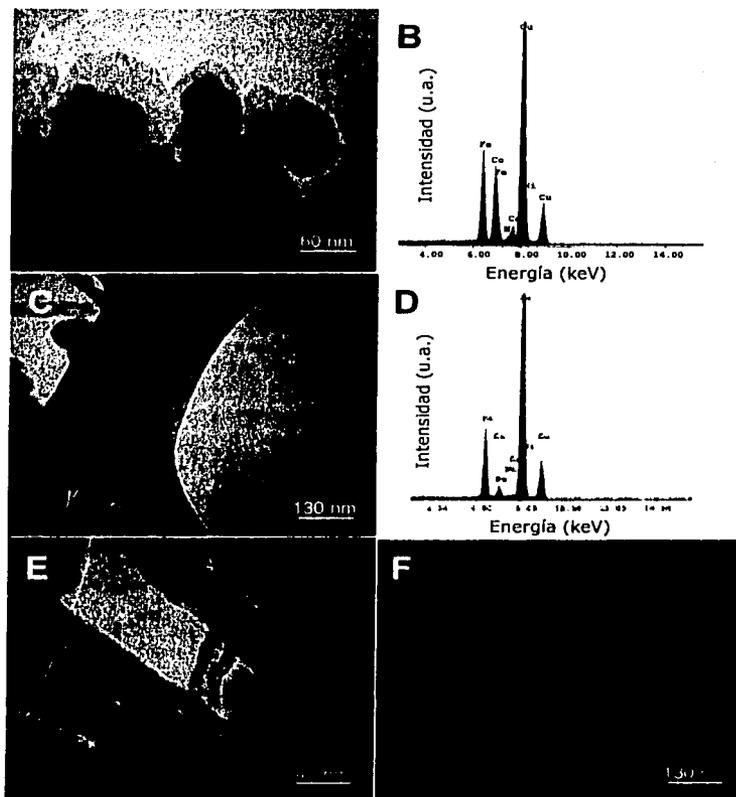
Elemento	%Peso	%Atómico
FeK	95.8	96.0
NiK	2.5	2.4
CoK	1.7	1.6
Total	100.0	100.0

Las dimensiones del material en interior de los nanotubos se encuentran en la tabla IV.6.



**Figura IV.6.** Imágenes por SEM del producto obtenido de las muestras P25(A), P26(B), P27(C), P28(D), P29(E), P30(F), P31(G), P32(H), P33(I), P34(J), P35(K) y P36(L), obtenidas por pirólisis a presiones reducidas de la mezcla ferroceno/niqueloceno/cobaltoceno a diferentes temperaturas (ver tabla IV.11). La formación de aglomerados de partículas, así como de nanotubos muestran estas imágenes. Los nanotubos, obtenidos en sólo algunas muestras (H,G,I,L), presentan una relativa baja linealidad, además ha de notarse que en las terminaciones de estos nanotubos hay presencia de partículas poliédrales (ésto se observa claramente en la imagen I).

FALTA DE ORIGEN  
TESIS CON



**Figura IV.7.** Imágenes de TEM del producto obtenido de la muestra P36, por pirólisis del ferroceno/niqueloceno/cobaltoceno a una presión de 760 Torr y a una temperatura de 100°C. Los aglomerados de esta muestra están conformados por partículas encapsuladas en carbono amorfo (A) consisten de Fe, Co y Ni, según indica el análisis por EDS (B). El nanoalambre mostrado en (C) de longitud 679 nm y diámetro de 14 nm consiste de Fe, como lo indica el análisis por EDS en esta región. El Cu obtenido en ambos espectros del EDS es debido a las rejillas en que fueron soportadas las muestras. Los nanotubos, mostrados en (E,F), presentan diámetros interior y exterior en los siguientes rangos de 6 a 9 nm y de 27 a 75 nm, respectivamente.

## IV.4 Discusión y Conclusiones

Las siguientes tablas proporcionan datos obtenidos de las muestras por pirólisis a presiones reducidas de metocenos, al ser observadas por SEM (tabla IV.6) y TEM (tabla IV.7).

**Tabla IV.6.** Porcentajes y dimensiones del producto obtenido por el **método de presiones reducidas** de *metalocenos*.

Muestra	Producto estimado de nanotubos	Nanotubos Alineados	Nanotubos
			Longitud
P11	< 10% por área	No	X
P14	< 10% por área	No	X
P22	< 10% por área	No	X
P36	< 10% por área	Si	X

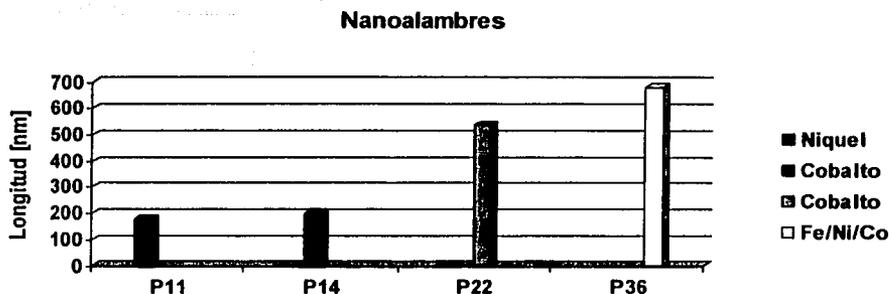
**Tabla IV.7** Dimensiones del producto obtenido por el **método de presiones reducidas** de *metalocenos*.

El término "normal" se refiere a nanotubos compuestos únicamente de cilindros concéntricos.

Muestra	Nanotubos			Material Encapsulado		
	Tipo	Diámetro		Sitio	Longitud	Diámetro
		Exterior	Interior			
P11	Normal	6-58nm	2-9 nm	Punta: Ni Alambre: Ni	30 nm 178 nm	34 nm 9 nm
P14	Normal	59 nm	16 nm	Punta: Alambre:	58 nm 200 nm	29 nm 16 nm
P22	Normal	113 nm	47 nm	Punta: Co Alambre: Co	133 nm 537 nm	31 nm 47 nm
P36	Normal	22-75 nm	6-9 nm	Alambre: Fe/ Co/Ni	679 nm	14 nm

La siguiente gráfica (Fig. IV.80) es obtenida en base a los datos de la tabla IV.7.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura IV.80.** Gráfica comparativa sobre las distintas longitudes de los **nanoalambres** obtenidos por el método de presiones reducidas a diferentes temperaturas.

De los resultados presentados en este capítulo se encontró que todas las muestras sintetizadas presentaron aglomerados, no hubo nanotubos alineados más que en el caso de la mezcla  $\text{FeCp}_2/\text{NiCp}_2/\text{CoCp}_2$ , pero en estos nanotubos su longitud sólo llegó a alcanzar  $8 \mu\text{m}$  aprox. Sin embargo, la longitud de un nanoalambre llegó a alcanzar una longitud de  $679 \text{ nm}$ , con diámetro exterior de  $14 \text{ nm}$ , mucho más grande que los encontrados por el método de spray pirólisis ( $250 \text{ nm}$ ). Es interesante también notar que algunos nanoalambres obtenidos de la síntesis de cobalto, alcanzaron longitudes ( $200\text{-}537 \text{ nm}$ ) por arriba a los reportados por el uso del método de generador de aerosol ( $89 \text{ nm}$ ) y spray-pirólisis ( $53 \text{ nm}$ ).

Cabe mencionar, que los primeros resultados obtenidos por este método [2] fueron realizados usando el ferroceno como precursor con los mismos parámetros presentados en esta sección, y también en la misma universidad (Sussex, Inglaterra). Estos resultados mostraron claramente que la longitud de los nanoalambres se incrementaba al disminuir la presión. Por lo que la presión también es parámetro importante a considerar en el llenado de metales dentro de los nanotubos.

### Referencias

1. B.C. Satishkumar, P.J. Thomas, A. Govindaraj, and C.N.R. Rao. Y-junction carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 2530.
2. Petterson H. Tesis de licenciatura, Universidad de Sussex (2001).

# Capítulo V

## Producción de Heteroatómicos: CN<sub>x</sub>, BCN y BN

### Índice

V.1 Nanotubos alineados CN <sub>x</sub>	166
V.1.1 Introducción	166
V.1.2 Producción de nanotubos alineados de CN <sub>x</sub> por pirólisis de aerosoles	171
V.1.3 Almacenamiento de gas en nanotubos alineados de CN <sub>x</sub>	174
V.1.4 Adhesión de nanopartículas de oro sobre nanotubos de CN <sub>x</sub>	176
V.1.5 Propiedades de termopotencia en nanotubos de CN <sub>x</sub>	179
V.2 Nanoestructuras de BCN y BN	183
V.2.1 Introducción	183
VI.2.1.1 Nanotubos de BN	183
VI.2.1.2 Nanotubos de BCN	184
V.2.2 Producción de nanoestructuras heteroatómicas BN y BCN utilizando nanotubos de CN <sub>x</sub> como templetes	186
V.2.2.2 Producción de arreglos nanotubulares Multicapa alineados de BCN y BN	186
V.2.2.1 Producción y mapeo elemental de los nanotubos alineados BCN	189
V.2.2.3 Producción de nanocables: nanotubos conductores BCN	194

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

164

cubiertos con nanotubos aislantes BN	198
V.2.2.4 Producción de nanocajas de capas BN y formación de nitrógeno sólido	203
V.3 Discusión y conclusiones	205
Referencias	

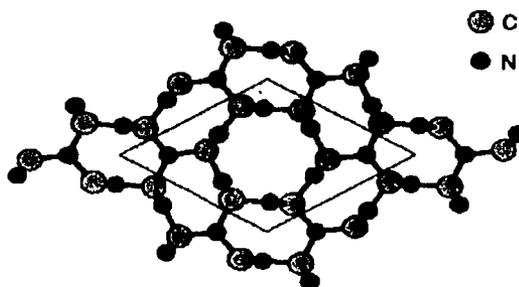
---

Este capítulo describe la caracterización de nanotubos alineados de  $CN_x$  producidos por el método de aerosoles. La reactividad de los nanotubos de  $CN_x$  y sus propiedades de termopotencia son presentadas. En particular se describe la adhesión de nanopartículas de oro sobre la superficie de los nanotubos. Además, se presenta la aplicabilidad de los nanotubos de  $CN_x$  como templetes para la producción de nanotubos alineados de BCN, BN, y la formación de nanoestructuras BN. Estos trabajos fueron realizados en colaboración con otros grupos de investigación, generando 6 artículos en revistas de circulación internacional.

## V.1 Nanotubos Alineados $CN_x$

### V.1.1 Introducción

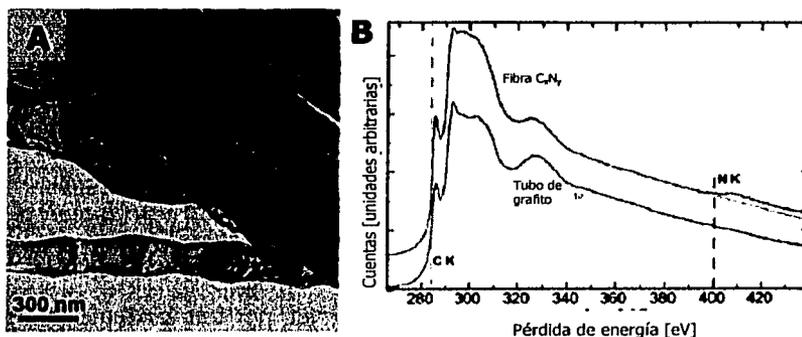
Estudios teóricos indican que el  $C_3N_4$  (Fig. V.1) puede comportarse como un material ultra duro [1-3] o como nanoalambres metálicos (nanotubos de  $CN_x$ ) [4]. Esto ha motivado la producción de nanotubos de  $CN_x$ , los cuales podrían ser utilizados en dispositivos electrónicos y termosensibles. Sin embargo, relativamente pocos artículos han reportado la síntesis de este tipo de material [5-9].



**Fig. V.1.** Estructura hexagonal planar del  $C_3N_4$  [10].

En este contexto nanofibras alineadas de  $C_{13}N_x$  ( $x \leq 1$ ) fueron producidas por pirólisis de melamina ( $C_3H_6N_6$ ) sobre películas delgadas de Fe y Ni, depositadas en un sustrato de sílice (óxido de silicio), erosionadas por un rayo láser, en una atmósfera de Ar [5]. Estas fibras  $C_xN_y$  tienen la peculiaridad de ser

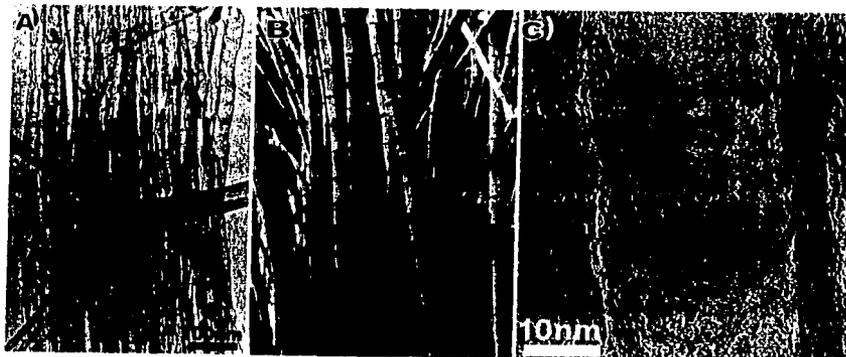
corrugadas, huecas, y consisten de dominios localizados de  $CN_x$  arreglados aleatoriamente a lo largo de las paredes de la fibra (Fig. V.2). Por otra parte, se demostró que es difícil introducir altas concentraciones de nitrógeno, a altas temperaturas, dentro de las redes hexagonales de carbono (*i.e*  $CN$ ,  $C_3N_4$ ) debido a que el  $N_2$  es posiblemente liberado durante el proceso pirolítico.



**Fig. V.2.** (A) Imagen de TEM mostrando nanofibras corrugadas  $C_xN_y$  producidas por pirólisis de tris-aminotriazana sobre partículas de Fe a 1050 °C; (B) Espectro por EELS de una típica nanofibra  $C_xN_y$  ( $N < 7\%$ ), exhibiendo bordes de ionización correspondientes al C y N [5].

La pirólisis de la mezcla de ferroceno y melamina a temperaturas de 950 a 1050°C en una atmósfera de Ar, generan nanofibras tubulares alineadas de  $C_{49}N_x$  ( $x \leq 1$ ) [6]. Por el contrario, la termólisis de piridina ( $C_5H_5N$ ) sobre nanopartículas de hierro y cobalto dispersadas en sustratos de óxido de silicio [7] y la pirólisis de una mezcla 1:1 de ferroceno y  $C_{60}$  a 1050°C en una atmósfera de amonía ( $NH_3$ ) [8] son responsables de la formación de nanotubos alineados de carbono dopados con nitrógeno. Si la pirólisis de ferroceno y  $C_{60}$  se realiza en una atmósfera de  $N_2$  se producen nanotubos alineados de carbono altamente cristalinos (sin defectos) y algunos nanotubos tipo bambú con nitrógeno encapsulado [8].

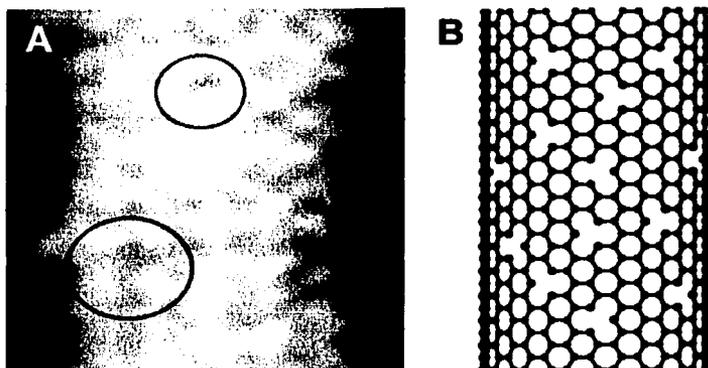
La pirólisis de soluciones atomizadas (spray) de ferroceno y bencilamina ( $CH_2NH_2$ ) a 850°C en una atmósfera de argón [9] ha generado nanotubos alineados  $CN_x$  tipo bambú con diámetros externos de 15 a 80nm (Fig. V.3), llenos de  $N_2$  gaseoso.



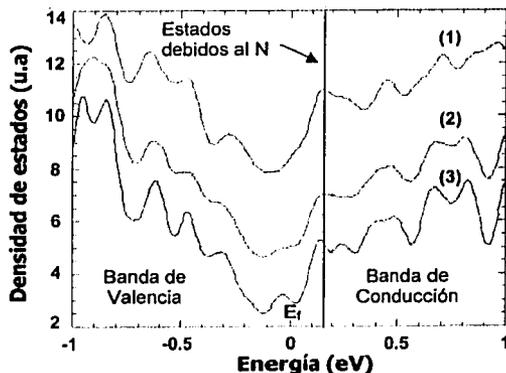
**Fig. V.3.** (A) Imagen de microscopía electrónica de transmisión mostrando un manojo de nanotubos alineados de  $CN_x$  tipo bambú, (B) Imagen de un manojo de árboles de bambú y (C) Imagen de alta resolución de un nanotubo  $CN_x$  [9]. Cortesía de M. Terrones.

Además, estudios de microscopía de barrido por tunelamiento (STM, de las siglas en inglés Scanning Tunneling Microscopy) en nanotubos de  $CN_x$  [11] muestran que la superficie de un tubo de  $CN_x$  presenta huecos (de 0.5 a 0.7 nm de diámetro) dentro de la red hexagonal (ver círculos en la Fig. V.4). Czerw *et al.* [11] proponen que sitios piridínicos (ver Fig. V.9 y V.4b) son los responsables de los huecos observados.

La figura V.5 muestra tres espectros obtenidos de la espectroscopía de barrido por tunelamiento (STS, de las siglas en inglés Scanning Tunneling Spectroscopy) en diferentes secciones del nanotubo de  $CN_x$ . Todos los espectros experimentales son convertidos a gráficos proporcionales a las densidades de estado local usando el algoritmo Feenstra de diferenciación numérica y normalización para la altura de la punta de STM  $(dI/dV)(IV)$  [12]. Cabe mencionar que para nanotubos de carbono puros, las bandas de valencia y conducción son simétricas alrededor del nivel de Fermi, mientras que para los tubos "dopados" con nitrógeno (Fig. V.5) las densidades de estado muestran un "pico" electrónico adicional a 0.18 eV aproximadamente (en la banda de conducción).



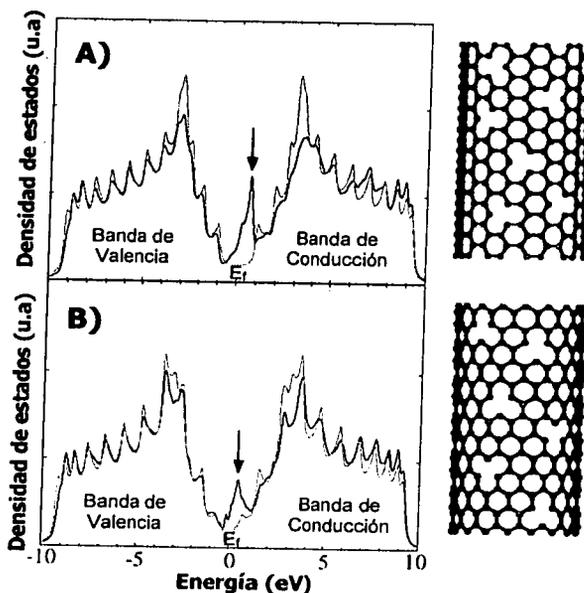
**Fig. V.4.** (A) Imagen por STM de resolución atómica obtenida de la superficie de un nanotubo  $CN_x$  de diámetro 20 nm. Esta imagen exhibe distorsiones y huecos (círculos), los cuales al parecer son causados por la presencia de islas piridínicas; (B) Modelo molecular de un nanotubo  $CN_x$  conteniendo islas piridínicas [11]. Cortesía de M. Terrones.



**Fig. V.5.** Densidad local de estados obtenida con técnicas de barrido por tunelamiento un nanotubo de  $CN_x$ . Los espectros del (1) al (3) fueron registrados en tres diferentes zonas, cerca de un "hueco", a lo largo de la superficie del nanotubo. Note que el "pico" a 0.18 eV aparece en todos los espectros [12]. Cortesía de M. Terrones.

Debido a la creencia de la existencia de sitios piridínicos se llevaron a cabo cálculos utilizando el Hamiltoniano de amarre fuerte (tight binding) [11], con los

cuales se analizaron las densidades de estados asociadas a los átomos de nitrógeno. Estos átomos de nitrógeno fueron dispuestos en arreglos piridínicos distribuidos aleatoriamente a lo largo de los nanotubos de carbono tipo armchair y zigzag. Las densidades de estados electrónicos para ambos tipos de quiralidades son presentadas en la figura V.6, en donde se observan picos prominentes en la banda de conducción muy cercanos alrededor de la energía de Fermi (a 0.2 eV aproximadamente), los cuales concuerdan con los datos experimentales obtenidos por STS (Fig. V.5).

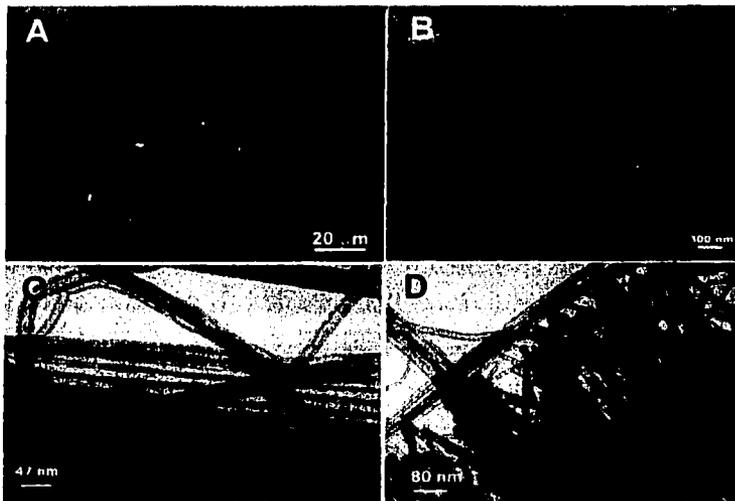


**Fig. V.6.** Diagramas de las densidades electrónicas de estados de nanotubos de  $CN_x$  calculadas para una configuración (A) armchair (10,10) y (B) una zigzag (17,0). En ambos casos, Los átomos de nitrógeno son remplazados aleatoriamente (N: esferas rojas, C: esferas azules; imagen de la derecha). Las densidades de estados para nanotubos de  $CN_x$  (curva negra) y para nanotubos puros (curva roja) son comparadas. Esto claramente muestra que los sitios piridínicos son los responsables de la presencia de estados donadores (mostrado por una flecha en la banda de conducción) cercanos a la energía de Fermi. Note que el nanotubo puro de carbono que es semiconductor (zigzag) comienza a ser metálico después de introducir nitrógeno en la red de carbono, debido a que aparecen estados electrónicos exactamente en la energía de Fermi [11].

### V.1.2 Producción de Nanotubos Alineados de $CN_x$ por Pirólisis de Aerosoles

La producción de nanotubos alineados de  $CN_x$  es obtenida mediante el método de pirólisis utilizando un generador ultrasónico de aerosol (ver sección III.1.1). El aerosol proveniente de una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina, es pirolizado a 850°C en un flujo de argón a 1 lit/min, bajo estas condiciones el horno opera por un período de 15 minutos.

Los nanotubos alineados presentan dimensiones uniformes como se muestra en la figura V.7a. Estos nanotubos presentan estructuras tipo "bambú" (Fig. V.7c), semejantes a las obtenidas por Terrones *et al.* [13,5-6]. Por otro lado, se observa que el alineamiento de los tubos se mantiene a pesar del proceso de dispersión realizado por un baño ultrasónico (Fig. V.7c y Fig. V.7d), necesario para la preparación de rejillas utilizadas para TEM. Las imágenes de la figura V.7 no muestran aglomerados de partículas metálicas encapsuladas o material amorfo.



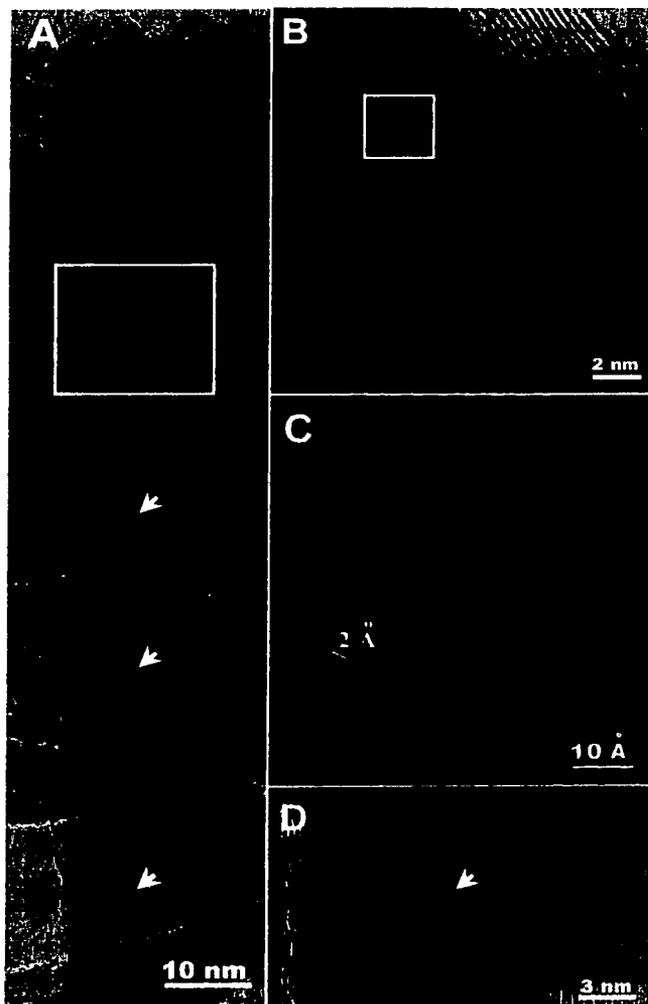
**Fig. V.7.** Imágenes de SEM (A,B) y TEM (C,D) de nanotubos alineados (A,B) "dopados" con nitrógeno y con morfología tipo bambú (C), de diámetros uniformes (de 5 a 35 nm de diámetro exterior). En las puntas de los nanotubos se observa material encapsulado (D).

La imagen de TEM (Fig. V.7d) muestra partículas encapsuladas en los extremos (puntas) de los nanotubos. El patrón de difracción de polvos por rayos X (Fig. IV.2) y las imágenes de HRTEM (Fig. V.8) indican que estas partículas consisten de hierro, y el material envolvente de capas de grafeno.

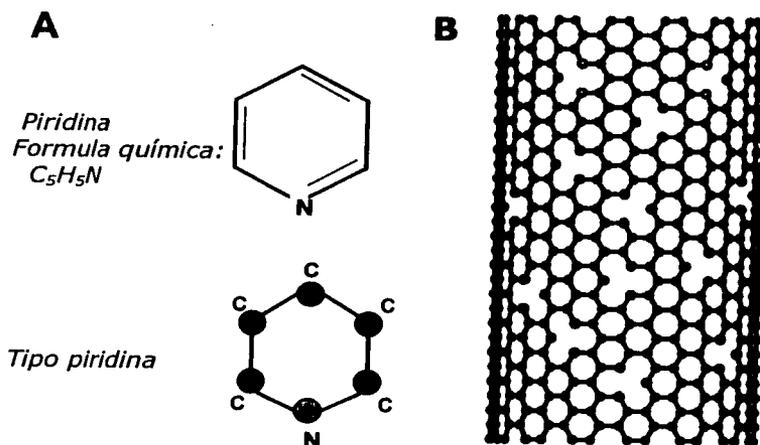
La figura V.8a muestra un nanotubo con una partícula metálica de hierro en la punta, así como tres compartimentos (o nanocajas). La partícula metálica presenta un diámetro de 8 a 14 nm y alrededor de 36 nm de longitud. La figura V.8b es una ampliación del interior del nanotubo mostrado en la figura V.4a, en donde se observa el grado de grafitización de sus 16 capas de grafeno y la figura V.8c es una ampliación del recuadro mostrado en la figura VI.8b. En esta imagen se observan los planos cristalinos del material encapsulado, el espacio interplanar es de 0.2 nm aproximadamente; el cual corresponde a las reflexiones (110) de la fase  $\alpha$ -Fe o bien a las reflexiones (031) de la fase  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Las capas de grafeno que separan cada compartimento (ver flechas en Fig. V.8a y V.8d) presentan distorsiones debido a defectos (posiblemente anillos pentagonales de carbono o por la incorporación de átomos de nitrógeno). El número de capas de grafeno en los compartimentos es mayor (22 capas) que en la parte donde se encuentra la partícula encapsulada (16 capas), esto quizás es también debido por la incorporación de defectos en las capas de grafeno.

Estudios experimentales de microscopía electrónica de tunelamiento (STM) y cálculos teóricos basados en el Hamiltoniano de amarre fuerte (tight binding) así como de primeros principios [10], muestran que el "dopaje" de nitrógeno en las capas gráficas originan estructuras tipo piridinica (N coordinado con dos átomos de C, Fig. V.9). También puede darse el caso de incorporación sustitucional (N coordinado con 3 átomos de C).



**Fig. V.8.** Imagen de TEM de un nanotubo mostrando al Fe encapsulado en la punta y compartimentos del orden nanométrico en el resto del tubo (A). Imágenes de HRTEM de la punta (B), del Fe encapsulado (C), y de las capas de un compartimiento (D) en el nanotubo, son mostradas.



**Fig.V.9** (A) Fórmula química de la piridina; (B) Modelo molecular de un nanotubo  $CN_x$  [11], conteniendo estructuras piridínicas, en donde los átomos de nitrógeno (color claro), altamente coordinados, rempazan átomos de carbono.

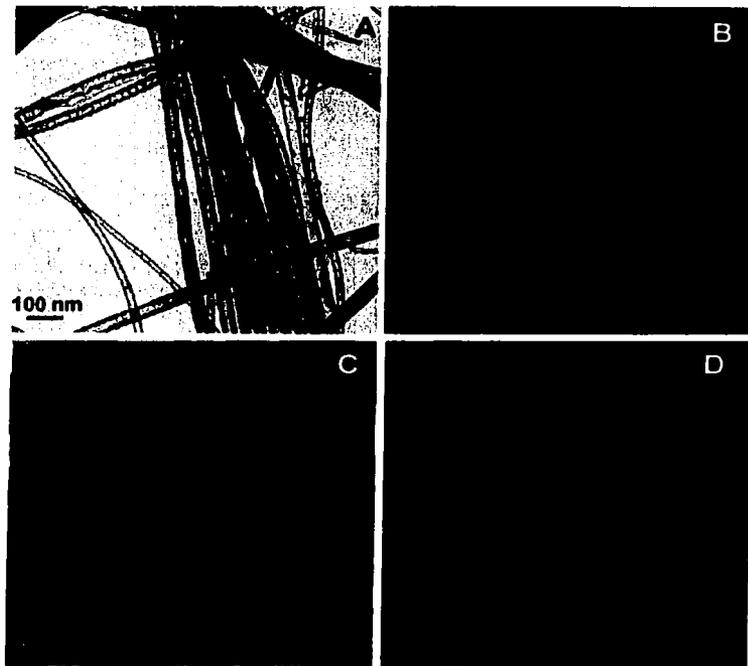
### V.1.3 Almacenamiento de Gas en Nanotubos Alineados de $CN_x$

Los nanotubos alineados  $CN_x$  han llamado mucho el interés debido a la posibilidad de usarlos como contenedores de gases. Terrones *et al.* obtuvieron por primera vez nitrógeno gaseoso en los nanotubos de carbono a través de métodos pirolíticos [13].

Utilizando el método de pirólisis de soluciones atomizadas, mediante un generador ultrasónico de aerosoles, es posible sintetizar nanotubos alineados de carbono con nitrógeno gaseoso en su interior. El uso de técnicas especializadas permitió determinar la presencia de nitrógeno en las redes grafeno y dentro de sus cavidades.

A través de la técnica de EELS (espectroscopía por pérdida de energía de los electrones, ver apéndice A.3.1) es posible visualizar la distribución elemental en la muestra al seleccionar electrones con una pérdida específica de energía (empleando una apertura, en el microscopio electrónico de transmisión equipado

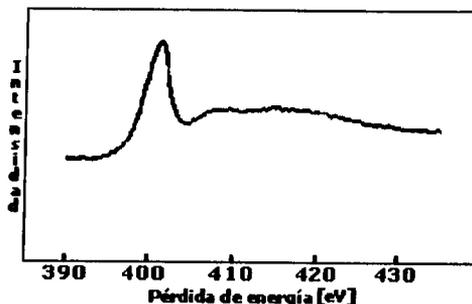
con un filtro "Ω" omega). La figura V.10 muestra el mapeo elemental obtenido en los nanotubos de la figura V.10a. Este mapeo determina la distribución del hierro (rojo), del carbono (verde) y del nitrógeno (azul).



**Fig. V.10.** Imagen de TEM (A) exhibiendo nanotubos de carbono y su mapeo elemental mostrando la distribución del hierro (B), del carbono (C) y del nitrógeno (D), obtenida al seleccionar electrones con una pérdida específica de energía a través de una apertura en un microscopio electrónico de transmisión.

El espectro obtenido por EELS (Fig. V.11) en un nanotubo típico de  $CN_x$  revela un pico de intensidad alrededor de  $401 \pm 0.5$  eV, indicando la presencia de la molécula  $N_2$ . El almacenamiento de nitrógeno ( $N_2$ , gaseoso) dentro de los nanotubos de carbono ha permitido visualizar a este material como un contenedor para el almacenamiento de gases en volúmenes muy pequeños. Por lo que los nanotubos de carbono podrían ser usados para el almacenamiento de hidrógeno, el cual se visualiza como una fuente importante de combustible. Esto ha originado un área muy activa de investigación al tratar de obtener un proceso de síntesis con el que se obtenga la máxima capacidad de llenado, así como el determinar

teóricamente la capacidad de almacenamiento, y el comprender completamente el proceso de llenado.

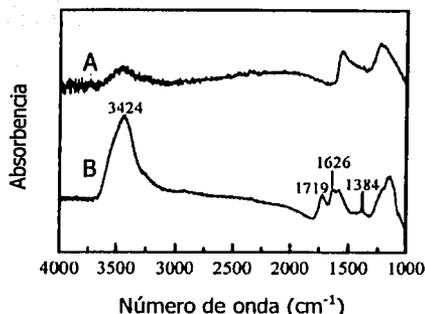


**Fig. V.11.** Espectro obtenido por la técnica de EELS en un nanotubo  $CN_x$ , donde se observa el pico correspondiente a la molécula  $N_2$  (a  $401 \pm 0.5$  eV).

#### V.1.4 Adhesión de Nanopartículas de Oro sobre Nanotubos de $CN_x$

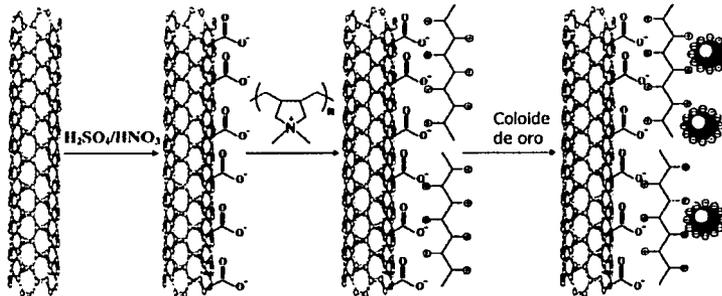
La adhesión de nanopartículas de oro sobre las superficies de los nanotubos de  $CN_x$  es el resultado de su funcionalización. Los nanotubos de  $CN_x$  utilizados fueron producidos por el método de soluciones atomizadas mediante el generador ultrasónico de aerosol (ver sección V.1.2).

La funcionalización en los nanotubos de  $CN_x$  se realizó de la siguiente manera: los nanotubos fueron suspendidos en una mezcla concentrada de ácido sulfúrico y ácido nítrico ( $H_2SO_4-HNO_3$ ) (3:1 v/v), la cual fue agitada en un baño ultrasónico por 2 horas. Una película de nanotubos fue obtenida después de filtrarlos y lavarlos exhaustivamente con una solución acuosa de hidróxido de sodio diluido. Los espectros obtenidos (Fig. V.12), por la técnica de espectroscopía del infrarrojo (IR), en nanotubos de  $CN_x$  puros y tratados con ácidos indican que los tratados con ácidos generan cuatro tipos de grupos funcionales: grupos de hidroxilos (OH) a  $3424\text{ cm}^{-1}$ , grupos carboxílicos (CO:OH) a  $1719\text{ cm}^{-1}$ , grupos carbonilos (CO) a  $1626\text{ cm}^{-1}$  y grupos de sulfato (C-O-SO<sub>3</sub>H) a  $1384\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. V.12.** Espectros obtenidos por IR en (A) nanotubos de  $CN_x$  puro y en (B) nanotubos de  $CN_x$  tratados con ácidos ( $H_2SO_4-HNO_3$ ) [14].

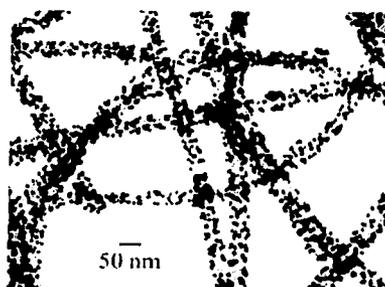
Una vez obtenida la funcionalización en los nanotubos, el proceso de adhesión de nanopartículas de oro sobre la superficie de éstos fue realizado de la siguiente manera: la suspensión de nanotubos fue mezclada con un polielectrólito catiónico, poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC), y una solución acuosa de NaCl por 30 minutos. El PDADMAC fue absorbido en la superficie de los nanotubos, debido a la interacción electrostática entre los grupos carboxilos y el polielectrólito. Después de la filtración y del lavado exhaustivo con una solución acuosa de NaCl y agua desionizada los nanotubos fueron dispersados otra vez en agua y después mezclados con un coloide de oro (10 nm) por 30 minutos. Las partículas de oro cargadas negativamente fueron adheridas en la superficie de los nanotubos a través de una interacción electrostática entre el polielectrólito y las nanopartículas. En la figura V.13 se muestra el esquema del proceso seguido desde la funcionalización de los nanotubos hasta la adhesión de las partículas de oro.



**Fig. V.13.** Esquema del proceso para la adhesión de nanopartículas de oro sobre la superficie de los nanotubos de  $CN_x$  [14].

La figura V.14 muestra una imagen de TEM confirmando la presencia de nanopartículas de oro dispersadas uniformemente sobre las superficies de los nanotubos de  $CN_x$ .

Esta técnica de decoración es un excelente método para monitorear la presencia de grupos funcionales sobre las superficies de los nanotubos. Por otro lado, el PDADMAC juega un papel importante en el proceso de adhesión debido a que actúa como puente de contacto entre las partículas de oro y los nanotubos de  $CN_x$ . Por lo que teniendo diferentes clases de polielectrólitos sobre las superficies de los nanotubos, éstos pueden ser cargados negativamente o positivamente y de forma adherir otros tipos de nanopartículas (*e.g.* nanocristales semiconductores, nanopartículas magnéticas, etc.) sobre los nanotubos. Estas nuevas heteroestructuras podrían ser usadas para aplicaciones catalíticas, electrónicas, ópticas y magnéticas.



**Fig. V.14.** Imagen de TEM de nanotubos de  $CN_x$  mostrando la adhesión de nanopartículas de oro sobre las superficies de los nanotubos de  $CN_x$  [14].

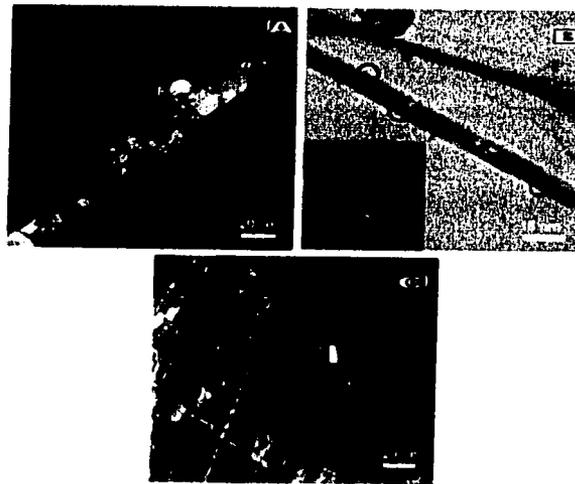
### V.1.5 Propiedades de Termopotencia en Nanotubos de $CN_x$

Hoy en día, los dispositivos con placas de efecto Seebeck (conversión directa de calor en electricidad) son de alto costo. Conductores metálicos formados por la unión de nanomateriales con diferentes portadores, tipo P (huecos libres) y N (cargas libres), podrían desempeñar un papel análogo al del dispositivo en bulto, lo cual reduciría los costos. La aplicación más común de estos dispositivos es para la medición de temperatura. Sin embargo, sus aplicaciones en el mercado se incrementan día a día, y prometen ser importantes en un futuro no muy lejano (apéndice D).

El comportamiento de la termopotencia (TEP, término proveniente de la palabra en inglés Thermopower) es una prueba importante y sensitiva del signo del portador de carga de cualquier material. Generalmente, los tapetes conformados por nanotubos de carbono de una sola capa y de multicapa orientados aleatoriamente muestran un comportamiento TEP positivo en un intervalo de 0 a 300 K.

La figura VI.15 muestra imágenes de TEM obtenidas de los productos sintetizados y estudiados. Los nanotubos de carbono puros (Fig. VI.15a) y "dopados" con boro (Fig. VI.15b) fueron producidos utilizando la técnica de arco eléctrico, y los nanotubos de  $CN_x$  (Fig. VI.15c) mediante técnicas pirolíticas (ver sección V.1.2).

Para estudiar el comportamiento de la TEP en los nanotubos sintetizados se fabricaron tapetes, los cuales consistieron de un denso empaquetamiento aleatorio de estos nanotubos, con dimensiones de 0.3 cm x 0.5 cm x 0.25 cm. Estos fueron soportados en un sustrato de teflón y montados en la parte superior de dos bloques de cobre, los termopares fueron unidos a los bloques de cobre con pasta de plata.



**Fig. V.15.** Imágenes de MET de los diferentes tipos de nanotubos estudiados. (A) nanotubo multicapa de carbono. Note que partículas poliédricas se encuentran adheridas a la superficie; sin embargo, éstas fueron removidas por técnicas de filtración. (B) nanotubo multicapa de carbono "dopado" con B, mostrando distorsiones en la red dentro de los nanotubos, los cuales pueden ser atribuidos a la formación de dominios locales  $BC_3$  (regiones con contraste en negro). (C) nanotubos multicapa "dopados" con N, exhibiendo una morfología tipo bambú [15].

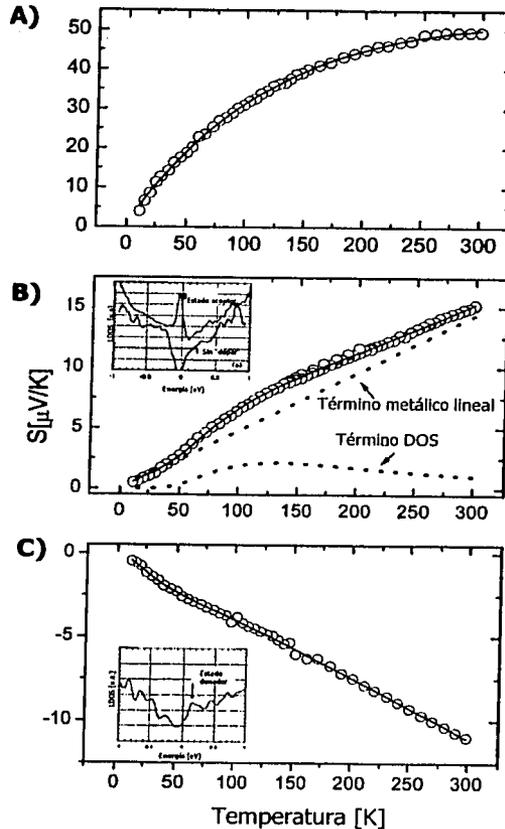
Las medidas de la TEP (descrita por el parámetro "S", proveniente del efecto Seebeck) para el tapete compuesto de nanotubos multicapa de carbono es mostrado en la figura V.16a, la línea sólida muestra un ajuste usando un modelo heterogéneo (Ec. D1, apéndice D).

En nanotubos "dopados" con boro y nitrógeno en sus capas de grafeno las medidas de la TEP son mostradas en las figuras V.16b y V.16c, respectivamente. En este caso, materiales dopados, también se hace uso de un modelo heterogéneo en donde se supone la no linealidad de la termopotencia debido a la variación brusca en la densidad de estados localizados cerca del nivel de Fermi, ocasionada por la incorporación del boro y del nitrógeno en la red de los nanotubos. La línea sólida, proveniente de la ecuación D4 (ver apéndice D), se ajusta para ambos casos. La ecuación D4 es la suma de un término debido a la

conducción metálica y el otro debido al efecto de los estados localizados cerca del nivel de Fermi, estos términos son graficados por separado (líneas punteadas en la Fig. IV.16b) mostrando que la suma de estos se ajusta al experimento (línea sólida).

Al observar el comportamiento en la densidad local de estados, LDOS de las siglas en inglés, Local Density of State, (recuadro en VI.16b) [13] el signo de la TEP en materiales "dopados" con B no es una sorpresa, puesto que estos nanotubos tienen estados aceptores y es esperada una conductividad por huecos. En contraste, con los nanotubos "dopados" con nitrógeno que muestran un comportamiento de la TEP negativo. De igual manera, al observar los estados donadores en LDOS correspondiente (recuadro en Fig. V.16c) [17], es claro que estos materiales podrían ser ricos en electrones, por lo que el signo de la TEP también es esperado.

Por lo tanto, los distintos comportamientos de la termopotencia no lineales son principalmente debidos a la formación de estados aceptores y donadores en los materiales "dopados" con B y N, y ésto es debido a la variación brusca en las densidades de estados cerca del nivel de Fermi, observada en estudios de espectroscopía de tunelamiento (ver sección V.1.1).



**Fig. V.16.** Variación de la termopotencia  $S$  en dependencia de la temperatura, obtenida en películas de nanotubos multicapa de carbono (A) puros, ajustado por un modelo heterogéneo (línea sólida). (B) "dopados" con B, ajustado (línea sólida) indicando portadores (huecos) positivos, las líneas punteadas muestran el efecto del término lineal metálico (línea recta) y del término de DOS (densidad de estados). (C) "dopados" con N, indicando portadores (electrones) negativos, ajustado (línea sólida) [15].

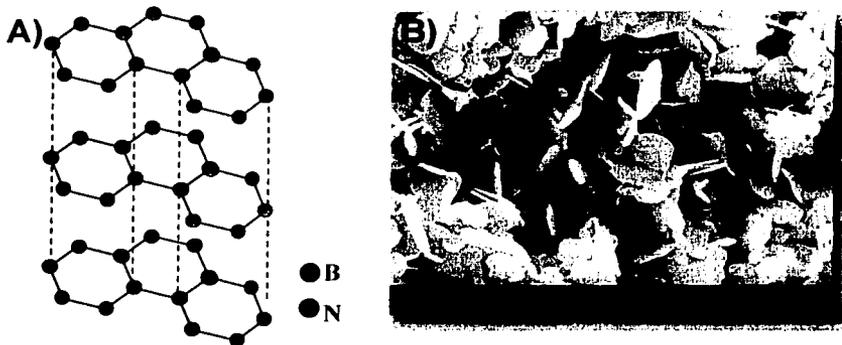
## V. 2 Nanoestructuras de BN y BCN

### V.2.1 Introducción

#### V.2.1.1 Nanotubos de BN

El nitruro de boro presenta las siguientes fases: hexagonal ( $\alpha$ -BN), cúbica ( $\beta$ -BN), rombohedral y wurzita. Las estructuras  $\alpha$ -BN y  $\beta$ -BN tienen características similares al grafito y al diamante, respectivamente. Cabe mencionar que la fase  $\beta$ -BN ocupa el segundo lugar en dureza después del diamante.

La estructura  $\alpha$ -BN ( $B_3N_3$ ) es un material conformado por hexágonos regulares, los cuales generan multicapas en donde los hexágonos se superponen, alternando las posiciones atómicas de B y N. La distancia interplanar entre las capas es de 0.333 nm (ver Fig V.17a). En el grafito las láminas hexagonales se encuentran separadas a una distancia interplanar de 0.335 nm (ver Fig. I.3). Debido a la semejanza estructural del nitruro de boro ( $\alpha$ -BN) con el grafito, éste es también conocido como "grafito blanco" [16]. El nitruro de boro es mucho más resistente a la oxidación que el grafito, por lo que puede estar expuesto, o usarse, a altas temperaturas en presencia de oxígeno (1000 a 1100 °C para el BN y para el grafito de 500 a 600 °C).



**Fig. V.17.** Estructura cristalina del nitruro de boro hexagonal (A), y imagen por SEM de partículas de polvo de nitruro de boro (B) [16].

Las discrepancias en las estructuras  $\alpha$ -BN y grafito determinan sus diferencias físicas. Por ejemplo, el  $\alpha$ -BN es un aislante con una brecha de energía

de 5.5 eV; mientras que el grafito tiene un solapamiento de bandas de 0.04 eV (semimetal), la razón de estas diferencias es la ausencia de enlaces- $\pi$  deslocalizados en el nitruro de boro. Además, el  $\alpha$ -BN es un material muy robusto y resistente a deformaciones mecánicas, mientras que el grafito es un material muy suave [16-18].

Al igual que en los nanotubos de carbono, las capas de BN pueden enrollarse en forma de cilindros, formando nanotubos BN, con una distancia interplanar del orden de 0.33 nm [19], semejante a la distancia interplanar del nitruro de boro en el bulto. La brecha energética de todos los nanotubos BN es estable alrededor de 5.5 eV, por lo que este valor es independiente de su radio, helicidad, e interacciones entre las paredes [20]. Los nanotubos de BN son posiblemente las nanofibras aislantes más rígidas [21], ya que su modulo de Young experimental ( $Y = 1.1-1.3$  TPa) [22] y teórico [23-24] es aproximadamente igual al de los nanotubos de carbono ( $Y = 1.3-1.8$  TPa) [25], mientras que su resistencia a fallas (deformación) puede posiblemente superar a los nanotubos de carbono como lo siguieren Bettinger *et al.* [26]. Las dimensiones obtenidas en los nanotubos de BN puros son de 1 a 3 nm de diámetro interior, con diámetros exteriores de 6 a 8 nm, y longitudes que exceden los 200 nm [27]. Se ha reportado que sus puntas encapsulan partículas metálicas. Algunos autores [23,27] sugieren que las partículas de BN son las semillas de crecimiento, dada en la dirección axial de estos nanotubos. Por otro lado, se ha propuesto que en los extremos cerrados de estos nanotubos contienen anillos de 4 miembros B-N, los cuales son relativamente más estables energéticamente [18], que los pentágonos donde enlaces del tipo B-B o N-N deberían de ocurrir [19].

### V.2.1.2 Nanotubos de BCN

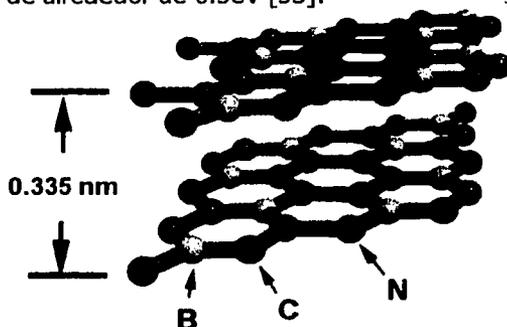
En el año 1994 Stephan *et al.* [28] obtuvieron los primeros nanotubos de BCN por arco eléctrico mediante la introducción de una mezcla de boro en el ánodo de grafito. Estos experimentos se realizaron en atmósferas de nitrógeno. Los nanotubos obtenidos consistieron en dos tipos de fibras: unas con grosores irregulares (de 100 a 500 nm) y otras más delgadas con longitudes de más de

100  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, Weng-Sieh *et al.* [29] empleando el mismo método pero con la diferencia de que añadieron en la perforación una mezcla de nitruro de boro y emplearon una atmósfera de helio, lograron sintetizar nanotubos de  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ .

Al emplear boro para la generación de nanotubos de carbono, utilizando el método de arco eléctrico, incrementa considerablemente su longitud, además de propiciarles una mayor cristalinidad. El incremento de la longitud se debe a la dificultad de formar anillos pentagonales con el BCN, durante el crecimiento [19]. Por esta técnica se han producido nanotubos muy largos (100  $\mu\text{m}$ ) "dopados" con boro; al parecer el boro juega el papel de catalizador. Blase *et al.* [30] encontraron que al incorporar una pequeña cantidad de átomos de B ( $\leq 2\%$ ) se incrementa la longitud de los nanotubos de carbono (de 5 a 100  $\mu\text{m}$ ), con una marcada preferencia de quiralidad zigzag.

Por el método de pirólisis también se han producido nanotubos de BCN. En este contexto, nanofibras y nanotubos  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  se obtuvieron mediante la pirólisis de  $\text{CH}_3\text{CHBCl}_3$  a 900  $^\circ\text{C}$  sobre polvos de cobalto en atmósferas de Ar [31].

Al parecer la composición en los nanotubos  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  es importante en la determinación de sus propiedades físicas, por ejemplo, los nanotubos  $\text{BC}_2\text{N}$  (Fig. V.18) se encuentran en un punto intermedio entre el grafito (metálico) y el BN (aislante), siendo éstos semiconductores con una brecha energética de alrededor de 2.0 eV [32]; mientras que para nanotubos de una sola capa  $\text{BC}_3$  presentan una brecha energética de alrededor de 0.5eV [33].



**Fig. V.18.** Modelo teórico del material laminar  $\text{BC}_2\text{N}$  propuesto por Cohen *et al.* [33]. Cortesía M. & H. Terrones

Terrones *et al.* reportan los últimos avances en la síntesis y caracterización de nanotubos y nanofibras B-C-N, así como sus posibles aplicaciones [34].

Nanotubos alineados de BCN [35-37] son, también, de particular interés. Mientras que los nanotubos de carbono pueden presentarse como metales o semiconductores [18-19], los nanotubos BN son aislantes y resistentes a la oxidación [38]. Estructuras tipo "sándwich", compuestas por capas puras de BN, BCN y C de algún modo están ensambladas. Desafortunadamente, hasta el momento no se ha logrado un consenso con respecto a la localización atómica de las diferentes especies dentro de los nanotubos BCN. Algunas estructuras han sido sugeridas teóricamente [31-33,35,39-42]. Por su parte Golberg *et al.* [43], utilizando técnicas de espectroscopía por pérdida de energía de electrones de alta resolución (HREELS, de las siglas en inglés High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy), lograron describir la distribución elemental dentro de nanotubos alineados BCN (Ver siguiente sección). Por otro lado Blase *et al.* [44] muestran que, en el límite termodinámico del sistema, BC<sub>2</sub>N es llevado hacia la segregación de secciones puras de C y BN, afectando con esto las propiedades electrónicas.

## **V.2.2 Producción de Nanoestructuras Heteroatómicas de BN y BCN Utilizando Nanotubos de CN<sub>x</sub> como Templetes**

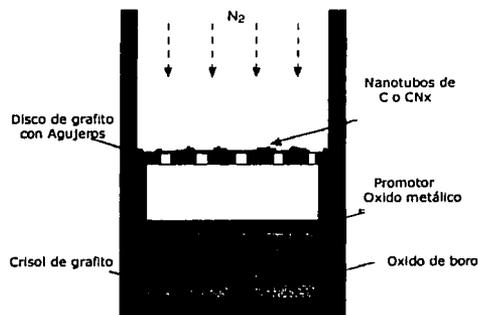
### **V.2.2.1 Producción de Arreglos Nanotubulares Multicapa Alineados de BCN y BN**

Los nanotubos multicapa de carbono y CN<sub>x</sub> ( $x \leq 0.1$ ), usados como templetes para la síntesis de arreglos nanotubulares de BCN y BN, fueron producidos por el método de atomización mediante el generador de aerosol de una solución de ferroceno en bencilamina al 2.5% por peso (ver sección V.1.2); y pirolizando mezclas de ferroceno y melamina a 1273-1323 K en una atmósfera de argón.

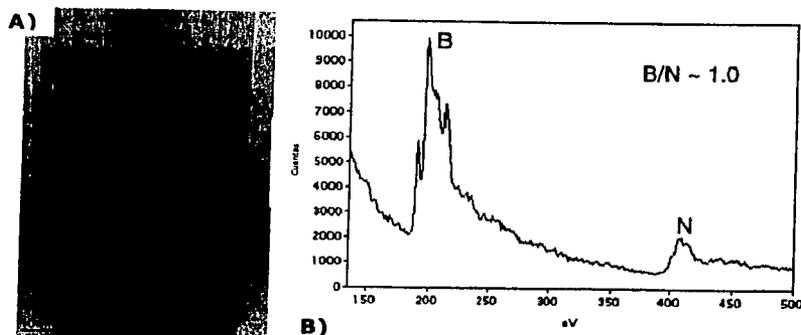
El proceso experimental fue realizado de la siguiente manera. Los productos nanotubulares CN<sub>x</sub> o C fueron dispersados sobre un disco gráfico con numerosos agujeros. El cual fue colocado en la zona superior de un crisol cilíndrico de grafito, como es mostrado en la figura V.19. La parte inferior del crisol fue llenada previamente con capas consecutivas de polvos de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y/o

MoO<sub>3</sub>. El crisol, con los reactivos, fue calentado en un intervalo de 1773 a 2200 K con un flujo de N<sub>2</sub>, y luego éste fue puesto en un horno de inducción de alta frecuencia con un flujo de N<sub>2</sub> (3 lit/min) durante 30 minutos. Posteriormente, la cámara de reacción fue enfriada a temperatura ambiente durante 2 horas en un flujo de nitrógeno.

La figura V.20a muestra una imagen de HRTEM de nanotubos multicapa BN, producidos haciendo reaccionar nanotubos multicapa de C con B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MoO<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> a 1973 K. El espectro por EELS (Fig. V.20b) exhibe bordes K de B y N en 188 y 401 eV, respectivamente; la traza del borde C no es observada, la cual debería estar localizada a 284 eV. La producción de nanotubos alineados de BN (Fig. V.20a) fue baja, alrededor del 10% (estimado con SEM y TEM). El resto de la muestra consistió de nanotubos desalineados B/C/N, con una morfología ondulatoria, hojuelas BN hexagonales y nanopartículas poligonales o esféricas de BN con diámetros de 5 a 50 nm aproximadamente. Los nanotubos de BN con diámetros de 8 a 15 nm, integrados en ensambles con algunas decenas de nanotubos individuales, se extendían alrededor de algunas micras.



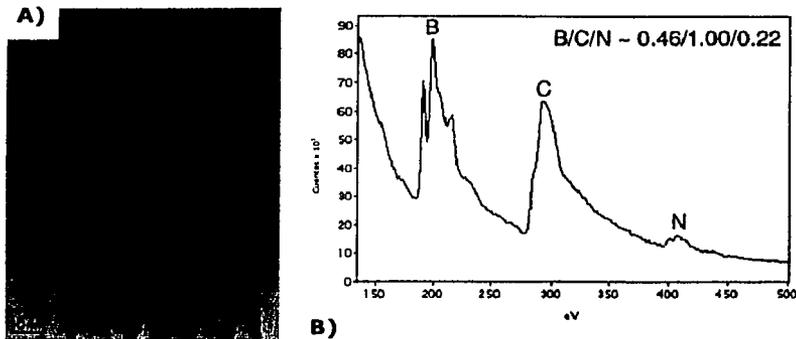
**Fig. V.19.** Esquema del templete tubular utilizado para la preparación de nanotubos multicapa alineados de BCN. El óxido de boro es puesto en un crisol de grafito y los nanotubos de carbono o CN<sub>x</sub> sobre un disco con numerosos agujeros [45].



**Fig. V.20.** (A) Imagen por HRTEM de nanotubos multicapa alineados de BN obtenidos de la síntesis de  $\text{CuO} + \text{MoO}_3$  a 1973 K, utilizando nanotubos multicapa puros como templates. (B) Espectro por EELS obtenidos del arreglo de nanotubos alineados BN. Note que el borde K del C no es visible, a 284 eV [45].

La figura V.21a muestra una imagen por HRTEM de nanotubos multicapa alineados de B/C/N preparados por una reacción de nanotubos multicapa alineados de  $\text{CN}_x$  con  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{N}_2$  a 2113 K. El correspondiente espectro por EELS (Fig. V.21b) presenta los bordes K del B, C y N, visibles a 188, 284, y 401 eV, respectivamente. La cuantificación elemental del espectro indica una composición total de  $\text{B}-0.46 \pm 0.06$ ;  $\text{C}-1.00 \pm 0.00$ ; y  $\text{N}-0.22 \pm 0.03$ . Aproximadamente, el 70% (estimado por SEM y TEM) de las muestras estudiadas presentaron manojos compuestos de nanotubos alineados B/C/N y el resto consistió de nanopartículas BN esféricas o poligonales con diámetros de 15-50 nm.

Por otro lado, se encontró que conforme la temperatura de reacción se reduce, la producción de nanotubos B/N decrece. Además se encontró, en todas las corridas realizadas por EELS, que el contenido de B siempre excedía al de N. Con respecto a los mapeos elementales realizados en los ensambles tubulares multicapa B/C/N, se observó que la distribución de las tres especies no era uniforme. Los resultados indican que las capas cercanas a los núcleos de los tubos se encuentran enriquecidas de C y las capas externas compuestas de átomos de B y N.



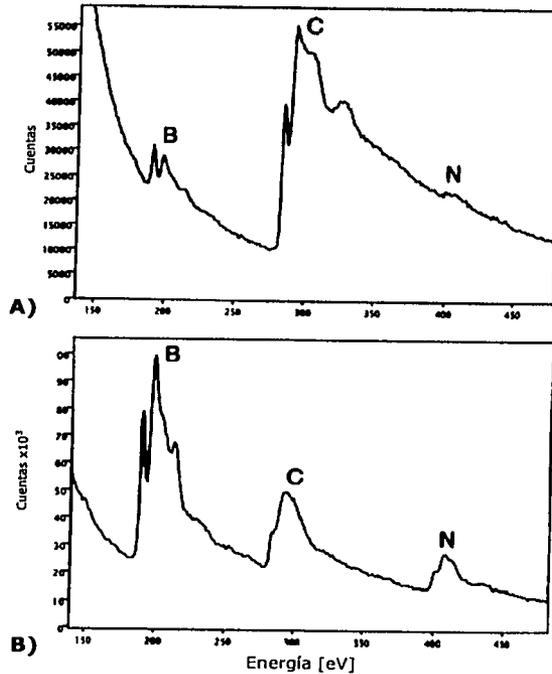
**Fig. V.21.** (A) Imagen por HRTEM de nanotubos multicapa alineados B/C/N obtenidos de la síntesis de CuO a 2113 K usando como templates a los nanotubos de CN<sub>x</sub>. (B) Espectro por EEL de la cuerda compuesta por nanotubos multicapa alineados B/C/N. La razón de composición es: B - 0.46±0.06; C - 1.00±0.00; N - 0.22±0.03 [45].

### V.2.2.2 Producción y Mapeo Elemental de los Nanotubos Alineados de BCN

La síntesis de nanotubos de BCN se realizó al reaccionar nanotubos alineados de CN<sub>x</sub> con B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO en un horno de inducción a 1985 y 2046 K en una atmósfera de N<sub>2</sub>.

La figura V.22a y V.22b muestra los espectros por EELS obtenidos de un manojo de nanotubos alineados B-C-N sintetizados a 1985 y 2046 K, respectivamente. El espectro por EELS muestra que los nanotubos alineados sintetizados a bajas temperaturas (Fig. V.22a) son ricos en carbono, el C aparece como el principal componente, mientras que los bordes correspondientes al B y N (188 y 401 eV, respectivamente) se encuentran a menor proporción. En contraste, los nanotubos alineados sintetizados a altas temperaturas (2046 K) (Fig. V.22b) alojan una gran concentración de B y N dentro de sus estructuras. La cuantificación del espectro, de la muestra sintetizada a 1985 K, indica una composición total de B - 0.09 ± 0.01; C - 1.00 ± 0.00 y N - 0.06 ± 0.01; mientras que en el obtenido para la muestra a 2046 K (Fig. VI.22b) se tiene una composición de B - 0.94 ± 0.13; C - 1.00 ± 0.00 y N - 0.90 ± 0.13. La estructura fina de los bordes B, C, y N-K, incluyendo la forma de los bordes de ionización π\* y la forma de las bandas σ\*, son causa de la hibridación sp<sup>2</sup> de los átomos de B,

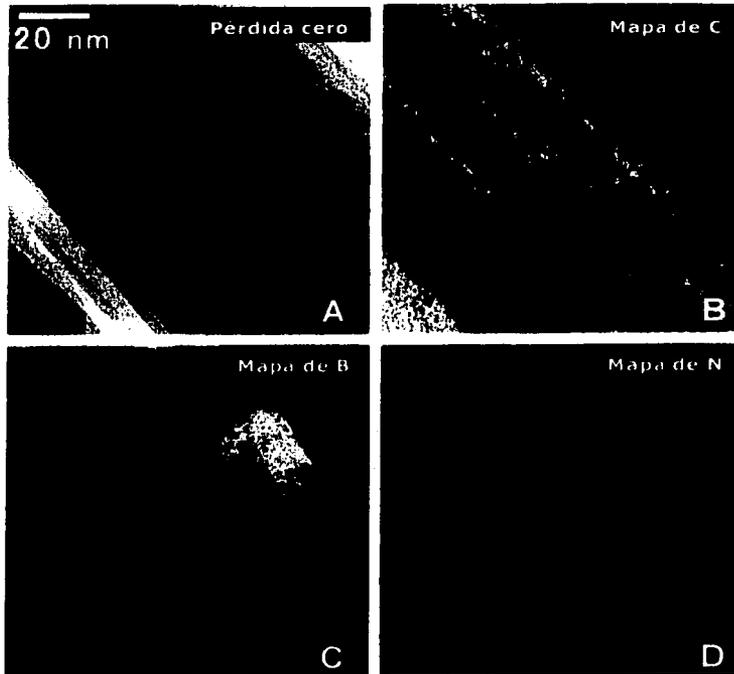
C y N [28]. Los resultados mostrados hasta el momento no proveen suficiente información sobre la distribución atómica dentro de las cuerdas. Afortunadamente, esto puede conseguirse por medio de EELS al realizar filtrado de energía, como se muestra en las figuras V.23 y V.24.



**Fig. V.22.** Espectros por EELS representativos, mostrando la existencia de B (188 eV), C (284 eV) y N (401 eV) dentro de cuerdas conformada de nanotubos alineados generadas a 1985 K (A) y 2046 K (B). Note la presencia de bordes de ionización de la capa-K definida bruscamente para el B, C y N indicando que el material presenta hibridación  $sp^2$  [43].

El mapeo elemental en los nanotubos se realizó por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un filtro de energía (Omega). La figura V.23a muestra una imagen por HRTEM (pérdida de energía cero) y el mapeo elemental del B, C y N obtenido de una cuerda sintetizada a 1985 K. De donde se observa que el B y el C enriquecen significativamente a las nanopartículas poliédrales, situadas en la parte superior derecha de la imagen por HRTEM (región oscura); mientras que la cuerda revela principalmente un rico contenido de C. Sólo por comparar, note la presencia de

un fragmento de la película de carbono amorfo proveniente de la rejilla para TEM, la cual se encuentra en la parte inferior izquierda de la imagen mostrada en la figura V.23b.

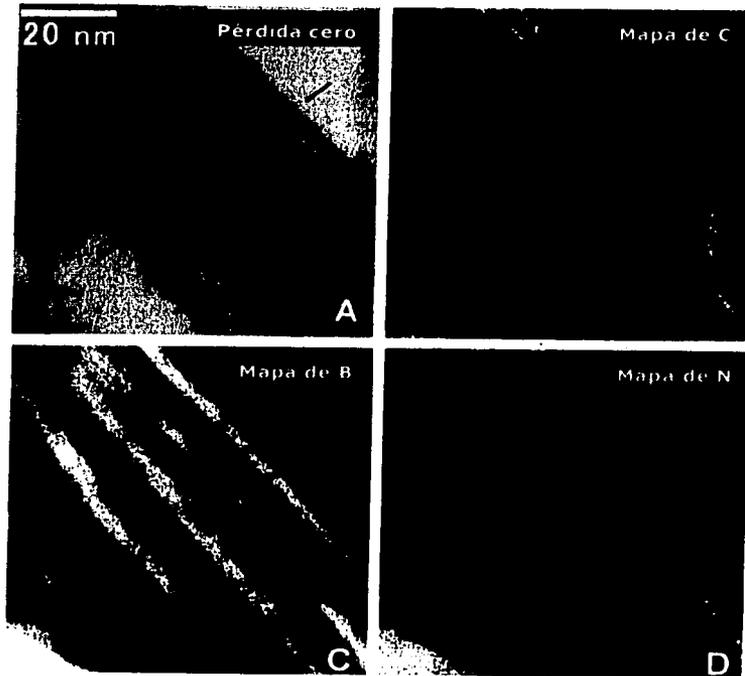


**Fig. V.23.** Imagen por HRTEM (pérdida-cero) y mapas elementales de una cuerda, sintetizada a 1985 K, compuesta por nanotubos B-C-N rico en C. Note el enriquecimiento bien definido de B en los nanotubos y en la nanopartícula (área en contraste oscuro mostrado en la parte superior derecha de la imagen (A) [43].

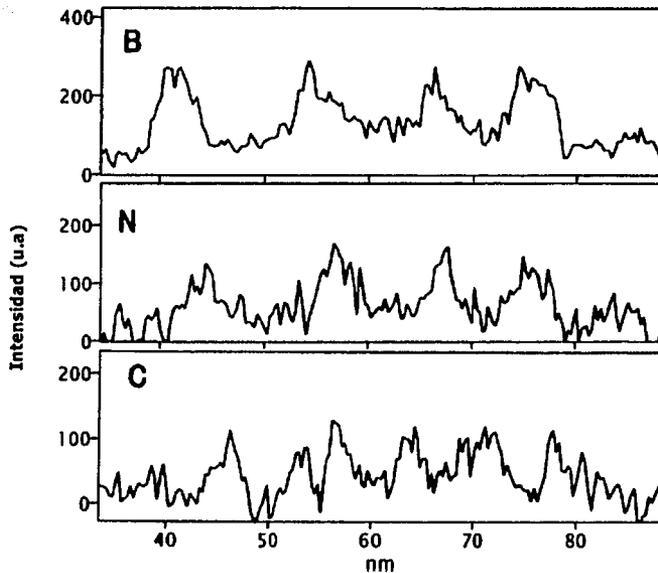
El mapeo elemental del B, C y N en una cuerda (Fig. V.24a) sintetizada a 2046 K es mostrado en la figura V.24. En donde se observa que el contenido de B y N comienza a dominar. Además, es notoria la segregación de dominios BN/C, también reportada por otros autores [38,46-49].

La segregación es particularmente mostrada en la figura V.25, donde los perfiles de intensidad de las tres especies son presentados. Estos fueron obtenidos a través del manojito de nanotubos, comenzando desde el lado izquierdo (la sección trasversal de interés es indicada en la imagen, Fig. V.24a). Los números en el eje horizontal de las gráficas corresponden a la distancia recorrida

(en nm) a lo largo de la línea marcada. De las imágenes, se observa que mientras los perfiles de B y N se encuentran típicamente correlacionados, el perfil del C puede correlacionarse o anticorrelacionarse con éstos. Esto produce capas de BN frecuentemente protegidas por capas ricas en C (ver la parte derecha de la figura V.25, en el intervalo de 60 a 80 nm). Por otro lado, capas de B/C/N con cocientes elementales variables pueden ser observadas en el intervalo de 40 a 60 nm (parte izquierda de la figura V.25).



**Fig. V.24.** Imagen por HRTEM (pérdida cero) y mapeos elementales de una cuerda, sintetizada a 2046 K, compuesta por nanotubos B-C-N ricos en BN. La sección transversal de interés es marcada con barras negras en la imagen HRTEM [43].

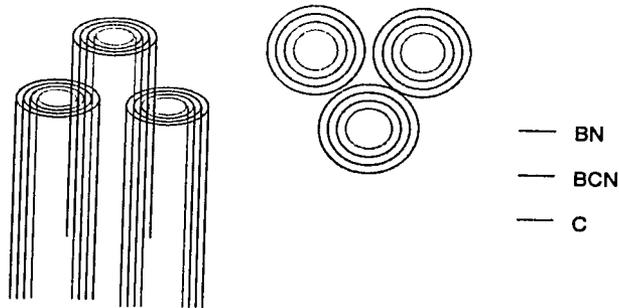


**Fig. V.25.** Perfiles de intensidad del mapeo elemental a través del manojó de nanotubos de B-C-N rica en BN (Fig. V.21a, a lo largo de la línea mostrada en la imagen HRTEM), exhibiendo un ensamble complejo de capas segregadas ricas en BN, ricas en C y B-C-N [43]. ver detalles en el texto.

De las observaciones anteriores, obtenidas para el manojó de nanotubos mostrado en la figura V.24a, se puede suponer que éste se encuentra compuesto de nanotubos conductores y semiconductores ricos en C y/o tubos B-C-N protegidos por capas tubulares aislantes, ricas en BN. Tal distribución de capas es consistente con estudios previos, donde además reportan el mecanismo de oxidación para la formación de nanotubos ricos en BN, el cual ocurre al reaccionar nanotubos de C con  $B_2O_3$  [50-52].

En resumen, se sintetizaron nanotubos alineados B-C-N y se estudió su distribución atómica al realizar filtrado de energía utilizando EELS. De la síntesis se observó que a bajas temperaturas únicamente ocurrió un "dopaje" de BN, a lo largo de todo el nanotubo, mientras que a altas temperaturas los manojos desplegaron un ensamble de capas tubulares ricas en C y/o capas B-C-N protegidas con capas ricas en BN. Este último ensamble crea un "nanocable coaxial" (Fig. V.26), con capas conductoras y semiconductoras (ricas en C; B-C-N)

protegidas por capas aislantes (ricas en BN), el cual puede operar bajo condiciones de extrema oxidación a altas temperaturas ( $< 1500^{\circ}\text{C}$ ).



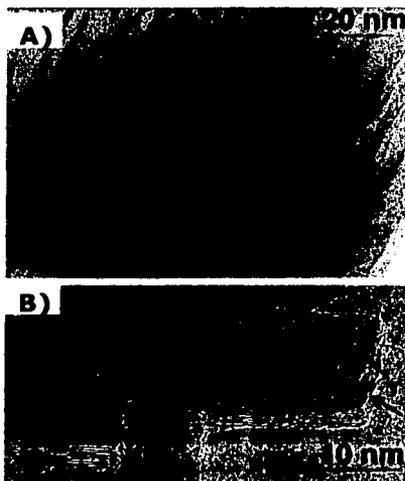
**Fig. V.26.** "Nanocables", donde se muestran las capas que conforman los nanotubos.

### V.2.2.3 Producción de Nanocables: Nanotubos Conductores BCN Cubiertos con Nanotubos Aislantes BN

La producción de ensambles compuestos de tubos semiconductores ricos en BCN con capas protectoras aislantes, ricas en BN, podrían ser usados para la fabricación de circuitos electrónicos. La síntesis de tan deseable nanoestructura es descrita en esta sección. Además, se presentan los estudios de transporte eléctrico y emisión de campo.

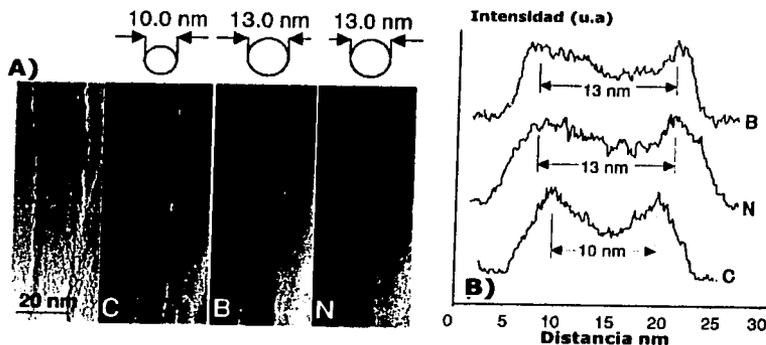
Los nanotubos de BCN cubiertos por BN fueron producidos haciendo reaccionar tapetes de nanotubos alineados  $\text{CN}_x$  ( $x \leq 0.1$ ), sintetizados por métodos pirolíticos (ver sección V.1.2), con  $\text{B}_2\text{O}_3$  en un flujo de  $\text{N}_2$  en presencia de un promotor CuO a  $\sim 2000\text{-}2110$  K. El producto fue mezclado en un baño ultrasónico con etanol, unas pocas gotas de la sustancia fueron depositadas en una microrejilla con un tamaño de malla  $\sim 6 \mu\text{m}$ . Esta microrejilla fue utilizada para las medidas de transporte y emisión de campo (FE, field emission), realizadas en un microscopio con una fuente de electrones de baja energía (LEEPS, low-energy electron point source), y una cámara de vacío de  $10^{-9}$  Torr.

La figura V.27a muestra una sección de una cuerda compuesta por nanotubos, la mayoría de éstos presentaron puntas abiertas (Fig. V.27b). La cuerda compuesta de docenas de nanotubos individuales de BCN se extiende por arriba de varias micras. La cuantificación elemental del espectro por EELS indica una composición total de  $B \sim 0.46 \pm 0.06$ ;  $C \sim 1.00 \pm 0.00$  y  $N \sim 0.22 \pm 0.03$ .



**Fig. V.27.** Imágenes de Microscopía electrónica de transmisión (A) a baja magnificación y (B) a alta resolución de fragmentos de cuerdas compuestas por nanotubos de BCN sintetizadas a  $\sim 2000$ - $2110$  K. Las franjas de las paredes originadas por las decenas de nanotubos ensamblados dentro de la cuerda son visibles en (A); Las puntas abiertas de los nanotubos son observadas en los lados, en los bordes de las cuerdas (B), señaladas con flechas [53].

En un nanotubo, ligeramente separado de un manojo (Fig. V.28a), se le realizó el mapeo elemental de C, B, y N. Las franjas brillantes provenientes del C se encontraron separadas a una distancia de  $10.0$  nm aproximadamente, distancia similar al diámetro interior del tubo. Mientras que, las franjas brillantes en los mapas de B y N presentaron una separación de alrededor de  $13$  nm, mostrando el enriquecimiento de B y N en las capas exteriores del nanotubo. Además, los perfiles de intensidad correspondientes (Fig. V.28b) indican también que las capas más alejadas del nanotubo son ricas en BN, y que las capas interiores están integradas de BCN.

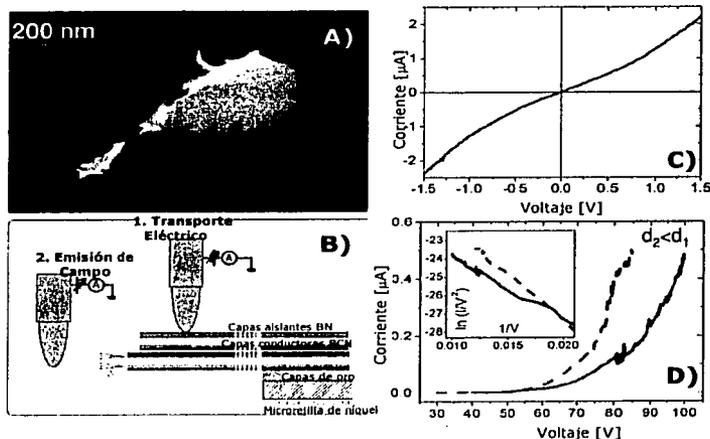


**Fig. V.28.** (A) Imagen de TEM por pérdida de energía cero y mapeos elementales de C, B y N resueltos espacialmente de un nanotubo representativo, residendo en el borde una cuerda de nanotubos BCN sintetizados a  $\sim 2000$ - $2110$  K. Las distancias entre los picos de intensidades a lo largo de la línea en la sección transversal (mostrada en la imagen por pérdida de energía cero) son calculadas y mostradas arriba de los mapas; y (B) se presentan los perfiles de intensidad de los mapeos B, N y C a lo largo de la línea, de izquierda a derecha. Enriquecimiento relativo de B y N de las capas exteriores de los nanotubos con los picos de intensidad altos se encuentran separados a una distancia de  $\sim 13$  nm, y enriquecimiento de C en las capas internas del nanotubo con picos de intensidad separados a una distancia de  $\sim 10$  nm, son visibles [53].

La figura V.29a muestra una imagen, obtenida en un microscopio LEEPS, de un manajo de nanotubos de BCN cubiertos por BN. La forma de los puntos negros en el manajo cambia con el tiempo, como resultado de la carga local debido a los electrones del haz. Tal carga es característica en muestras aislantes, observadas en este tipo de microscopios. Las medidas de transporte eléctrico en las capas exteriores ricas en BN, se obtuvieron de la siguiente manera. La punta del microscopio LEEPS se colocó en el borde de la cuerda, como es mostrado en la figura V.29b. Un voltaje fue aplicado entre la punta y la cuerda, la corriente eléctrica resultante fue obtenida simultáneamente. La resistencia obtenida en capas exteriores BN fue de alrededor de  $1 \text{ G}\Omega$ , como lo indica la curva de transporte  $I - V$  (Fig. V.29c). Este valor es varios órdenes mayor que el encontrado en nanotubos de carbono metálicos,  $\text{CN}_x$  ( $x < 0.1$ ), y/o semiconductores  $\text{BNC}_x$  ( $x < 0.1$ ), los cuales fueron probados utilizando un montaje similar. En nanobarras de BN puras en bulto se ha encontrado resistencias de  $\sim 5$

GΩ o mayor. Sin embargo, en muchos de los manojos estudiados en este trabajo la resistencia fue aún mayor, excediendo los 10 GΩ, encontrándose en el límite de sensibilidad de medición del equipo. Por lo tanto, las capas exteriores ricas en BN pueden ser consideradas como un "aislante perfecto".

La conductividad en el interior del manajo (Fig. V.29a), capas de BCN, se llevaron a cabo mediante mediciones de emisión de campo electrónico. En este proceso, la punta del microscopio fue posicionada cerca del manajo a una distancia de  $\sim 1 \mu\text{m}$  y fue además polarizada positivamente. De esta manera, fue posible extraer la corriente por emisión de campo en la cuerda (Fig. V.29b). Las curvas correspondientes  $I$ - $V$  son mostradas en la figura V.29d. La línea sólida corresponde a una distancia ( $d$ ), entre la punta y la cuerda, mayor que la de la línea punteada. Cuando se realiza la gráfica en coordenadas de Fowler-Nordheim (recuadro en la figura V.29d), la curva muestra un comportamiento característico en emisión de campo convencional. Las curvas  $I$ - $V$  despliegan una emisión baja de voltaje de  $\sim 50 \text{ V}$  y una corriente de emisión estable por arriba de  $\sim 0.5 \mu\text{A}$ . Tal ejecución de emisión de campo es comparable con las existentes en nanotubos de carbono y BCN, lo que revela la buena conductividad de las capas interiores de BCN en los nanotubos.



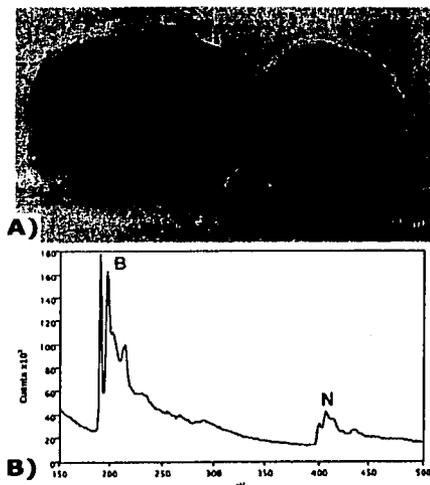
**Fig. V.29.** (A) Imagen de microscopía electrónica de baja energía de una cuerda compuesta de nanotubos BCN protegidos por cilindros de BN; (B) montaje esquemático para la obtención de las medidas de transporte y emisión de campo; (C) curva de transporte  $I$ - $V$ ; y (D) curvas de emisión de campo obtenidas de la cuerda para dos diferentes distancias de nanotubo-punta ( $d_2 < d_1$ ). El recuadro en (D) muestra las gráficas de emisión trazadas del tipo Fowler-Nordheim [53].

#### V.2.2.4 Producción de Nanocajas de Capas BN y Formación de Nitrógeno Sólido.

La síntesis de las muestras, descrita en la sección V.2.2.1, presentó nanocajas de capas BN. En la figura V.30 se muestra una imagen por HRTEM y un espectro por EEL obtenido de una típica nanopartícula BN (de composición estequiométrica BN, no rica en N). Los bordes de la capa *K* de B y N son visibles (Fig. V.30b) a 188 y 401 eV, respectivamente. La estructura fina de los bordes *K* exhibe un pico  $\pi^*$ , al lado izquierdo del borde, y la forma de las bandas- $\sigma^*$ , al lado derecho, son típicos de hibridización tipo  $sp^2$  de la estructura BN. La cuantificación del espectro por EELS (Fig. V.30b) indica una razón de composición B/N de 1.0 aproximadamente.

La figura V.31a presenta una nanopartícula de BN con compartimentos internos (Fig. V.31a), raramente observada, es decir son muy difícil de encontrar en la muestra. El espectro por EELS (Fig. V.31) comienza a cambiar dramáticamente durante la irradiación electrónica sobre ésta, observándose que la intensidad relativa del borde *K* de N (comparado con el borde *K* del B) se incrementa dramáticamente (puntos (3) y (4)). La intensidad relativa del borde *K* de N (punto (4)) es tres veces mayor que el obtenido en las capas exteriores (punto (1)). La cuantificación del espectro obtenido en las capas de la partícula (punto (1)) da una razón elemental B/N de 1.0 aproximadamente y en la vecindad del centro de la partícula (puntos (3) y (4)) sorprendentemente es de 0.3 aproximadamente. Las razones calculadas de B/N en los puntos (2) y (5) son entre 0.4 y 0.7.

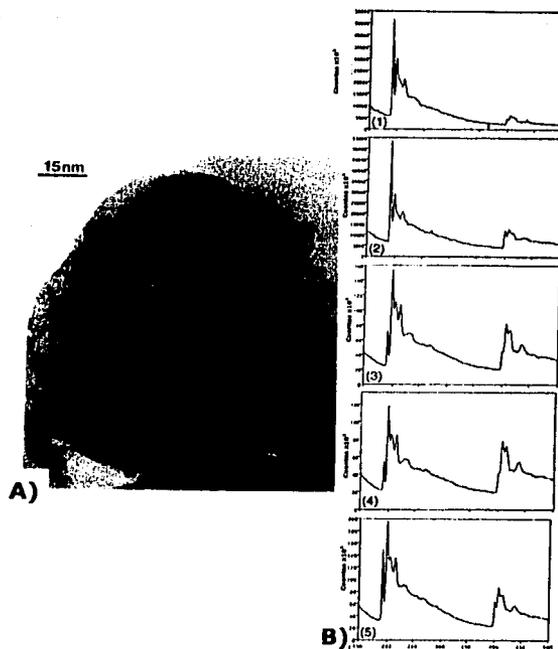
El alto contenido de N dentro de la nanopartícula observada no corresponde a ninguna fase BN estable termodinámicamente conocida. La forma del borde *K* de N en el espectro por EELS rico en N sugiere la presencia de una fase sólida del nitrógeno, más que una fase gaseosa,  $N_2$ .



**Fig. V.30.** (A) Imagen por HRTEM de dos nanopartículas BN con una estequiometría B/N, 1:1, formada durante la síntesis a 2113 K; y (B) espectro por EELS obtenido del área encerrada por un círculo en (A), verificando una estequiometría BN perfecta (el cálculo de la razón elemental B/N es  $\sim 1.0$ ). Los bordes K de B y N son indicados en (B) [54].

La presencia del pico de N en el espectro por EELS puede estar relacionado con tres factores: (i) la existencia de una fase con N (no siendo esta BN) dentro de la partícula; (ii) un artefacto experimental causado por la diferencia de grosor entre centro de la partícula y su periferia (la razón elemental obtenida por análisis de EELS puede ser afectada debido al grosor de las muestras); y por último (iii) un alto contenido de N dentro de la nanopartícula. Sin embargo, los espectros realizados por EELS no indican la presencia de otros elementos aparte del N. Además, estudios por EDS y cálculos elementales de la razón B/N excluyen toda posibilidad de otras fases o artefactos, por lo que se planteó la posibilidad de tener nanocajas BN conteniendo una gran concentración de N en su interior.

Después de haber sido irradiada, la nanopartícula presentó un orificio en el centro de ésta. Inmediatamente después se percató una significativa disminución de la composición de N, casi desaparece. Además, de ocurrir una amorfización del material debido a las severas condiciones de radiación. Después de la irradiación sobre la partícula, un segundo agujero provocó la completa desaparición del N.



**Fig. V.31.** (A) Imagen por HRTEM de una nanocaja multicapa de BN rica en N formada durante la síntesis a 2046 K; y (B) los correspondientes espectros por EELS obtenidos en los puntos (1) al (5) de la caja (mostrada en (A)). Note el dramático incremento en la intensidad relativa del borde K del N en el espectro por EEL conforme el haz electrónico es desplazado desde las capas de la partícula (B/N~1.0) hacia el centro (B/N~0.3) [54].

La figura V.32 muestra patrones de nanodifracción tomados en varios puntos de la nanopartícula. Los parámetros de red en estos patrones son mostrados a su lado derecho. Estos espaciamentos de red concuerdan con la estequiometría hexagonal del BN ( $\beta$ BN):  $d_{002}=0.332(8)$  nm;  $d_{100}=0.216(9)$  nm; y  $d_{110}=0.125(2)$  nm. Al comparar este patrón con el obtenido en la parte central de la nanopartícula rica en N, no irradiada (Fig. V.31a), se observan dos nuevas características, en la vecindad de los puntos (3) y (4): primero, el parámetro  $d_{002}$ , del espacio interplanar de la red hexagonal BN, se reduce al 4% aproximadamente (Fig. V.32b). Note que la reflexión (002) proviene de los planos basales BN (001) conectados dentro de la nanopartícula (estos son claramente vistos en el centro de la partícula cerca de los puntos (3) y (4) de la Fig. V.31a).

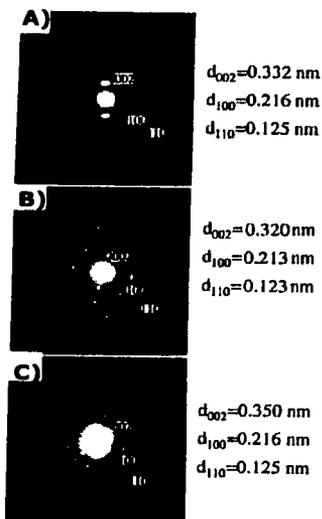
Además, los otros parámetros obtenidos (100) y (110), son también reducidos significativamente. Segundo, nuevas reflexiones orientadas aleatoriamente aparecen alrededor del haz central. Estas nuevas reflexiones no pueden ser explicadas ni por la presencia de capas BN tipo grafito ni por los compartimentos BN internos.

El patrón de difracción (Fig. V.32c) tomado después de ser irradiada la nanopartícula exhibe tres anillos difusos, (002), (110) y (110), correspondientes a las reflexiones del BN turbostático. Los parámetros mostrados en la derecha de este patrón son iguales a los del la lado derecho de la figura V.32a, correspondiente al BN tipo grafito, excepto para la reflexión (002) el cual es más grande.

La presión dentro de las partículas BN tiende a disminuir la distancia de los planos (002) de las capas BN concernientes a los lazos internos de la nanopartícula. En la literatura, se reporta que en capas de BN comprimidas bajo presión disminuyen su distancia interplanar basal de 0.332 nm a 0.320 nm, esto ocurre a una alta presión en el rango de varios GPa (de 2 a 4 aprox.).

Por otro lado, se sabe que el  $N_2$  se solidifica a altas presiones (2.4 GPa aprox.) a temperatura ambiente. De los resultados obtenidos por EELS y EDX sugieren la presencia de nitrógeno sólido en las nanopartículas. Además, la estructura fina de los bordes  $K$  del N en el espectro por EELS, obtenido en la región de alto contenido de N (Fig. V.30b, puntos (3) y (4)), es consistente con la fase de nitrógeno sólido. De hecho, el gas  $N_2$  da solamente una sola línea en el espectro a 401 eV.

Después de que la partícula es irradiada, le aparece un agujero por lo que la presión interna es relajada y el nitrógeno sólido se transforma en  $N_2$  gaseoso, el cual es fácilmente liberado.



**Fig. V.32.** Patrones de difracción tomados (A) en las capas de la nanopartícula BN rica en N, no irradiada mostrada en la Fig. V.31a; (B) en el centro de la misma partícula; y (C) del área cerca de donde fue producido el hueco por la alta radiación. Los correspondientes parámetros de red son mostrados al lado derecho de los patrones de difracción [54].

En suma, este estudio arroja tres importantes resultados:

- (i) El descubrimiento de un alto contenido de N dentro de nanocajas multicapa de BN tipo grafito con dimensiones típicas de 30 a 100 nm aproximadamente.
- (ii) El alto contenido de N atrapado en los nanocristales se encuentra en una fase sólida debido a la existencia de una alta presión (2-4 GPa).
- (iii) Debido a la alta presión dentro de la nanocaja, sus capas interiores sufren una transformación de fase de BN tipo grafito a la BN cúbica tipo diamante.

### V.3 Discusión y Conclusiones

La fabricación de dispositivos (electrónicos, térmicos, etc.) utilizando nanotubos es muy viable debido al éxito logrado al sintetizar una alta producción (95% por área) de nanotubos alineados de  $CN_x$ . Además, sus propiedades dan cabida a nuevas aplicaciones.

Los nanotubos de  $CN_x$  fueron producidos mediante el generador ultrasónico de aerosoles de una solución de ferroceno en bencilamina (2.5% por peso) a 850°C en una atmósfera de argón. El uso de técnicas de caracterización a nivel atómico tales como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS), y microscopía electrónica de energía filtrada espacialmente han hecho posible un análisis detallado de la estructura atómica y composición química de las nanoestructuras obtenidas.

Nanopartículas de oro distribuidas homogéneamente fueron selectivamente adheridas sobre sitios funcionalizados químicamente a lo largo de las superficies de los nanotubos de  $CN_x$ . El polielectrolito juega un papel muy importante para la adhesión de partículas, ya que éste funge como puente entre los  $CN_x$  y las partículas. Esta técnica provee un primer paso hacia un método eficiente en la síntesis de nuevas nanoestructuras hibridizadas con aplicaciones en física, química y biología. Además, este método puede ser usado para la detección de grupos funcionales sobre las superficies de carbono.

El interés por las propiedades de transporte tanto en nanotubos de carbono de una sola y multicapa surge por las posibles aplicaciones en nanoelectrónica. En este sentido, los nanotubos  $CN_x$  fueron usados para la fabricación de tapetes estudiando así el comportamiento de la termopotencia, encontrándose que éste se encuentra directamente correlacionado con la densidad de estados, donadores y aceptores, cerca del nivel Fermi debidos a los átomos de N y B, respectivamente.

Debido al interés de obtener nanotubos multicapa alineados de sistemas nanotubulares B-C-N y BN, cuyas propiedades conductoras difieren de aquellos nanotubos que contienen únicamente C, se sintetizaron ensamblajes de

nanotubos de este tipo, utilizando como templetas a los nanotubos  $CN_x$  y reaccionarlos con  $B_2O_3$  a altas temperaturas. De los experimentos realizados, se observó que a bajas temperaturas de síntesis únicamente un dopaje insignificante de BN ocurrió a lo largo de todo el nanotubo, mientras que a altas temperaturas los manojos desplegaban un ensamble de capas tubulares ricas en C y/o capas B-C-N protegidas por capas ricas en BN. Este último ensamble con capas conductoras y semiconductoras (rico C; B-C-N) protegidas por capas aislantes (ricas en BN) crea un "nanocable coaxial" que puede operar bajo condiciones de extrema oxidación a altas temperaturas ( $< 1500^\circ C$ ).

Un cable semiconductor de escala nanométrica cubierto por un aislamiento eléctrico fue obtenido de un manajo nanotubular compuesto de nanotubos multicapa alineados con capas exteriores aislantes, y capas interiores semiconductoras BCN. Estos manojos fueron sintetizados a través de una reacción entre tapetes de nanotubos alineados  $CN_x$  ( $x \leq 0.1$ ) y óxido de boro en nitrógeno a  $\sim 2000$ - $2110$  K. Las cuerdas exhibieron un comportamiento aislante, producto de las capas exteriores ricas en BN, con excelente emisión de campo proveniente de las capas interiores BCN.

Altos contenidos de N dentro de nanocajas BN (con diámetros de 30 a 100 nm) fueron obtenidos al reaccionar nanotubos  $CN_x$  ( $x \leq 0.1$ ) y  $B_2O_3$  en una atmósfera de  $N_2$  a 1985-2113 K. Los estudios realizados sugieren la cristalización del nitrógeno gaseoso, atrapado dentro de las capas de nitruro de boro, debido a las altas presiones (de 2 a 4 GPa) generadas en las nanocajas. Además, ésta propicia que las capas interiores de la nanocaja sufran una transformación de fase de BN tipo grafito a la BN cúbica tipo diamante.

## Referencias

1. M.L. Cohen, Calculation of bulk of diamond and zinc-blende solids, *Physical Review B* 32 (1985) 7988.
2. A. Snis and S.F. Matar, Electronic density of states, 1s core-level shifts, and core ionization energies of graphite, diamond,  $C_3N_4$  phases, and graphitic  $C_{11}N_4$ , *Physical Review B* 60 (1999) 10855.
3. D.M. Teter, R.J. Hemley, Low-compressibility carbon nitrides, *Science* 271 (1996) 53.
4. Y. Miyamoto, M.L. Cohen, S.G. Louie, investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms. Theoretical investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms, *Solid State Commun.* 102 (1997) 605.
5. M. Terrones, Ph. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W-K Hsu, H. Terrones, Y-Q. Zhu, J. P. Hare, C.L. Reeves, A.K. Cheetham, M. Rühle, H.W. Kroto, and David R.M. Walton. Carbon nitride nanocomposites: formation of aligned  $C_xN_y$  nanofibers, *Advanced Materials* 11 (1999) 655.
6. M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J.P. Zhang, and A.K. Cheetham. Efficient route to large arrays of  $CN_x$  nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures, *Applied Physics Letters* 75 (1999) 3932.
7. M. Nath, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, C.P. Vinod, and C.N.R. Rao. Production of bundles of aligned carbon and carbon-nitrogen nanotubes by the pyrolysis of precursors on silica-supported iron and cobalt catalysts, *Chemical Physics Letters* 322 (2000) 333.
8. W.Q. Han, Ph. Kohler-Redlich, T. Seeger, F. Ernst, M. Rühle, N. Grobert, W.K. Hsu, B.H. Chang, Y.Q. Zhu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, and H. Terrones. Aligned  $CN_x$  nanotubes by pyrolysis of ferrocene/ $C_{60}$  under  $NH_3$  atmosphere, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 1807.
9. R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle Y.A. Kim, T. Hayashi, and M. Endo. Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 3385.

10. Página electrónica:  
[www.chem.wisc.edu/~newtrad/CurrRef/BDGTopic/BDGtext/BDGDMnd.html](http://www.chem.wisc.edu/~newtrad/CurrRef/BDGTopic/BDGtext/BDGDMnd.html)
11. R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blasé, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P.M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, and D.L. Carroll. Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubos, *Nanoletters* 1 (2001) 457.
12. D. L. Carroll, Ph. Redlich, X. Blase, J.-C. Charlier, S. Curran, P. M. Ajayan, S. Roth, and M. Rühle. Effects of Nanodomain Formation on the Electronic Structure of Doped Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* 81 (1998) 2332.
13. M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, and M. Rühle, Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N<sub>2</sub> in CN<sub>x</sub> nanotubos, *Chemical Communications* (2000) 2335.
14. K. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubos, *Nanoletters* 3 (2003) 275
15. Y.M. Choi, D.S. Lee, R. Czerw, P.W. Chiu, N. Grobert, M. Terrones, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, J-C. Charlier, P.M. Ajayan, S. Roth, D.L. Carroll, and Y-W. Park, Nonlinear behavior in the thermopower of doped carbon nanotubes due to strong, localized states, *Nanoletters* 3 (2003) 839.
16. O.R. Lourie, C.R. Jones, B.M. Barlett, P.C. Gibbons, R.S. Ruoff, and W.E. Buhro. CVD Growth of boron nitride nanotubes, *Chemical Materials* 12 (2000) 1808.
17. Dirección electrónica: [www.a-m.de/englisch/literatur/cb0694-bild01.htm](http://www.a-m.de/englisch/literatur/cb0694-bild01.htm)
18. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, *Academic Press, San Diego*, 1996.
19. P.J.F. Harris, Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century, *Cambridge University Press Cambridge*, 1999. 224.

- 20.X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems, *Physical Review B* 51 (1995) 6868.
- 21.M. Terrones, W.K. Hsu, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton, Nanotubes: A revolution in materials science and electronics, *Topics Current Chemistry* 199 (1999) 189.
- 22.N.G. Chopra and A. Zettl. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube, *Solid State Communications* 105 (1998) 297.
- 23.E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. rubio. Elastic Properties of C and  $B_xC_yN_z$  Composite Nanotubes, *Physical Review Letters* 80 (1998) 4502.
- 24.K.N. Kudin, G.E. Scuseria, and B.I. Yakobson.  $C_2F$ , BN, and C nanoshell elasticity from *ab initio* computations. *Physical Review B* 64 (2001) 23 5406.
- 25.M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon NT, *Nature* 381 (1996) 678.
- 26.H. Bettinger, T. Dumitrica, G. Scuseria, and B. Yakobson, Mechanically induced defects and strenght of BN nanotubos, *Physical Review B* 65 (2002) 04 1406.
- 27.N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Loui, and A. Zettl, Boron nitride nanotubes, *Science* 269 (1995) 966.
- 28.O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, and P. Lefin, Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen, *Science* 266 (1994) 1683.
- 29.Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N.G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Loui, A. Zettl, and R. Gronsky, Síntesis of  $B_xC_yN_z$  nanotubes, *Physical Review B* 51,11 (1995) 229.
- 30.X. Blase, J.C. Charlier, A. De Vita, R. Car, Ph. Relich, M. Terrones, W.K. Hsu, H. Terrones, D.L. Carroll, P.M. Ajayan, Boron-mediated growth of long helicity-select carbon nanotubes, *Physical Review Letters* 83 (1999) 5078.
- 31.M. Terrones, A.M. Benito, C. Manteca-Diego, W.K. Hsu, O.I. Osman, J.P. Hare, D.G. Reid, H. Terrones, A.K. Cheetham, K. Prassides, H.W. kroto, and D.R.M. Walton, Pirolytically grown  $B_xC_yN_z$  nanomaterials: Nanofibres and nanotubes, *Chemical Physics Letters* 275 (1996) 576.

32. M.O. Watanabe, s. Itoh, T. Sasaki, K. Mizushima, Visible-light emitting layered  $BC_2N$  semiconductor, *Physical Review Letters* 77 (1996) 187.
33. Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Louis. Chiral tubules of hexagonal  $BC_2N$ . *Physical Review B* 50 (1994) 4976.
34. M. Terrones, N. Grobert, and H. Terrones. Synthetic routes to nanoscale  $B_xC_yN_z$  architectures. *Carbon* 40, 10 (2002) 1665.
35. W.-Q. Han, J. Cumings, A. Zettl, Pyrolytically grown arrays of highly aligned  $B_xC_yN_z$  nanotubes, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 2769.
36. J. Yu, J. Ahn, S.F. Yoon, Q. Zhang, Rusli, B. Gan, K. Chef, M.B. Yu, X.D. Bai, E.G. Wang, Semiconducting boron carbonitride nanostructures: Nanotubes and nanofibers, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 1949.
37. X.D. Bai, E.G. Wang, J. Yu, H. Yang. Blue-violet photoluminescence from large-scale highly aligned boron carbonitride nanofibers, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 67.
38. X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Stability and band gap constancy of boron-nitride nanotubes, *Europhysics Letters* 28 (1994) 335.
39. Ph. Köhler-Redlich, M. Terrones, C. Manteca-Diego, W.K. Hsu, H. Terrones, M. Rühle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Stable  $BC_2N$  nanostructures: low-temperature production of segregated C/BN layered materials, *Chemical Physics Letters* 310 (1999) 459.
40. O. Stéphan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lamber, P. Lefin. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen, *Science* 266 (1994) 1683.
41. M. Kawaguchi, Y. Wakukawa, Synthesis of graphite-like material of composition  $BC_6N$  by CVD at high temperature, *Carbon* 37, 1 (1999) 147.
42. M.O. Watanabe, S. Itoh, K. Mizushima, Bonding characterization of  $BC_2N$  thin films, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 2962.
43. D. Golberg, Y. Bando, M. Mitote, K. Kurashima, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones and M. Terrones, Nanocomposites: Synthesis and elemental mapping of aligned B-C-N nanotubes, *Chemical Physics Letters* 360 (2002) 1.

- 44.X. Blase, J.C. Charlier, A. De Vita, and R. Car, Structural and electronic properties of composite  $B_xC_yN_z$  nanotubes and heterojunctions, *Applied Physics A-Materials Science and Processing* 68 (1999) 293.
45. D. Golberg, Y. Bando, M. Mitome, K. Kurashima, T. Sato, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Preparation of aligned BN and B/C/N nanotubular arrays and their characterization using HRTEM, EELS and energy-filtering TEM, *Physica B* 323 (2002) 60.
- 46.K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard, F. Willaime, Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon, *Science* 278 (1997) 653.
- 47.Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex, S. Iijima, Coaxial Nanocable: Silicon Carbide and Silicon Oxide Sheathed with Boron Nitride and Carbon, *Science* 281 (1998) 973.
- 48.M.P. Johansson, K. Suenaga, N. Hellgren, C. Colliex, J.-E. Sundgren, L. Hultman, Template-synthesized BN:C nanoboxes, *Applied Physics Letters* 76 (2000) 825.
- 49.X. Blase, J.-Ch. Charlier, A. De Vita, R. Car, Electronic structure at carbon nanotube tips, *Applied Physics A* 68 (1999) 283.
- 50.D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Boron nitride nanotube; chemical synthesis; transmission electron microscopy; electron energy loss spectroscopy, *Solid State Communications* 116 (2000) 1.
- 51.D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, k. Kurashima, t. Sato, Insights into the structure of BN nanotubes, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 1979.
- 52.D. Golberg, Y. Bando, Unique morphologies of boron nitride nanotubes, *Applied Physics Letters* 79 (2001) 415.
- 53.D. Golberg, P.S. Dorozhkin, Y. Bando, Z.-C. Dong, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Cables of BN-insulated B-C-N nanotubes, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 1275.
- 54.D. Golberg, Y. Bando, T. Sato, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Nanocages of layered BN: super-high-pressure nanocells for formation of solid nitrogen, *Journal of Chemical Physics* 116, 19 (2002) 8523.

# Capítulo VI

## Conclusiones y Trabajo Futuro

### VII.1 Conclusiones

En este trabajo se mostró que el método de pirólisis por atomización de soluciones organometálicas es una técnica eficiente para la producción de nanotubos de carbono alineados con alta pureza (ausencia de carbono amorfo y partículas encapsuladas). Estas características hacen al producto importante para la elaboración de nuevos materiales.

De los dos dispositivos presentados en el proceso de atomización, el generador ultrasónico resultó más que el generador por compresión de gases, debido a que las partículas ("micro-gotas") en el aerosol se encuentran distribuidas uniformemente y los rangos de tamaños de éstas son reducidos. Las condiciones óptimas para la producción de nanotubos alineados de carbono "dopados" con nitrógeno [ $CN_x$  ( $x \leq 1$ )], en ambos dispositivos, fueron obtenidas con soluciones de ferroceno [ $Fe(C_5H_5)_2$ ] al 2.5% por peso en bencilamina ( $C_6H_5CH_2NH_2$ ). Los tubos producidos presentaron, en todos los casos, una estructura tipo bambú, debido al "dopaje" de átomos de nitrógeno ( $< 10\%$ ) en las paredes gráficas de los tubos, además de encontrarse llenos de nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ) dentro de sus compartimentos interiores. Se observó que los

parámetros importantes en estos procesos son la temperatura, el flujo de argón y la concentración del precursor en la solución.

El empleo de otros solventes orgánicos para la síntesis, como el tolueno ( $C_7H_8$ ) y el xileno ( $C_8H_{10}$ ), produjeron nanotubos concéntricos, sin corrugación en sus paredes y sin una estructura dominante tipo bambú (<10%), las cuales son posiblemente formadas por la presencia de defectos estructurales en los tubos (pentágonos, heptágonos, etc.).

Por otra parte, el método de pirólisis de aerosoles ha mostrado ser un camino altamente viable para el encapsulamiento de material ferromagnético. Por ejemplo: al emplear metalocenos como el ferroceno [ $Fe(C_5H_5)_2$ ], niqueloceno [ $Ni(C_5H_5)_2$ ], cobaltoceno [ $Co(C_5H_5)_2$ ] y mezclas de éstos, al 2.5% por peso en bencilamina se logró sintetizar nanoalambres ferromagnéticos de hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), y aleaciones de Fe/Ni y Fe/Ni/Co encapsulados en nanotubos alineados de  $CN_x$ .

La necesidad de crecer nanotubos en áreas específicas y con una cierta dirección es con el fin de obtener un mejor control, por ejemplo, para las medidas de anisotropía magnética en los nanoalambres. En este sentido cabe mencionar, se logró producir arreglos ordenados de nanotubos alineados parcialmente llenos de Fe, de una solución atomizada de ferroceno (al 2.5 y 5% por peso) en bencilamina, sobre substratos impresos de cuarzo depositados en una placa de silicio. Algunas sus propiedades magnéticas fueron estudiadas (Apéndice C), esto abre una nueva vía de estudio.

Con el fin de optimizar el llenado en los nanotubos con materiales ferromagnéticos y de esta manera poder obtener nanoalambres más homogéneos, se realizaron experimentos de pirólisis a presiones reducidas (30 Torr – 760 Torr) utilizando como precursores a los metalocenos en polvo. Sin embargo, el producto obtenido, consistente de nanotubos de carbono parcialmente llenos de Ni, Co, y Fe/Ni/Co, muestra que esta técnica no es tan eficiente como lo es la pirólisis de aerosoles. No obstante, estudios previos no realizados en este trabajo de tesis, indicaron que al disminuir la presión, el llenado se incrementa al usar como precursor el ferroceno. Por lo que el efecto de

la presión en el llenado es un parámetro importante que debe ser también considerado en el método por atomización.

Proponer un mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras obtenidas es difícil, debido al proceso complejo en la formación de partículas provenientes de las soluciones usadas. En el método de pirólisis de soluciones atomizadas, la tarea se hace aún más difícil por la carencia de datos, como es la solubilidad de muchos precursores, así como también la cantidad de variables a manipularse durante el proceso de la nucleación y cristalización en la precipitación a altas temperaturas. Sin embargo, se propone un modelo sencillo el cual describe el mecanismo de nucleación y crecimiento de manera cualitativa de los nanotubos alineados sintetizados a través de soluciones atomizadas, con o sin morfología tipo bambú y parcialmente llenos por el catalizador. Este modelo está basado en resultados obtenidos de la síntesis realizada sobre substratos de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y silicio (Si), los cuales sugieren que el crecimiento de los nanotubos ocurre sobre las partículas metálicas catalíticas. Es importante enfatizar que éstas siempre permanecen en la base del substrato.

Por otro lado, la alta producción de nanotubos alineados  $\text{CN}_x$  a través del generador ultrasónico de aerosoles ha arrojado resultados de relevancia obtenidos en colaboración con otros grupos de investigación (al final se mencionan los artículos publicados, producto de estas investigaciones).

En este contexto, colaboradores en USA adhirieron nanopartículas de oro en sitios funcionalizados químicamente a lo largo de las superficies de los nanotubos  $\text{CN}_x$ , resultando de esto nuevas nanoestructuras hibridizadas con propiedades aún por estudiarse. Además, se mostró que el comportamiento no lineal de la termopotencia en los nanotubos  $\text{CN}_x$  está directamente correlacionado con la densidad de estados donadores cerca del nivel Fermi. Por otro lado, el hecho que el nitrógeno puede residir dentro de la red de carbono ha permitido obtener nuevos materiales. En este sentido, colaboradores en Japón usaron los nanotubos  $\text{CN}_x$  como templetas para la síntesis de ensambles de nanotubos alineados de B-C-N (boro-carbono-nitrógeno) y BN (boro-nitrógeno). Al estudiar la distribución atómica del compuesto B-C-N, obtenido a altas temperaturas, se encontró que los manojos desplegaban un ensamble de capas tubulares ricas de

C y/o capas B-C-N protegidas con capas ricas en BN. Este ensamble crea un "nanocable coaxial", de capas conductoras y semiconductoras (ricas de C; B-C-N) protegidas por capas aislantes (ricas de BN), el cual puede operar bajo condiciones de extrema oxidación a altas temperaturas ( $< 1500^{\circ}\text{C}$ ). Manojos nanotubulares compuestos por estos cables semiconductores, con aislamiento eléctrico, también fueron estudiados exhibiendo un perfecto funcionamiento aislante, producto de las capas exteriores ricas en BN, con excelente emisión de electrones provenientes de las capas interiores ricas en BNC. Por otra parte, este mismo grupo dio a conocer una técnica original para producir nanotubos multicapa alineados de BN y BCN. Los arreglos nanotubulares BCN y BC fueron sintetizados haciendo reaccionar nanotubos de C o nanotubos de  $\text{CN}_x$ , los cuales actuaron como templetas, con óxidos de boro en una atmósfera de nitrógeno a altas temperaturas. En estas mismas muestras se produjo nanocajas compuestas por capas BN con extremadamente altos contenidos de N dentro de éstas y la existencia de altas presiones (de varios GPa), lo que propició la cristalización del nitrógeno gaseoso atrapado. Por otro lado debido a la alta presión, las capas interiores sufren una transformación de fase de BN tipo grafito a la BN cúbica tipo diamante.

## VI.2 Trabajo Futuro

La posible fabricación de nanodispositivos de almacenamiento de datos se ha visto reforzada al obtenerse un método eficiente donde se involucra la pirólisis de soluciones atomizadas, el cual ha demostrado ser un camino factible para la producción de nanoalambres ferromagnéticos dentro de los nanotubos alineados de carbono, sobre o sin substrato. Sin embargo, aún queda mucho trabajo por realizar; entre las actividades a desarrollar en esta área está el obtener nanoalambres con dimensiones homogéneas, ya que hasta el momento mucho del material se encuentra solamente encapsulado en las puntas por lo que el lograr la completa solubilidad del metaloceno en las soluciones orgánicas, a mayores concentraciones, es un camino a estudiarse. Además, falta realizar estudios sobre las propiedades magnéticas en las muestras que han sido

sintetizadas sobre los sustratos de cuarzo, y de esta manera señalar las diferencias, o semejanzas, obtenidas en los nanoalambres sintetizados con los solventes como son la bencilamina, el tolueno y el xileno. Por otro lado, la presión es un parámetro necesario a considerar por lo que un montaje experimental interesante sería el de conjuntar el método por pirólisis de aerosoles y el de presiones reducidas. De esta manera podría ser factible la obtención de nanotubos con más cantidad de material ferromagnético en su interior.

La producción de nanotubos alineados  $CN_x$  con alta pureza ha traído consigo una gama de nuevas estructuras y posibles aplicaciones, como ha sido mencionado. Hasta el momento se ha logrado sintetizar miligramos por hora. El paso siguiente es la producción de gramos por hora con las mismas características: nanotubos alineados con un alto grado de pureza, con el fin de incorporarlos, por ejemplo, a matrices poliméricas. Para poder llevar esta producción se propone como candidato el uso del generador ultrasónico y producir con éste una alta densidad de aerosol, el cual dependería de la frecuencia y potencia del equipo, una vez generado el aerosol se haría pasar por un tubo de cuarzo dispuesto en dos, tres o cuatro hornos. Los parámetros como temperatura y cantidad de flujo de argón se tendrían que optimizar realizando una serie de experimentos, proponiendo un rango de temperatura de 850 a 1200°C y un flujo de argón de 2 a 6 lit/min. El porcentaje de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina sería mantenido.

Las características presentes en los nanotubos  $CN_x$  abren un camino a nuevas aplicaciones en nanotecnología, debido a su reactividad pueden ser usados en química, biología, con polímeros, en cerámicos y emplearlos como sensores o como contenedores de gases.

En este sentido, químicamente es posible crear sitios funcionalizados en éstos y obtener así nuevos materiales hibridados, ya que teniendo diferentes clases de polielectrólitos, las superficies de carbono pueden ser cargadas negativamente o positivamente; por lo tanto, otras partículas (*i.e* nanocristales semiconductores, polímeros, nanopartículas magnéticas, enzimas, etc.) pueden ser selectivamente adheridas a las superficies de los nanotubos. Todas estas nuevas heteroestructuras podrían tener aplicaciones catalíticas, electrónicas,

ópticas y magnéticas. En el aspecto teórico es necesario estudiar la reactividad de los nanotubos  $CN_x$ .

Finalmente, la importancia de obtener nanocompuestos ha sido más que mencionada y mostrada por los interesantes resultados publicados al sintetizar nanoestructuras BN y BCN, con esto se ha aportado y abierto nuevas expectativas para la síntesis de nanocompuestos con otros materiales.

**Artículos Publicados**

1. D. Golberg, Y. Bando, M. Mitome, K. Kurashima N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Nanocomposites: synthesis and elemental mapping of aligned B-N-C nanotubes, *Chemical Physics Letters* 360 (2002) 1.
2. D. Golberg, Y. Bando, T. Sato, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Nanocages of layered BN: super-high-pressure nanocells for formation of solid nitrogen, *Journal of Chemical Physics* 116 (2002) 8523.
3. D. Golberg, Y. Bando, M. Mitome, K. Kurashima, T. Sato, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Preparation of aligned BN and B/C/N nanotubular arrays and their characterization using HRTEM, EELS and energy-filtering TEM, *Physica B* 323 (2002) 60.
4. D. Golberg, P.S. Dorozhkin, Y. Bando, Z.-C. Dong, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Cables of BN-insulated B-C-N nanotubes, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 1275.
5. K. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes, *Nanoletters* 3 (2003) 275.
6. Y.M. Choi, D.S. Lee, R. Czerw, P.W. Chiu, N. Grobert, M. Terrones, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, J-C. Charlier, P.M. Ajayan, S. Roth, D.L. Carroll, and Y-W. Park, Nonlinear behavior in the thermopower of doped carbon nanotubes due to strong, localized states, *Nanoletters* 3 (2003) 839.

## Apéndice A. Técnicas de Caracterización

Debido a las dimensiones de los nanotubos de carbono, la combinación en el uso de la difracción así como la microscopía electrónica, hacen posible una completa caracterización de las propiedades estructurales de estas nuevas formas tubulares [1-6].

### A.1 Difracción

Tanto von Laue como W.L. Bragg [7] determinaron las condiciones necesarias para la difracción de sólidos cristalinos, aunque por enfoques distintos.

W.L. Bragg consideró al cristal formado por planos de iones espaciados por una distancia  $d$  (Fig. I.1a). Cuando las ondas dispersadas por los planos ( $hkl$ ) del cristal interfieren constructivamente, es decir cuando la diferencia entre las trayectorias recorridas por 2 rayos reflejados en los planos de la red (ver Fig. A.1a) sea un múltiplo entero de la longitud de onda, dará origen a la siguiente ecuación, propuesta por Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad \text{A.1}$$

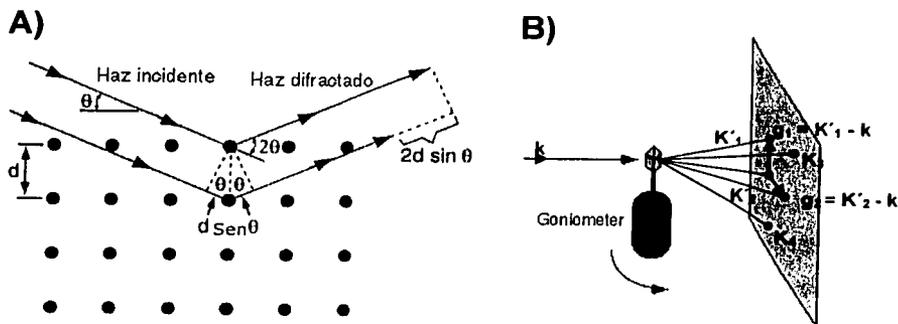
donde  $n$  es un entero, el cual se le conoce como el orden de la reflexión correspondiente,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $d$  la distancia interplanar.

La otra formulación del fenómeno de difracción es propuesta por von Laue y que difiere de la de Bragg en que no se hace uso del concepto de planos cristalinos ni supone la reflexión especular. von Laue considera al cristal compuesto de objetos macroscópicos idénticos (conjunto de átomos o iones) colocados en las posiciones  $r$  de una red de Bravais, cada uno de los cuales es capaz de distribuir la radicación incidente en todas direcciones. Se observarán los picos de Bragg sólo en las direcciones y longitudes de onda para los cuales los rayos X dispersados por todos los puntos de la red interfieren constructivamente. Si  $\mathbf{k}$  es el vector de onda del haz de electrones que inciden sobre uno de los puntos de la red y  $\mathbf{K}_i$  ( $i = 1, 2, 3 \dots$ ) el haz dispersado (ver Fig. A.1b), la condición para que exista interferencia constructiva, conocida como condición de Laue, es [7-8]:

$$\mathbf{K}_i - \mathbf{k} = \mathbf{g}_i$$

A.2

donde  $\mathbf{g}$  es un vector de la red recíproca. La red recíproca es un concepto matemático, definido como la transformada de Fourier del cristal, desarrollado para interpretar patrones de difracción. A toda estructura cristalina se le asocian dos redes: la red de Bravais y la red recíproca. Ambas están relacionadas por los correspondientes vectores de las redes.



**Fig. A.1.** (A) Arreglo geométrico para obtener la ecuación de la ley de Bragg. (B) Arreglo esquemático experimental y proyección de los vectores de la red recíproca ( $K_1, \dots, K_4$ ) que cumplen con la condición de Laue [7].

Por lo que un pico de difracción en el sentido de Laue, correspondiente a un cambio en el vector de onda dado por un vector de la red recíproca  $\mathbf{g}$ , corresponde a una reflexión de Bragg de la familia de planos de la red directa perpendiculares a  $\mathbf{g}$ . El orden de la reflexión de Bragg es la longitud de  $\mathbf{g}$  dividida por la longitud del vector más corto de la red recíproca paralelo a  $\mathbf{g}$  [7].

### A.1.1 Difracción de Rayos-X

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å). Para producir rayos X es necesario un voltaje de aproximadamente 35 kV. El generador de rayos X tiene como componentes principales (Fig. A.2) un bulbo de vidrio que se encuentra a alto vacío, con dos electrodos a los que se les conecta un alto voltaje. El electrodo negativo, o

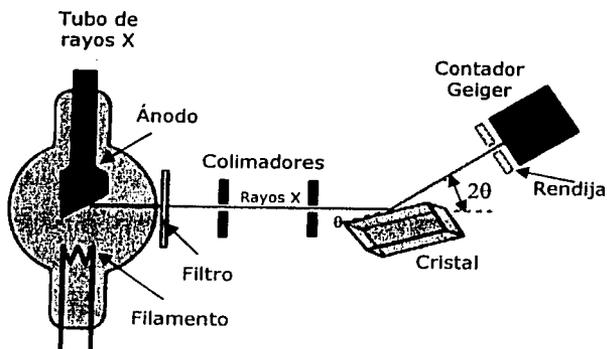
cátodo, contiene un filamento emisor de electrones y es de forma tal que los electrones emitidos se enfocan en una pequeña región del ánodo consistente de un blanco sólido. Si se conecta un alto voltaje entre los electrodos, los electrones emitidos por el cátodo se aceleran a altas velocidades y adquieren la energía correspondiente al voltaje aplicado. Cuando llegan al ánodo, se frenan bruscamente, produciendo rayos X y calor. Los electrones emitidos por el cátodo tienen la suficiente energía para expulsar electrones de la capa K del blanco. Los blancos más comunes son de Cu y Mo. Las radiaciones producidas por un blanco de cobre son  $\text{Cu}_{K\alpha}$  y  $\text{Cu}_{K\beta}$ , que corresponden a las longitudes de onda de 1.5418 Å y 1.3922 Å, respectivamente. Para dejar incidir un haz monocromático ( $K\alpha$ ) sobre la muestra se requiere de un filtro.

La obtención de un patrón de difracción por rayos X se realiza utilizando un difractómetro. Este consiste de un goniómetro el cual mide el ángulo de difracción y de un contador con el que se obtiene la intensidad de difracción, para cualquier ángulo. En la figura A.2 se muestra un esquema del instrumento [9], en donde un filtro es colocado frente al tubo de rayos X. Cuando el haz es dirigido hacia la cara del cristal y éste los difracta, los haces difractados son recolectados por un contador Geiger. El contador transforma la radiación del espectro emitido por la muestra en un espectro de pulsos. Los pulsos, convertidos por fluctuaciones de corriente, son transmitidos a una pluma, o una PC, para reproducir una gráfica de intensidad contra ángulo de difracción, el cual corresponde a  $2\theta$ . Al usar la ecuación de Bragg es posible determinar las distancias interplanares en el cristal estudiado. La medición de la forma de los máximos de difracción juega un papel crucial en varias determinaciones, tales como las relativas al tamaño de los cristales. Una función matemática es usada para modelar los perfiles y separar los anchos de difracción debido al tamaño. El tamaño de los cristales ( $D$ ) son determinados usando la ecuación de Scherrer:

$$D \approx 0.9 \lambda / \beta \cos \theta,$$

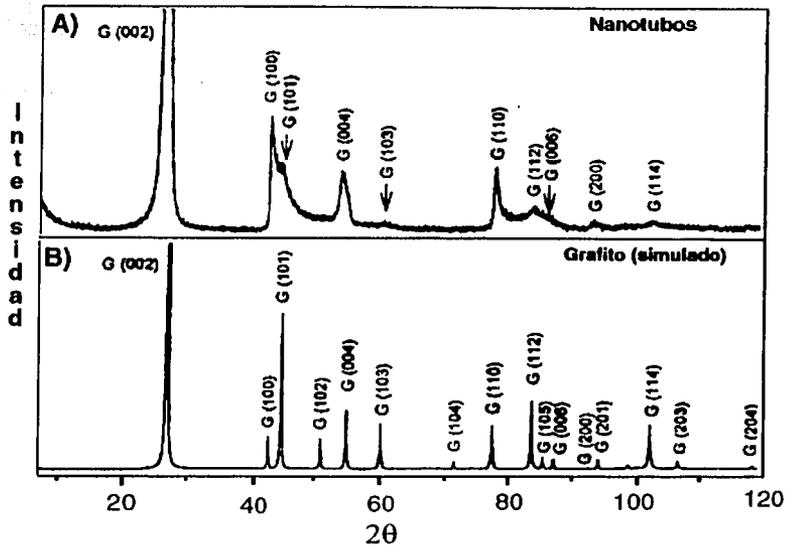
A.3

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\beta$  es la desviación cuadrática media.



**Fig. A.2.** Esquema y componentes de un difractómetro [9].

En la figura A.3a se tiene el patrón de difracción por rayos X de una muestra obtenida de nanotubos de carbono multicapa producidos por el método de arco eléctrico. Este patrón es comparado con el de un patrón simulado obtenido para un cristal de grafito (Fig. A.3b), en donde se logra apreciar las diferencias presentes entre éstos. En general, se ha observado que las reflexiones  $(00l)$  son simétricas, mientras que las reflexiones  $(hkl)$  no lo son. Los "picos"  $(00l)$  tienen simetría por que los nodos  $(002)$  no son afectados por la curvatura [1]. Además los picos  $(00l)$  en los nanotubos de carbono son desviados ligeramente hacia ángulos menores cuando son comparados con las reflexiones  $(00l)$  del grafito cristalino. En el caso de la reflexión  $(002)$  de la muestra de nanotubos ocurre a  $2\theta = 24.5^\circ$ , mientras que para el grafito el pico ocurre a  $2\theta = 25^\circ$  el cual corresponde a un espacio interplanar de 0.335 nm, este valor es significativamente más pequeño que para los nanotubos de carbono, de aprox 0.34 nm el cual es parecido al encontrado para el grafito turbostático (estructuras formadas por redes bidimensionales de grafeno, capas individuales de grafito). La diferencia en los valores del espacio interplanar así como la asimetría de las reflexiones  $(hkl)$  es debida a la curvatura los cilindros concéntricos compuestos por cilindros de grafeno concéntricos sin respetar un apilamiento o empaquetamiento del tipo ABAB... [10].

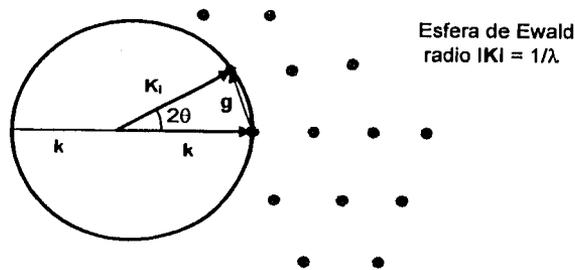


**Fig. A.3.** (A) Patrón de difracción de rayos X de una muestra compuesta por nanotubos de multicapas y partículas poliédricas. (B) Patrón de difracción por rayos X simulado [1,11].

### A.1.2 Difracción Electrónica

Por medio de difracción electrónica es posible determinar la estructura en la que las redes de grafeno están organizadas dentro de los nanotubos (*e.g.* helicidad, espacio interplanar, morfología, *etc.*).

Los patrones de difracción electrónica son obtenidos por la proyección en un plano de la red recíproca de un cristal. La construcción de Ewald explica de una manera elegante y sencilla esta situación (Fig. A.4). Si  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{K}_i$  ( $i = 1,2,3,\dots$ ) son, respectivamente las direcciones incidente y la dispersada, los vectores  $\mathbf{g}$  satisfacen la condición de Laue (ecuación A.b), se encuentran sobre la esfera de Ewald de radio  $k$  ( $=1/\lambda$ ). La regla para saber las direcciones de los haces difractados se reduce, entonces, a buscar la intersección de la esfera de Ewald con la red recíproca. En difracción de electrones  $\lambda = 0.005 \text{ \AA}$ , por lo que la curvatura de la esfera de Ewald es muy pequeña (prácticamente un plano) y se puede registrar un conjunto grande de reflexiones que pertenecen a un plano de la red recíproca (Fig. A.4) [7-8].

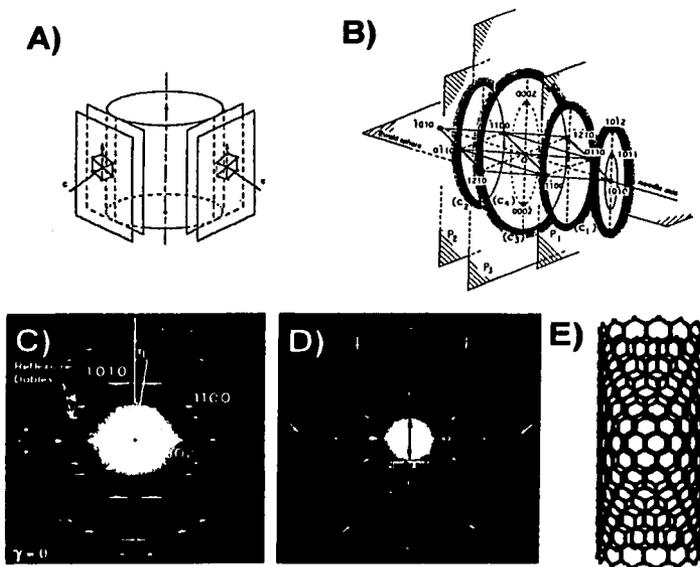


**Fig. A.4.** Construcción de la esfera de Ewald en el espacio recíproco [7].

Se ha propuesto que las paredes de los nanotubos pueden ser modeladas por capas paralelas de grafeno (cilindros), con espacio de  $c/2$ , tangentes a los cilindros (Fig. A.5a). Al obtener el patrón de difracción, aún cuando el haz de electrones no se encuentre totalmente normal al eje del tubo (Fig. A.5a), es posible observar puntos intensos pertenecientes a las reflexiones  $00l$  ( $l = 2, 4, 6, \dots$ ) a lo largo de una línea perpendicular al eje del tubo (Fig. A.5c) [1]. Las reflexiones  $hk0$  en el patrón de difracción, con intensidad relativamente baja comparada con las reflexiones  $00l$ , provienen de la difracción de los vértices de la red hexagonal del grafeno. Si en el patrón de difracción se presentan dobles reflexiones (puntos dobles) en los planos  $hk0$  indica que los cilindros de carbono en los nanotubos poseen un ángulo espiral con respecto al eje del tubo, es decir que los patrones producidos por "delante" y "detrás" no coinciden, debido a que la red hexagonal de la parte trasera y delantera difieren por un ángulo de  $2\eta$  ( $\eta =$  ángulo quiral) [1]. Liu y Cowley notaron que el ángulo quiral cambia cada tres o cinco cilindros de carbono, y para la mayoría de los tubos estos ángulos incrementan sucesivamente por incrementos regulares [12]. Además en los patrones de difracción se han observado que las reflexiones  $hk0$  son alargadas, no puntuales, a lo largo de la dirección  $[00l]$  debido a la unidimensionalidad de los nanotubos.

En el caso cuando el haz de electrones es perpendicular al eje del tubo las reflexiones en el espacio recíproco llegarán a ser las intersecciones de círculos situados en planos normales al eje del tubo (Fig. A.5b). La figura A.5d se muestra un patrón de difracción obtenido en la dirección perpendicular al eje de un tubo

de carbono multicapa. En este patrón las reflexiones provienen de tubos no quirales, señaladas por flechas indicando la presencia de un arreglo(s) zig-zag (Fig. A.5e).



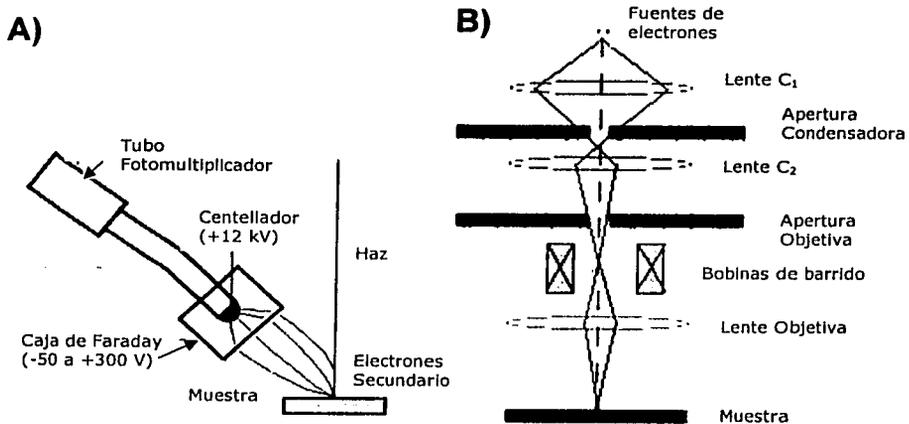
**Fig. A.5.** [1] (A) Modelo de la estructura de las paredes de los nanotubos. (B) Construcción del espacio recíproco para un nanotubo no quiral. (C) Patrón típico de difracción por electrones de un nanotubo de carbono de multicapas poliquiral. El patrón es la superposición de los patrones de difracción producidos por varios cilindros con diferentes ángulos quirales. La dirección del haz incidente es aproximadamente normal al eje del tubo. (D) Patrón de difracción con dirección del haz incidente normal al eje del tubo para un nanotubo multicapa no quiral y quirales, las flechas indican la presencia de arreglo(s) zig-zag. (E) Modelo de un nanotubo zig-zag (cortesía de H. Terrones).

## A.2 Microscopía Electrónica

### A.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Para obtener una imagen por el microscopio de barrido (Fig. A.6a), un haz de electrones, de sección transversal y alta energía (30 kV), barre la muestra generando, así una imagen punto a punto de la muestra en cuestión. La imagen es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra.

Al interactuar el haz de electrones con la muestra se produce varios tipos de señales. Entre las que se encuentran los *electrones retrodispersados*, los cuales provienen de una región que se encuentra a  $0.5 \mu\text{m}$  por debajo de la superficie, y los electrones secundarios, que sólo logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra, pero con éstos la resolución es mucho mayor, por lo que generalmente se usan los electrones secundarios para la formación de la imagen (ver Fig. A.6) [14]. Dadas las condiciones óptimas del equipo, para obtener unas buenas imágenes, sin ruido, la muestra debe ser conductora de no ser así la muestra debe ser recubierta por una película delgada ( $\sim 20 \text{ nm}$  de espesor) de aluminio, oro, platino o carbono.



**Fig. A.6.** (B) Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido. Al enfocar el haz electrónico sobre una pequeña área de la muestra y barrer en sección transversal se obtiene una intensidad promedio de los electrones generados. Las señales producidas por los electrones emitidos (A) son amplificadas por medio de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla [15].

## A.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

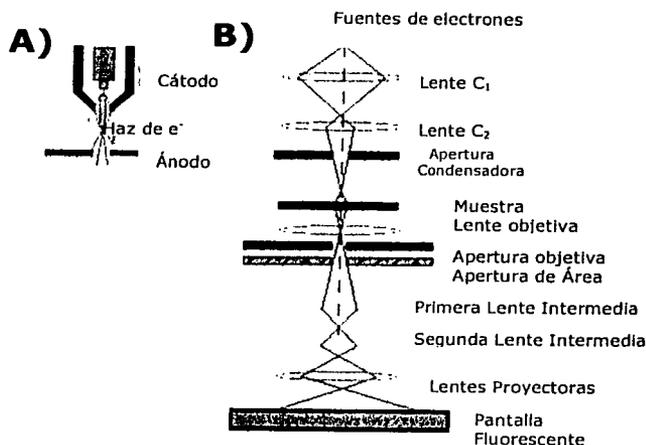
### Convencional y de Alta Resolución

Al interaccionar los electrones con la muestra a estudiar se producen señales de varios tipos de electrones, aquellos que provienen de haber atravesado la muestra, los electrones transmitidos y difractados, son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico. En la figura A.7 se presentan esquemáticamente los componentes del cañón electrónico, así como la trayectoria seguida por los electrones en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) para formar la imagen. El TEM está conformado fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lentes objetivas y lentes proyectoras. El TEM consiste de una columna cilíndrica que está al vacío ( $< 10^{-7}$  Torr) para evitar el frenado de los electrones, así como para darle mayor tiempo de vida al filamento. En la parte superior del cilindro se encuentra el cañón electrónico; es la única lente electrostática. Tal diseño hace posible la producción del haz electrónico, el cual es emitido generalmente termiicamente. El movimiento de los electrones en una lente electromagnética experimenta una fuerza perpendicular a su velocidad y a la dirección del campo. El enfoque y la amplificación se realizan al variar la corriente de las bobinas constituyentes de las lentes electromagnéticas.

En la microscopía electrónica de transmisión la formación de la imagen se produce al seleccionar el haz transmitido o uno de los haces difractados. A esta selección se le llama *contraste por amplitud* (o también llamada por *difracción*). Bajo esta modalidad se pueden obtener imágenes por campo claro (Fig. A.8b) y campo oscuro (Fig. A.8c y d). También se pueden seleccionar dos puntos, a lo que se ha llamado *condición de dos haces*.

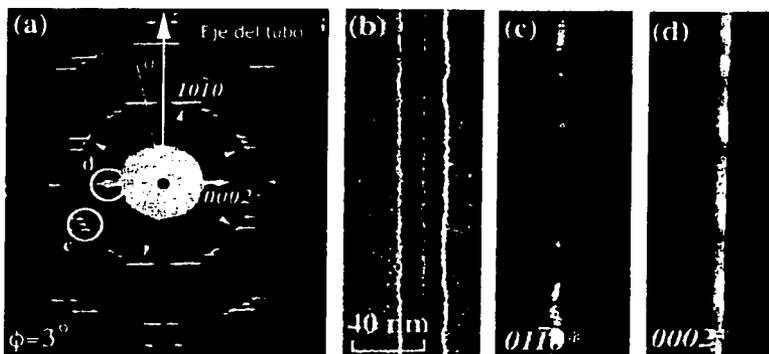
Las imágenes formadas por contraste de amplitud se obtienen de la siguiente manera. Una vez que los electrones dejan la lente objetiva se enfoca el plano-imagen. Esto se logra colocando la apertura de la lente objetiva (en el plano focal objetivo), permitiendo pasar un sólo haz. Si se deja pasar el haz transmitido se dice que se observa una imagen de campo claro; por otro lado, si se deja pasar uno de los haces difractados se formará una imagen de campo

oscuro. En la imagen de campo oscuro sólo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante y el resto de la imagen será oscura.



**Fig. A.7.** (A) Diagrama del cañón electrónico. (B) Trayectoria del haz electrónico en la formación de la imagen real [15]. Los fenómenos esenciales que permiten formar una imagen se producen en la lente objetiva. Si Los haces transmitidos y difractados que provienen de un punto se reúnen y se interceptan más adelante del plano focal se obtiene una imagen real. Si los haces transmitidos y difractados son interceptados en el plano focal se forma un patrón de difracción.

En las figuras A.8c y d las imágenes por campo oscuro indican que no se tiene un cilindro coaxial perfecto, ya que revelan dos paredes con diferente brillantez. Este efecto puede ser atribuido a los defectos en los cilindros de grafeno, ya sea por la presencia de pentágonos en sección transversal [18-19] o por un defecto llamado "rollo" el cual provocaría una dislocación de borde en la red del grafeno [20]. Sin embargo, las imágenes obtenidas no permiten distinguir el tipo de defecto [1].



**Fig. A.8.** (A) Patrón de difracción de un nanotubo de multicapas quiral, usando los puntos encerrados para genera las imágenes por campo claro. (B) imagen en campo claro. (C) Imagen por campo oscuro obtenida por la reflexión (100). d) Imagen por campo oscuro obtenida por la reflexión (002) [17].

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM: high resolution transmission electron microscopy) es la observación estructural de los materiales a escala atómica; es decir, a escalas del orden de ángstrom. En la figura A.9 se muestra una imagen de alta resolución de un nanotubo de carbono de multicapas. En las imágenes de alta resolución el contraste es conocido como *contraste por fase*, y es el resultado de haber seleccionado con la apertura objetiva el mayor número de haces del patrón de difracción incluyendo el haz transmitido (central) [13].

Un concepto importante en la teoría de la microscopía electrónica de alta resolución es la llamada función de transferencia de la lente objetiva. El enfoque óptimo se obtiene en el valor del foco donde la resolución de la imagen es la adecuada, y es llamado foco de Scherzer. El foco de Scherzer corresponde a la banda más ancha de la función de transferencia, donde existen cambios de fase. La aberración esférica de la lente objetiva introduce cambios de fase. Por lo que el contraste de la imagen final depende tanto de la muestra como de los efectos introducidos por las lentes al formar la imagen, principalmente de la lente objetiva.

En todas las imágenes de HRTEM de nanotubos están presentes las proyecciones de las capas gráficas correspondientes a las reflexiones {0002} (d

= 0.34 nm, Fig. A.9) proyecciones difusas pueden ser observadas en el centro del tubo con un espaciamento de 0.21 nm correspondiente al plano (100). En la Fig. A.9 se ilustra el extremo de un nanotubo cerrado por HRTEM, en donde la estructura de la punta es un "cono asimétrico".



*Fig. A.9. Imagen por HRTEM de un nanotubos multicapa [21].*

### A.3 Microanálisis

#### A.3.1 Espectroscopía por Pérdida de Energía de los Electrones (EELS)

El análisis de los espectros por pérdida de energía de electrones (EELS de las siglas en inglés Electron Energy Loss Spectroscopy) indica los elementos presentes en la muestra, el espesor de ésta, así como también información del tipo de enlace existente entre los átomos. EELS es particularmente sensible para detectar elementos de transición, elementos de tierras raras, y de elementos de bajo número atómico tales como Be, B, C, N, y O.

Cuando un haz de electrones incidente pasa a través del material delgado (< 10nm) puede interactuar con las nubes electrónicas de los átomos presentes y transferir una cantidad apreciable de energía cinética a éstas. Estos electrones dispersados inelásticamente son recolectados en la dirección del haz incidente por un espectrómetro conectado al microscopio electrónico de transmisión (TEM: transmission electron microscope) o a un microscopio electrónico de transmisión y

barrido (STEM: scanning transmission electron microscope). El espectro por EELS es una gráfica de intensidad electrónica contra pérdida de energía. Este espectro puede ser dividido en dos regiones, de acuerdo con la pérdida de energía:

i) La región de baja pérdida de energía ( $< 50$  eV), en donde la pérdida es debida principalmente a excitaciones de los electrones de valencia.

En esta región los picos para las diferentes formas del carbono ocurren a distintas energías, en el diamante a 33 eV, en el grafito a 27 eV, y en el carbono amorfo a 25 eV. Esto es debido a las diferentes densidades de electrones de valencia [22].

El espectro por EELS obtenido para el grafito tiene características similares a las de los nanotubos de multicapas en la región de baja pérdida de energía. El primer pico ocurre a 7 eV (debido a resonancia de los electrones en el orbital  $2p_z$ ), un segundo pico puede ser observado a 27 eV el cual es atribuido a una colección de excitaciones de enlace- $\sigma$  [22-23].

ii) En La región de alta energía ( $> 50$  eV), se presentan picos bien definidos provenientes de las excitaciones de los electrones de las capas interiores, los cuales sufrieron transiciones hacia varios niveles no ocupados por arriba de la energía de Fermi  $E_F$ . Estos picos corresponden a la energía que se requiere para ionizar un átomo, la cual es aproximadamente la energía de enlace de la correspondiente capa atómica. Estas energías de amarre son únicas para cada elemento, por lo que es posible estudiar un elemento particular dentro de un medio ambiente compuesto, por varios elementos.

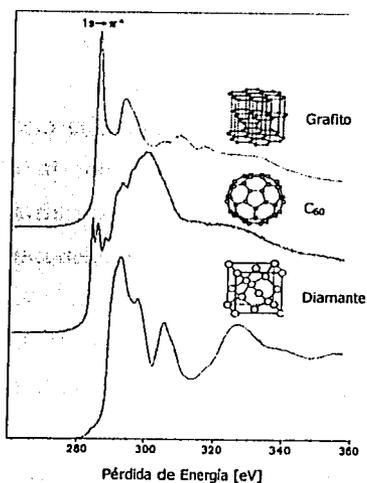
Las características de valencia y capas-interiores de la muestra poseen una estructura fina la cual refleja la cristalografía o estructura de banda de la muestra. Por ejemplo, la posición y enlace químico de átomos vecinos afectarían el proceso de dispersión inelástica desde cualquier sitio particular. A su vez, esto afectaría la estructura de borde de EELS. Un método de análisis de dispersión múltiple puede simular este efecto y determinar la localización e identidad química de impurezas en frontera de grano

Las características por las cuales el análisis por EELS es frecuentemente utilizado son: (i) por su alta resolución espacial, (ii) por sus altos límites de detección y su energía de excitación que difícilmente se observan en rayos X y

(iii) por la cercana relación con otros métodos de análisis estructurales, tales como la difracción electrónica y la microscopía electrónica de alta resolución.

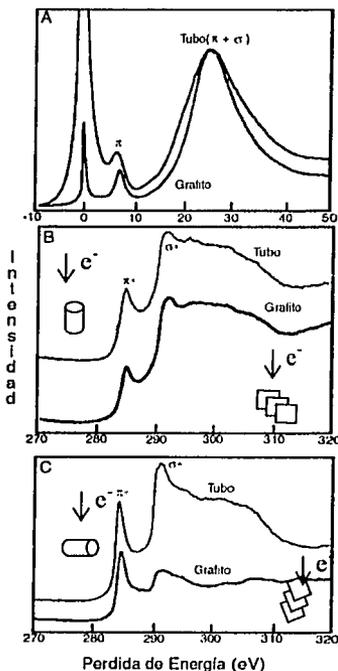
Esta técnica, además ha probado su eficiencia en la caracterización de nanotubos heteratómicos; (i) los perfiles elementales han elucidado la composición estructural de varios nanotubos; (ii) el análisis de la estructura fina de los bordes de absorción han sido usados para identificar el estado químico de nanotubos llenos de metales o para confirmar el enlace  $sp^2$  en diferentes lugares de las capas gráficas.

El grafito y los fullerenos tienen un pico de absorción alrededor de 284 – 292 eV en el espectro por pérdida de energía de electrones, correspondiente a la existencia del átomo de carbono (Fig. A.10). La forma del "pico" en el borde de absorción corresponde a la excitación del electrón de la capa-K del carbono (1s electrón) al orbital- $\pi$ , anti-enlace, vacío. Este no es observado para el diamante, debido a la ausencia del electrón deslocalizado  $\pi$ .



**Fig. A.10.** Espectros de pérdida de electrones (EELS) en la región de alta energía, obtenidos del grafito, del C<sub>60</sub> y del diamante [24].

La orientación de la muestra con respecto al haz electrónico en materiales anisotropicos se ve afectada en los espectros por EELS [25]. En la figura A.11 se muestran los espectros obtenidos por EELS para el grafito y un nanotubo de multicapas de carbono, en donde se observa que la orientación de la muestra con respecto al haz electrónico afecta el espectro. Si el eje del tubo es paralelo al haz incidente (*e.g.* el eje-c de los planos del grafeno es perpendicular al haz electrónico) no hay una apreciable diferencia entre el espectro EELS de nanotubos de carbono de multicapas y grafito al ser observados (Fig. A.11b). Sin embargo, si el haz de electrones es perpendicular al eje del tubo, y paralelo al tubo al eje-C del grafito (Fig. A.11c), una contribución adicional del borde  $\sigma^*$  puede aparecer en el espectro. Esto es atribuido a la curvatura de las capas de grafeno en los nanotubos multicapa [26].



**Fig. A.11.** Espectros por pérdida de electrones (A) en la región de baja energía de un nanotubo de carbono comparado con el grafito y en la región de alta energía (B) con el eje del tubo paralelo al haz de electrones y (C) el eje c del tubo perpendicular al haz de electrones [23].

Es posible obtener información cuantitativa, como composición y estequiometría, de la muestra a partir de la intensidad y de la sección transversal de la dispersión inelástica. Para la cuantificación de la señal por pérdida de electrones se necesita separar este borde del ruido de fondo ( $I_b$ ). Para esto se obtiene el área del "pre-borde" (ver Fig. A.12). Egerton en 1975 sugirió una expresión para el ruido de fondo, formado por las excitaciones colectivas y transiciones de interbandas de los electrones de valencia, cuya intensidad decrece al aumentar la pérdida de energía:

$$I = AE^{-r}, \quad \text{A.4}$$

donde A y r son parámetros que deben medirse en cada borde de ionización. La energía depende del ruido de fondo la cual es obtenida de la región del "pre-borde". Este método consiste en obtener el área bajo la curva de dos segmentos, generalmente del mismo ancho, del "pre-borde" (Fig. A. 12). Al obtener el área de los segmentos ( $I_1$  y  $I_2$ ) es posible determinar r y A, descritas de la siguiente manera [22]:

$$r \cong 2 \log(I_1/I_2) \log(E_2/E_1), \quad \text{A.5}$$

$$A = (1 - r)I_2 / (E_2^{1-r} - E_3^{1-r}). \quad \text{A.6}$$

De aquí se puede obtener  $I_b$

$$I_b = A/1^{-r} [E_4^{1-r} - E_2^{1-r}]. \quad \text{A.7}$$

Sobrepuesto a este fondo ( $I_b$ ) se presentan picos cuya integral de pérdida de energía dependen de la colección de dispersión de electrones a un ángulo por arriba de  $\beta$  ( $\beta \ll 1$  rad), y de un rango limitado de energía  $\Delta$  (llamada ventana), por lo que la integral por pérdida de energía es dada por:

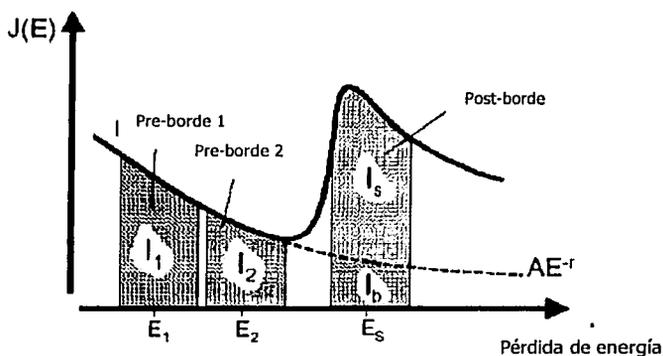
$$I_k(\beta, \Delta) \approx NI(\beta, \Delta) \sigma_k(\beta, \Delta), \quad \text{A.8}$$

donde  $\sigma_k(\beta, \Delta)$  es la parcial de la sección transversal de dispersión.  $I(\beta, \Delta)$  es la integral de intensidad por pérdida de energía en la región baja del core-edge

(post-edge).  $N$  es la densidad areal (átomos por unidad de área) del elemento. La razón atómica de dos elementos (a y b) es obtenida a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{B_a I_{ka}(\beta, \Delta) \sigma_{kb}(\beta, \Delta)}{B_b I_{kb}(\beta, \Delta) \sigma_{ka}(\beta, \Delta)} \quad \text{A.9}$$

Los coeficientes  $B_a$  y  $B_b$  se encuentran conociendo los bordes por pérdida de energía de una muestra estándar [22].



**Fig. A.12.** Espectros de pérdida de electrones (EELS) en la región de alta energía, obtenidos del grafito, del C60 y del diamante [24].

### A.3.2 Mapeo Elemental

La región de análisis puede ser seleccionada de una parte de la imagen ampliada por el microscopio electrónico, por lo que uno puede analizar regiones muy pequeñas. Al seleccionar electrones con una pérdida de energía específica a través de una apertura, la cual permite únicamente observar el borde de un elemento del EELS, la distribución elemental de la muestra puede ser visualizada. Este tipo de proceso es llamado **Mapeo Elemental** (ver Fig. V.11). La resolución en el mapeo elemental es estimada de alrededor de 1 nm. La intensidad del mapa elemental es proporcional al número de átomos existentes.

### A.3.3 Microsonda Electrónica (EDS y WDS)

Una técnica de microanálisis empleada para realizar el análisis químico de la muestra es la microsonda electrónica. La microsonda electrónica determina la intensidad y la longitud de onda de la radiación de rayos X característicos de un elemento o compuesto al ser excitado por un haz de electrones. La microsonda electrónica se combina muy fácilmente con la microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

En el diseño de la microsonda electrónica se usan dos tipos de espectrómetros: el espectrómetro de dispersión de energía (EDS, energy dispersive spectrometer) y el espectrómetro de dispersión de longitud de onda (WDS, wavelength dispersive spectrometer). En el espectrómetro dispersor de energía se usa un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, el cual al momento de su interacción con los rayos X, se produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra. Los dispersores de longitud de onda (WDS) analizan esta última, difractando la radiación de rayos X característicos de la muestra mediante un cristal adecuado. Así, usando la ley de Bragg y la geometría detector-contador, puede medirse la longitud de onda de la radiación que llega al detector. De acuerdo con la ley de Bragg (ecuación II.a) si medimos  $\theta$  (ángulo de difracción) y conocemos  $d$  (distancia interplanar) podemos medir  $\lambda$  y, por tanto, la energía. Al conocer ésta, determinaremos el elemento [ver referencia 14].

### A.4 Proceso del Producto para su Caracterización por Microscopía Electrónica

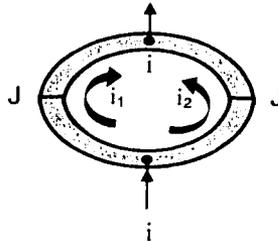
El siguiente proceso se realizó para los tres métodos. El hollín depositado en las paredes del tubo de cuarzo fue analizado, sin recubrimiento (muestra metálica), por microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy, JEOL-JSM 6300F operado a 2.5 kV y un Philips FEG-XL30 de emisión de campo). Las muestras para microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy) fueron preparadas dispersando el producto obtenido (polvo, 1 mg)

en acetona (10 ml) utilizando un baño ultrasónico durante 15 minutos. Una gota de esta suspensión es depositada en una rejilla de cobre, cubierta por carbono perforado. Para su estudio por microscopía electrónica de transmisión se utilizó un TEM Hitachi 7100, operado a 120 kV. Estas muestras también fueron observadas por los microscopios electrónicos de transmisión de alta resolución (HRTEM, high resolution transmission electron microscopy, Field emisión JEM-3010F Jeol, operado a 300kV) equipado con un detector de dispersión de energía de rayos-x (EDS), un microscopio de emisión de campo JEM-3000F operado a 300 kV equipado con un espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS) Gatan 766 (2D-DigiPEELS) y un TEM philips TECNAI-F30 de 300 kV. Además de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución equipado con un filtro de energía (HRTEM, JEOL-3100F Omega filter). Este último microscopio tiene la particularidad de estar equipado con un filtro "omega", el cual permite el filtrado de energía obteniéndose así varias ventajas como es la reducción de las aberraciones, los patrones de difracción e imágenes filtradas pueden ser grabadas electrónicamente ó en una película fotográfica. Además el filtro "omega" permite el filtrado de pérdida de energía cero (zero-energy loss) por lo que sólo los electrones dispersados elásticamente contribuyen a la imagen, y no afecta la aberración cromática. Por lo tanto la imagen es mucho más definida y con un mejor contraste.

## A.5 Magnetometría por SQUID

Las mediciones de la magnetización en las muestras fueron realizadas usando un magnetómetro basado en un SQUID comercial (Quantum Design MPMS magnetometre). Un SQUID (Superconducting Quantum Interferente Device) es un dispositivo superconductor cuántico de interferencia, su aspecto es similar a un anillo superconductor que posee una *unión Josephson* en cada uno de los semicírculos del anillo. Para una completa descripción ver la literatura referenciada [27]. En esta sección se describe muy brevemente el principio del magnetómetro con un SQUID.

En la figura A.12 se muestra esquemáticamente un SQUID, la unión Josephson consiste en una capa delgada de aislante que separa dos regiones superconductoras. La capa de aislante es tan delgada que los electrones pueden atravesarla mediante efecto túnel. La corriente túnel en la unión Josephson depende de la diferencia de fase entre ambas partes superconductoras de la unión. Las uniones Josephson se comportan de modo parecido a un sistema de doble rejilla. La corriente total del dispositivo es la suma de las corrientes de los dos brazos y depende de la diferencia de fase entre los pares que circulan por ambos brazos. Esta diferencia de fase cambia si el flujo magnético a través del SQUID varía. De este modo se pueden observar cambios del orden de un cuanto de flujo. Como este valor es muy pequeño, el SQUID de campos magnéticos con precisión [28].

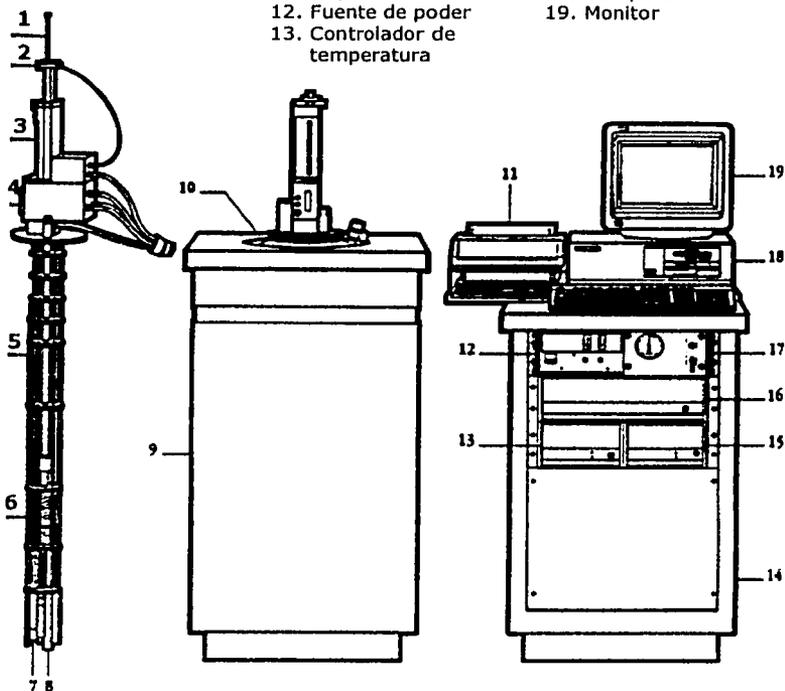


**Fig. A.12.** Esquema de un SQUID [28], en donde la corriente total  $i$  del SQUID depende de la diferencia de fase en las uniones Josephson,  $J$ . La fase relativa depende del flujo magnético a través del anillo.

El magnetómetro comercial permite aplicar campos magnéticos entre 0 y 5 T, y temperaturas entre 2 y 300 K. La temperatura de la muestra es controlada por la temperatura de un flujo de gas de He, el cual es conducido continuamente a lo largo de la muestra. En la figura A.13 se muestra un diagrama esquemático del magnetómetro MPMS que fue utilizado para caracterizar nanotubos llenos de materiales ferromagnéticos. La resolución en la medida fue de  $10^{-7}$  emu.

## Componentes del sistema

- |                              |                                |                                     |
|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Portamuestra              | 6. Solenoide superconductor    | 14. Consola                         |
| 2. Rotador                   | 7. Flujo de impedencia         | 15. Unidad de distribución de poder |
| 3. Transportador de muestras | 8. Capsula del SQUID           | 16. Controlador MPMS                |
| 4. Sonda                     | 9. Gabinete dewar              | 17. Unidad de control gas/magneto   |
| 5. Sensor de nivel de helio  | 10. Dewar                      | 18. Computadora                     |
|                              | 11. Impresora                  | 19. Monitor                         |
|                              | 12. Fuente de poder            |                                     |
|                              | 13. Controlador de temperatura |                                     |



**Fig. A.13.** Diagrama esquemático del magnetómetro MPMS basado en un SQUID [29].

## Referencias

1. S. Amelinckx, A. Lucas and P. Lambin, Electron diffraction and microscopy of nanotubos, *Reports on Progress in Physics* 62 (1999) 1471.
2. X.F. Zhang, X.B. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck and J. Van Landuyt, Carbon nano-tubes; their formation process and observation by electron microscopy, *Journal of Crystal Growth* 130 (1993) 368.
3. X.F. Zhang, X.B. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo and J. Van Landuyt, The reciprocal space of carbon-tubes; a detailed interpretation of the electron diffraction effects, *Ultramicroscopy* 54 (1994) 237.
4. D. Bernaerts X.B. Zhang, X.F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, V. Ivanov and J.B. Nagy, Electron microscopy study of carbon, *Philosophical Magazine A*. 71 (1995) 605.
5. L.C. Qin, Electron diffraction from cylindrical nanotubos, *Journal Materials Research* 9 (1994) 2450.
6. L.C. Qin, T. Ichibashi and S. Iijima, On the measurement of helicity of carbon nanotubos, *Ultramicroscopy* 67 (1997) 181.
7. J.L. Aragón. Notas: Fundamentos de cristalografía, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C. México (1999) 11-16.
8. M.J. Yacamán y J. Reyes-Gasga. Microscopía electrónica, una visión del microcosmo. Fondo de Cultura Económica-CONACYT (1995).
9. L. Bragg. X-ray crystallography, *Scientific American* 219 (1968) 58.
10. Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita and T. Hayashi, Interlayer spacings in carbon nanotubos, *Physical Review B* 48 (1993) 1907
11. N. Grobert, Novel Carbon Nanostructures (Tesis Doctoral), Universidad de Sussex (2000).
12. M. Liu and J. Cowley, Structures of the helical carbon nanotubos, *Carbon* 32 (1994) 393.
13. R.A. Barrio. Formación de imágenes en el microscopio electrónico, UNAM (1982).

14. M. Reyes-Reyes, Análisis estructura y químico de la interfase substrato-electrolito de celdas combustibles de oxido sólido del sistema (ZrO<sub>2</sub>-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por microscopía electrónica y difracción de rayos X (Tesis de Licenciatura), UNAM (1998); M. Reyes-Reyes, Estudio cristalográfico del esmalte dental humano por microscopía electrónica, difracción electrónica y de haz convergente (Tesis de Maestría), UNAM (2000).
15. <http://www.unl.edu/CMRACfem/semoptic.htm>
16. <http://www.asu.edu/clas/csss/chrem/facilities/cm200feg.html>
17. D. Bernaerts, M. Op de Beeck, S. Amelinckx, J. Van Landuyt and G. Van Tendeloo, The chirality of carbon nanotubes determined by dark field *Philosophical Magazine A* 74 (1996) 723.
18. M. Liu and J. Cowley, Structures of the helical carbon nanotubes, *Carbon* 32 (1994) 393.
19. M. Liu and J. Cowley, Growth behaviour and growth defects of carbon nanotubes, *Materials Science Engineering A* 185 (1994) 131.
20. S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov and J.B. Nagy, A Formation mechanism for catalytically grown helix shaped graphite nanotubes, *Science* 265 (1994) 635
21. S. Iijima, Growth of carbon nanotubes, *Materials Science Engineering B* 19 (1993) 172.
22. R.F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope, Plenum P New Cork (1986).
23. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego (1996) 838.
24. <http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp/eels.en.html>
25. R.D. Leapman and J. Silcox. Orientation dependence of core edges in electron energy loss spectra from anisotropic materials, *Physical Review Letters* 42 (1979) 1361.
26. P.M. Ajayan, S. Iijima and T. Ichihashi, Electron-energy-loss spectroscopy of carbon nanometer-size tubes, *Physical Review B* 47 (1993) 6859.

27. R.P. Giffard, R.A. Webb, and J.C. Wheatley, *Journal Low Temperature Physics* 6 (1972) 533.
28. W.E. Gattys, F.J. Keller, and M.J. Skove, *Física clásica y moderna*, McGraw-Hill (1991).
29. MPMS hardware reference manual. Quantum Design, Inc. San Diego CA (1990).

## Apéndice B. Riesgos al Usar Soluciones Orgánicas: Bencilamina, Tolueno y Xileno

La bencilamina ( $C_6H_5CH_2NH_2$ ), es corrosiva, causa quemaduras o irritaciones severas a la piel, es dañina al aspirarse, puede ser absorbida por la piel, ya sea en líquido o en vapor, es extremadamente destructivo de las membranas mucosas de la zona respiratoria y además los vapores pueden irritar los ojos.

El tolueno ( $C_7H_8$ ) y xileno ( $C_8H_{10}$ ) son tóxicos y flamables. El tolueno produce efectos reversibles en el hígado, riñón y el sistema nervioso; éste es el más sensible a sus efectos. Los efectos del tolueno dependen de la concentración y del tiempo de exposición. En bajas concentraciones (100 ppm, nivel permisible en el área de trabajo) el tolueno produce una baja calidad de aire, percepción alterada de la temperatura y ruido, irritación de la nariz e intoxicación. En altas concentraciones, el tolueno irrita los ojos, la piel y las membranas mucosas. El vapor de xileno en pequeñas concentraciones puede causar dolor de cabeza, euforia, mareos, cansancio o náuseas. Con una mayor exposición a los vapores de xileno puede ocasionar insomnio, trabamiento de la lengua, latidos del corazón irregulares, desfallecimiento, o incluso la muerte. Si el líquido entra en contacto con la piel u ojos, éste puede causar dolor de quemadura. Si el líquido de xileno entra a los ojos puede causar daño a las corneas.

## Apéndice C. Propiedades Magnéticas

### C.1 Introducción

La magnetización  $\mathbf{M}$  describe el estado magnético de un medio o un material, y se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen. Se puede observar experimentalmente que la magnetización de un material varía cuando se le aplica un campo magnético externo, o cuando se varía su temperatura. La magnetización en los materiales responde de diferentes maneras debido a los cambios en sus alrededores, pero en general los materiales pueden ser catalogados dentro de uno de los tres grupos de comportamiento magnético: diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo.

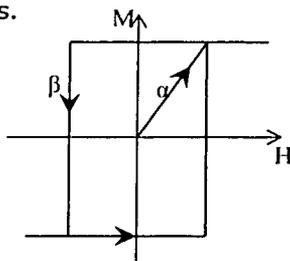
En materiales en donde sus electrones permanecen apareados no presentan un momento magnético neto. Sin embargo, en presencia de un campo magnético exterior las moléculas del material adquieren un pequeño momento magnético *inducido* por el campo. La dirección del momento magnético inducido se opone a la dirección del campo magnético que lo produce, y lo mismo ocurre con la magnetización del material. Los materiales que se comportan de esta manera son llamados diamagnéticos.

Los materiales en donde las moléculas poseen uno o más electrones desapareados, presentan un momento magnético permanente. En la mayoría de estos materiales los momentos magnéticos moleculares están orientados aleatoriamente mientras no se aplique un campo magnético externo, por lo que la magnetización es cero. Cuando se le aplica un campo magnético a estos materiales, la energía potencial de sus dipolos magnéticos se hace menor si se alinean con el campo, y esto ocurrirá siempre que puedan cambiar de orientación. El comportamiento de estos materiales es denominado paramagnetismo, su magnetización se debe a un alineamiento parcial de los dipolos magnéticos permanentes en la dirección del campo aplicado, y esta tendencia al alineamiento debe ser mayor a medida que aumenta el valor del campo.

En los materiales paramagnéticos, así como en los diamagnéticos la magnetización es distinta a cero únicamente en presencia de un campo magnético externo, y ésta se anula cuando es retirado el campo magnético.

Existen algunos materiales en donde la magnetización permanece después de retirar el campo magnético; estos materiales son los llamados ferromagnéticos, en los cuales los momentos magnéticos moleculares tienden a alinearse espontáneamente en una misma dirección.

Por otra parte, en presencia de un campo externo aplicado  $H$  los ferromagnéticos presentan el conocido fenómeno de la *histéresis*. Como se muestra en la figura C.1, si a un ferromagnético inicialmente desmagnetizado (origen de la gráfica) se le aplica un campo  $H$  progresivamente creciente, el material va aumentando su magnetización hasta alcanzar la magnetización de saturación  $M_s$  a lo largo de la curva  $\alpha$  de la figura. Si al alcanzar  $M_s$  se va disminuyendo el valor de  $H$  hasta anularlo, la muestra no descenderá a lo largo de  $\alpha$  si no que lo hará a través de  $\beta$ , de forma que para un campo externo cero, la magnetización no será nula sino que presentará un valor  $M_r$ , denominado remanencia. Si se invierte el campo externo  $H$  hasta el valor  $-H_c$ , nombrado campo coercitivo, se anulará la magnetización. Continuando se obtiene el conocido ciclo de histéresis.



**Fig. C.1.** Curva de magnetización  $\alpha$  y ciclo de histéresis  $\beta$  de un material ferromagnético.

Es importante estudiar las curvas de magnetización, la forma como  $M$  cambia de su valor cero a su valor de saturación,  $M_s$ . Si estudiamos los factores que afectan las curvas de magnetización, es posible comprender por que algunos materiales son ferromagnéticamente duros, mientras que otros se comportan magnéticamente suaves. El término duro y suave es determinado por la anchura del ciclo de histéresis, campo coercitivo, los cuales se encuentran del orden de 1 T y  $10^{-7}$  T, respectivamente.

Uno de los factores que afecta la magnetización es la anisotropía magnética [1,2]. Hay muchas clases de anisotropía magnética, las principales son las siguientes:

- 1) Anisotropía cristalina o anisotropía magnetocristalina
- 2) Anisotropía de forma
- 3) Anisotropía de estrés
- 4) Anisotropía de intercambio
- 5) Anisotropía inducida

De estas solamente la anisotropía cristalina es intrínseca al material, y las más importantes son la anisotropía cristalina y la de forma (*i.e* la forma geométrica de la partícula ferromagnética). Para que ocurran rotaciones de dominios magnéticos es necesario aplicar campos altos contra las fuerzas de anisotropía.

La curva  $\mathbf{M(H)}$  de una sola partícula muestra una forma rectangular esperada para una partícula uniaxial de un sólo dominio [2].

Las partículas isotrópicas muy pequeñas son definidas como aquellas que contienen menos de 10 celdas unitarias de grosor y las partículas muy grandes son aquellas que tienen un diámetro de 0.1mm. En estudios magnéticos de partículas finas, y ahora también en nanoalambres, una de las propiedades más interesante es el campo coercitivo por dos razones:

1. Este debe ser alto. Al menos que exceda unos pocos cientos de Oersteds, para aplicaciones de magnetos permanentes.
2. Es una cantidad física la cual es obtenida de forma natural en cálculos teóricos de curvas de histéresis.

De los resultados experimentales se ha observado que el campo coercitivo en pequeñas partículas depende de su tamaño [3]. En cuanto la partícula comienza a reducir su tamaño su campo coercitivo comienza crecer, hasta llegar un máximo para luego decrecer a cero (Fig. C.2).

En la figura C.2 podemos distinguir dos regiones [4]:

1. *Multidominios*. La magnetización cambia por movimientos de las paredes de los dominios. Para muchos de los materiales ferromagnéticos, la existencia de una dependencia del campo coercitivo con respecto al tamaño de la partícula es descrita como

$$H_{cl} = a + b/D, \tag{C.1}$$

donde a y b son constantes, D es el diámetro de la partícula.

2. *Dominios simples.* Debajo de un diámetro crítico  $D_c$ , el cual no está bien definido, las partículas llegan a ser dominios simples y en este intervalo de tamaño el campo coercitivo alcanza un máximo.

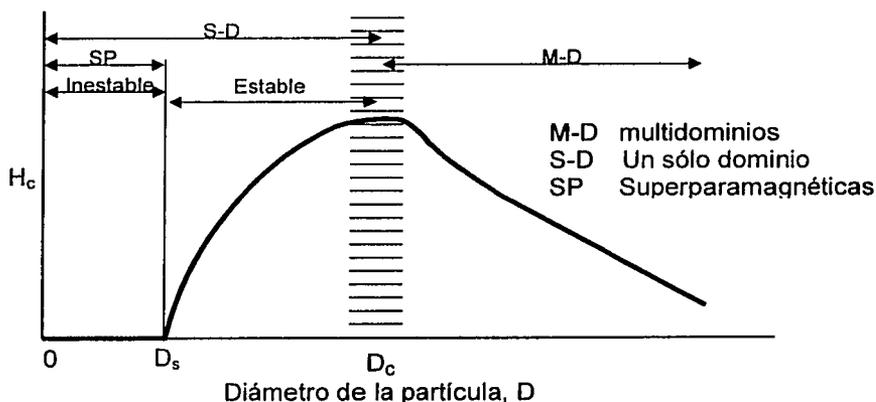
Debemos considerar dos aspectos importantes en relación al diámetro de la partícula.

a) Cuando el tamaño de la partícula decrece, por a bajo de  $D_c$ . El campo coercitivo depende del diámetro de la partícula D, de acuerdo a la siguiente relación

$$H_{cl} = g - h/D^{3/2}, \tag{C.2}$$

donde g y h son constantes.

b) Debajo de un diámetro crítico  $D_s$  el campo coercitivo es cero (Fig. C.2). Esto es debido a los efectos térmicos, los cuales son lo suficientemente fuertes para desmagnetizar espontáneamente la muestra. Un conjunto de partículas saturadas con este tipo de partículas son llamadas *superparamagnéticas*.  $D_s$  marca el límite entre las regiones estables e inestables.



**Fig. C.2.** Variación del campo coercitivo  $H_{cl}$  en función del diámetro,  $D$  [4].

Valores críticos como temperatura y tamaño, son determinados cuando el equilibrio térmico es alcanzado. En el caso de partículas con diámetro constante hay una temperatura  $T_B$ , llamada temperatura de *blocking*, bajo la cual la magnetización será estable. En partículas de hierro con diámetro de 44 Å la temperatura de blocking se encuentra entre 77 y 4.2 K [5].

### C.1.1 Nanoalambres de Fe, Ni, y Co

Para incrementar la densidad de grabado en discos duros, el tamaño de grano de las capas magnéticas ha sido reducido. Desde 1991, el incremento de la capacidad de grabado en discos duros comerciales ha sido del 60% por año. Sin embargo, si los granos magnéticos alcanzan el límite "superparamagnético" la dirección de magnetización en éstos puede ser invertida, perdiéndose así los datos grabados. El límite superparamagnético predicho se encuentra alrededor de 10 Gbit/cm<sup>2</sup> y, al parecer, éste puede ser alcanzado en pocos años [6]. Un método para incrementar la densidad de grabado por arriba de este límite es guardar los datos en arreglos periódicos de nanoalambres magnéticos con una constante de red de alrededor de 50 nm y orientados perpendicularmente al sustrato. De esta manera cada nanoalambre sería magnetizado en dos posibles direcciones, a lo largo de éste, las cuales representarían a los bits "1" y "0". En principio, la densidad superficial de almacenamiento en estos sistemas sería de alrededor de 45 Gbit/cm<sup>2</sup> [7].

La posible aplicación de nanoalambres magnéticos en sistemas de grabación con una alta densidad magnética ha desencadenado una serie de estudios experimentales. El fenómeno físico, así como las aplicaciones potenciales requieren de un profundo entendimiento del magnetismo en los nanoalambres.

La magnitud importante para tales sistemas ferromagnéticos es el grosor de una pared de dominio,  $\lambda_w$  [1,8]. Alambres magnéticos, con diámetro  $D_p$  comparable o más pequeño que  $\lambda_w$ , y de longitud  $\ell$  mucho más grande que ambos, pueden ser llamados *unidimensionales*. En el Fe, Ni, y Co,  $\lambda_w$  es del orden de 10 a 50 nm. Para poder estudiar alambres ferromagnéticos unidimensionales, el diámetro de los alambres tendría que ser más pequeño que 10 nm, y tener una

longitud del orden de  $\mu\text{m}$ . Otro factor a considerar son las interacciones dipolares entre los alambres, éstas se vuelven importantes cuando la distancia entre los alambres es menor a  $1\mu\text{m}$  [9].

Los métodos para producir nanoalambres incluyen evaporación en vacío, litografía por haz de electrones, y electrodeposición en materiales porosos [10-16] y nanoporosos [17]. Recientemente, se sintetizaron alambres delgados, a través del método de electrodeposición, con diámetros del orden de 5 a 20 nm y longitudes alrededor de cientos de micras [14,18].

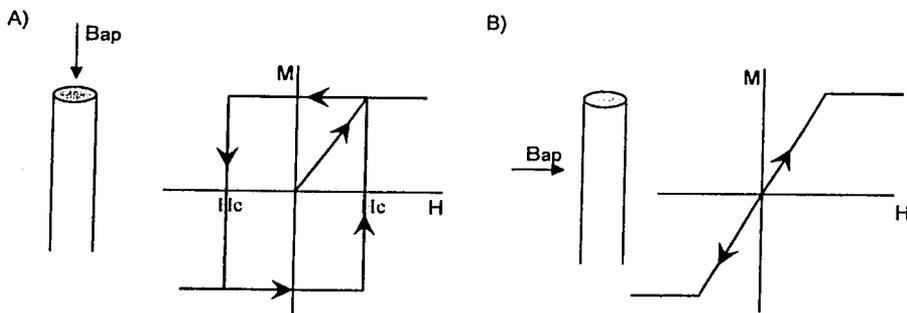
### C.1.2 Curvas de Histéresis

Los nanoalambres poseen una anisotropía magnética uniaxial. Es bien sabido que el principal origen de esta anisotropía magnética es la anisotropía de forma. Teóricamente, el campo de anisotropía de forma  $H_k$  para un cilindro infinito es  $2\pi M_s$ , donde  $M_s$  es la magnetización de saturación. Los valores de  $M_s$  a temperatura ambiente son 1707, 1400 y 485  $\text{emu}/\text{cm}^3$  para el Fe, Co, y Ni en bulto, respectivamente. Por lo que los valores teóricos de  $H_k$  para alambres delgados (menores a 15 nm), corresponden a 11000, 8800 y 3400  $\text{emu}/\text{cm}^3$ , respectivamente. Estos valores se encuentran un poco por arriba a los encontrados experimentalmente [19].

La curva  $M_s(T)$  en los nanoalambres decrece más rápido que en el bulto. El decrecimiento  $M_s$  es rápido para Ni y lento para Co, lo cual concuerda con la temperatura de Curie de cada material [19].

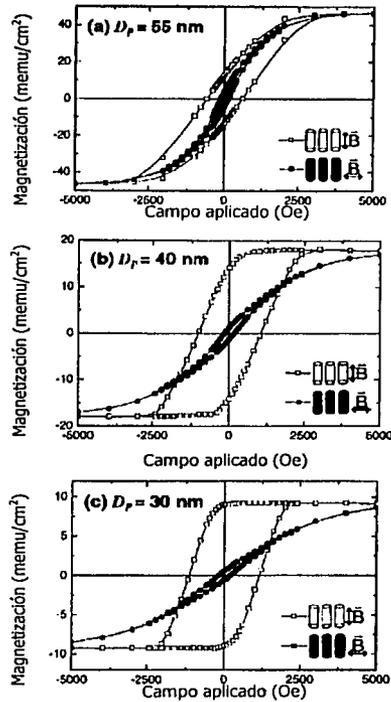
La anisotropía de forma en un alambre permite la existencia de dos orientaciones estables del momento magnético, la paralela y la antiparalela al eje del alambre. Algunos modelos para cilindros infinitos [1,8], describen lo siguiente. Si el campo es aplicado *paralelo* al eje del alambre, la curva de histéresis del alambre tendrá una forma rectangular (Fig. C.3a). En donde la magnetización remanente es igual a la de saturación. Por otro lado, si el campo es aplicado *perpendicular* al eje del alambre, los estados de magnetización paralela y antiparalela para cada alambre son siempre equivalentes. En consecuencia, todos

los cambios de magnetización son reversibles, la curva  $M(B)$  no presentará histéresis (ver Fig. C.3b).



**Fig. VI.3.** Curvas de histéresis en cilindros infinitos para el caso cuando el campo aplicado  $B_{ap}$  es paralelo (A) y cuando es perpendicular (B) al eje del alambre.

Reportes experimentales muestran curvas de histéresis,  $M(B_{ap})$  a una temperatura constante, aproximadamente cuadradas cuando el campo es aplicado paralelo al eje de los nanoalambres de Fe [20] y Ni [7,20]. Para el caso cuando el campo es aplicado perpendicular al eje de estos nanoalambres, las curvas aparecen casi cerradas, *i.e* muestran una pequeña histéresis (Fig. C.4). En la figura C.4 se presentan curvas obtenidas de un arreglo de alambres de Ni, embebidos en una matriz porosa de alúmina altamente ordenada [7]. En donde, además de observarse lo descrito anteriormente, se obtiene para el caso cuando el campo aplicado es paralelo al eje de los nanotubos, curvas recortadas en sus esquinas, esto puede atribuirse a las interacciones dipolares entre los alambres [7].



**Fig. C.4.** Curvas de histéresis de un arreglo de nanoalambres de Ni con longitudes de  $1 \mu\text{m}$ , y diámetro ( $D_p$ ) de alrededor de 50 nm (A), 40 nm (B) y 30 nm (C) [7].

La curva obtenida por enfriamiento en la muestra a campo cero se conoce ZFC, del inglés *zero field cooling* o enfriamiento sin campo. Esta curva es obtenida después de enfriar la muestra para luego aplicar el campo y de esta manera los valores de magnetización son dados al ir incrementando la temperatura por pasos. La curva por enfriamiento con campo, conocida como FC (del inglés *field cooling*), es obtenida enfriando la muestra con un campo determinado, para luego incrementar la temperatura.

En este trabajo de tesis se obtuvieron las curvas ZFC ( $M_{\text{ZFC}}(T)$ ) y FC ( $M_{\text{FC}}(T)$ ) a un campo magnético de 1 kOe con incrementos desde 3 K hasta temperatura ambiente. Estas medidas fueron realizadas en muestras de polvo constituido de tapetes, compuestos de nanotubos alineados orientados aleatoriamente. Las muestras fueron producidas por el método de pirólisis de soluciones atomizadas, ver capítulo III.

## C.2 Propiedades Magnéticas en los Nanoalambres Producidos

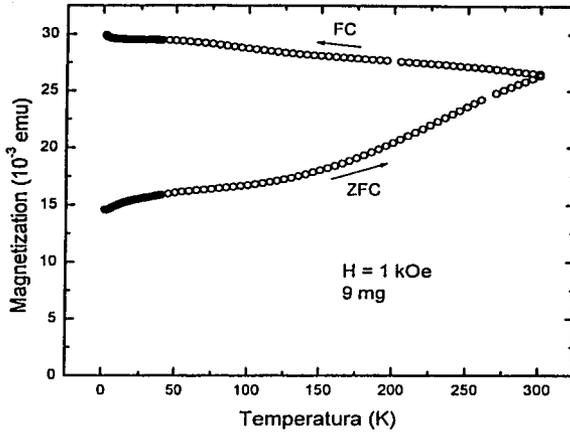
Las curvas (ZF, ZFC y de histéresis) presentadas en esta sección fueron obtenidas por el Dr. Francisco Morales (IIM, UNAM) usando un SQUID comercial (Quantum Design MPMS magnetometre, ver apéndice A.5).

En la figura C.5 se presentan las curvas ZFC y FC, para nanotubos parcialmente llenos de hierro. Los "alambres" de hierro presentan diámetros de 5 a 35 nm con longitudes menores a 180 nm y la distancia entre éstos es del orden de nanómetros (de 5 a 6 nm) por lo que las interacciones dipolares son importantes. Las curvas indican que la transición de estado ocurre a una temperatura mayor a la del ambiente.

Cabe mencionar que el hecho de que las curvas ZFC y FC, presentadas en esta sección, coincidan a 300 K es debido a que en esa temperatura se inicia el proceso de enfriado, después de medir calentando. Por lo que es difícil decir que la temperatura de blocking ocurra a 300 K.

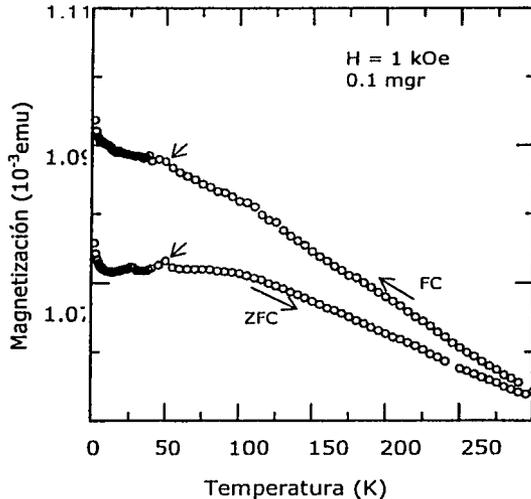
Sappey [21] reporta que la posición del "pico" en las curvas ZFC obtenidas en partículas  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , con diámetros de alrededor de 7 nm, es extremadamente sensible al ancho de la distribución del tamaño de la partícula. Esto hay que tomarlo en cuenta ya que en las muestras producidas y reportadas en esta tesis (sección III.1.5) ni el diámetro, ni la longitud de los nanoalambres son homogéneos.

Por otro lado, de los resultados teóricos obtenidos por García-Otero *et al.* [22] observan que la temperatura de blocking, en partículas ferromagnéticas, se incrementa al aumentar la concentración de partículas; éste es otro factor a considerar.

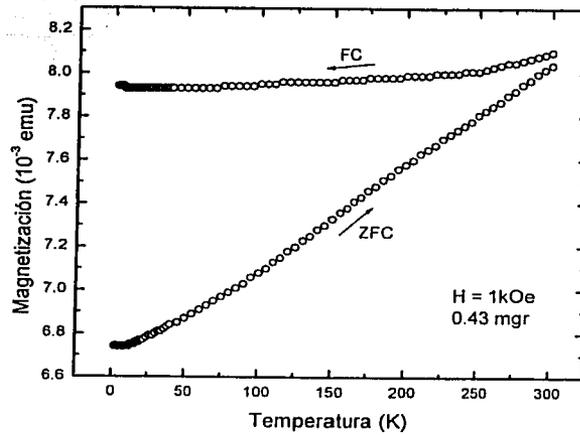


**Fig. C.5.** Curvas ZFC y FC, para una muestra compuesta de nanotubos parcialmente llenos de hierro, obtenidas a un campo de 1 kOe.

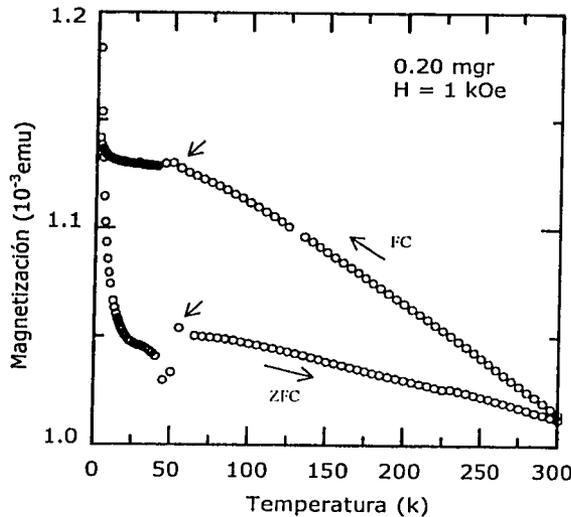
En las siguientes figuras C.6, 7 y 8 se muestran las curvas ZFC y FC obtenidas de las muestras producidas por el método de atomización utilizando un generador ultrasónico de aerosol para las soluciones de niqueloceno (2.5% peso), cobaltoceno (2.5% por peso) y de la mezcla ferroceno y niqueloceno (2.5% por peso) en bencilamina, respectivamente (ver sección III.1). Las dimensiones de los "nanoalambres" se encuentran en la tabla III.3.



**Fig. C.6.** Curvas ZFC y FC, para una muestra compuesta de nanotubos parcialmente llenos de níquel, obtenidas para un campo magnético aplicado de 1 kOe. Las flechas indican anomalías debido posiblemente a la presencia de oxígeno inmerso en la muestra.



**Fig. C.7.** Curvas ZFC y FC, para una muestra compuesta de nanotubos parcialmente llenos de cobalto, obtenidas a 1 kOe.

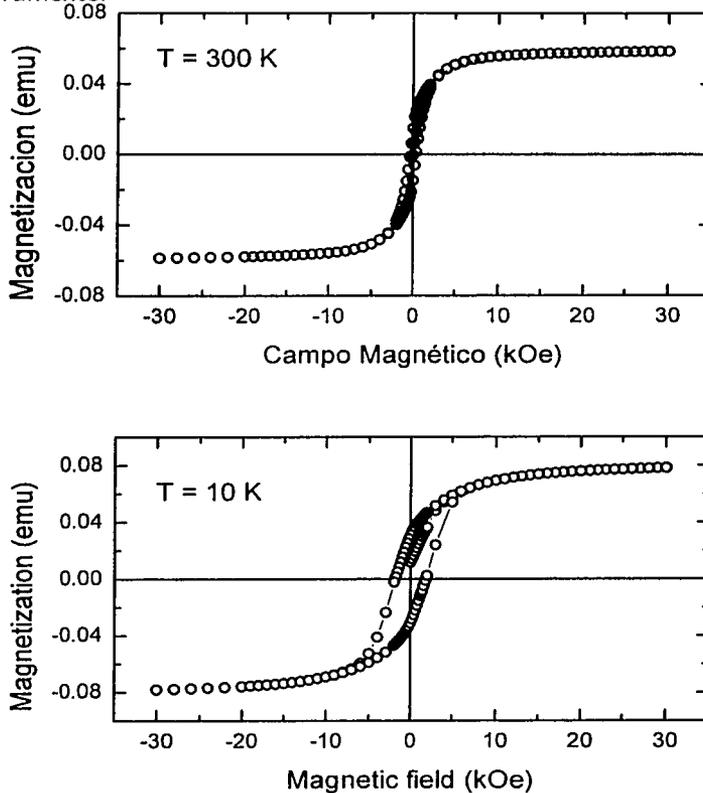


**Fig. C.8.** Curvas ZFC y FC, para una muestra compuesta de nanotubos parcialmente llenos de una aleación hierro/níquel (invar), obtenidas a un campo de 1 kOe. Los "picos" señalados por flechas indican la presencia de oxígeno.

De las tres últimas curvas mostradas en las figuras C.6, 7 y 8, sugieren que la transición de estado también ocurre, al igual que en los "nanoalambres" de hierro, a una temperatura mayor que la del ambiente. Por otro lado, cabe notar la presencia de anomalías (señaladas con flechas) en las curvas, obtenidas en

muestras compuestas por nanotubos parcialmente llenos de níquel (Fig. C.6) y de la aleación hierro/níquel (Fig. C.8), éstas se asocian generalmente al oxígeno.

En las figuras C.9a y C.9b se muestran dos curvas de histéresis a temperatura constante de 300 y 10 K, respectivamente. Estas curvas son obtenidas del polvo producido mediante el generador de aerosol de una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina (ver sección III.1). Las curvas muestran una histéresis en ambas temperaturas. El campo coercitivo  $H_c$  disminuye de 1902 a 450 Oe al incrementar la temperatura de 10 a 300 K, respectivamente.

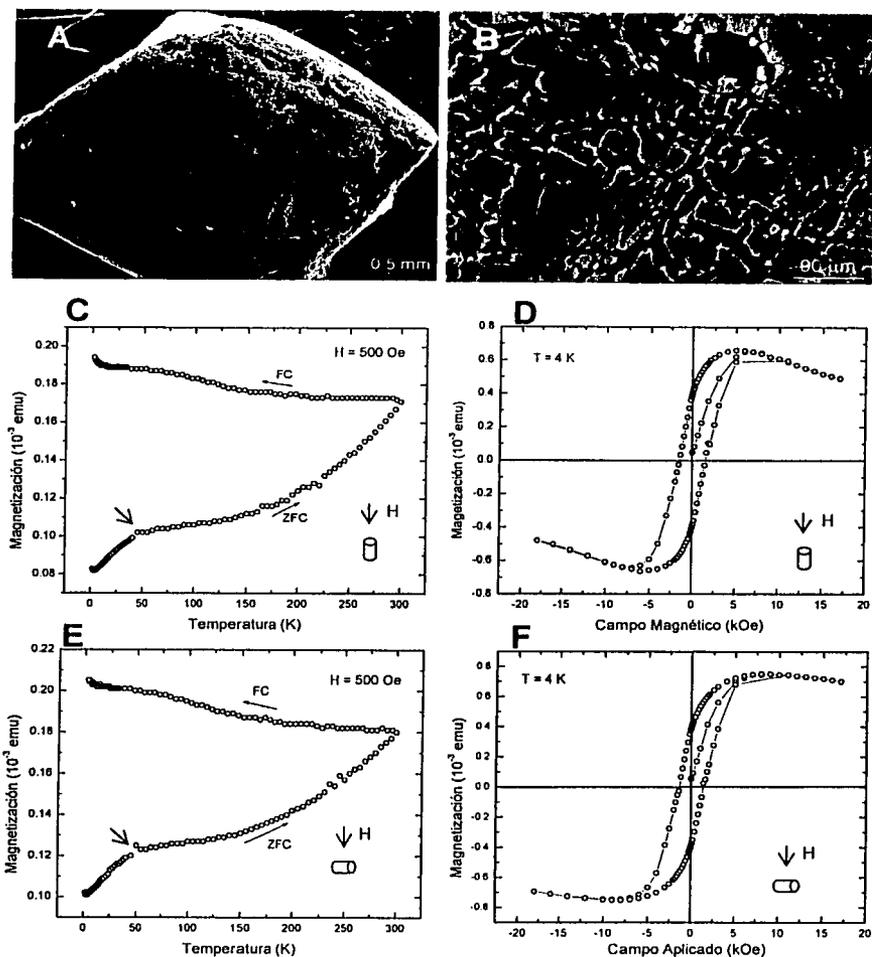


**Fig. C.9.** Curvas de histéresis ( $M(H)$ ) a temperatura constante, (A) 300 K y (B) 10 K, obtenidas de nanotubos parcialmente llenos de hierro. Indican que al disminuir la temperatura incrementa la coercitividad.

Con el fin de obtener mediciones magnéticas que muestren la anisotropía en los "nanoalambres", se sintetizaron nanotubos alineados perpendiculares a un sustrato de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Las figuras C.10a y C.10b muestran imágenes de SEM del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de ferroceno (2.5 % por peso) en bencilamina (ver sección III.2). Las dimensiones de los nanotubos y del material encapsulado, se encuentran en las tablas III.52 y III.56 (ver muestra S8).

Las curvas ZFC y FC esta muestra (Fig. C.10a y 1C.0b), se obtuvieron aplicando un campo de 500 Oe en dirección paralela (Fig. C.10c) y perpendicular (Fig. C.10e) al eje de los nanotubos. Las curvas ZFC presentan anomalías (señaladas por flechas), las cuales son atribuidas a la presencia de oxígeno.

Las curvas de histéresis (Fig. C.10a y C.10b) obtenidas a una temperatura de 4 K aplicando el campo paralelo (Fig. C.10d) y perpendicular (Fig. C.10f) al eje de los nanotubos muestran campos coercitivos de 1684 Oe y 1371 Oe, respectivamente.

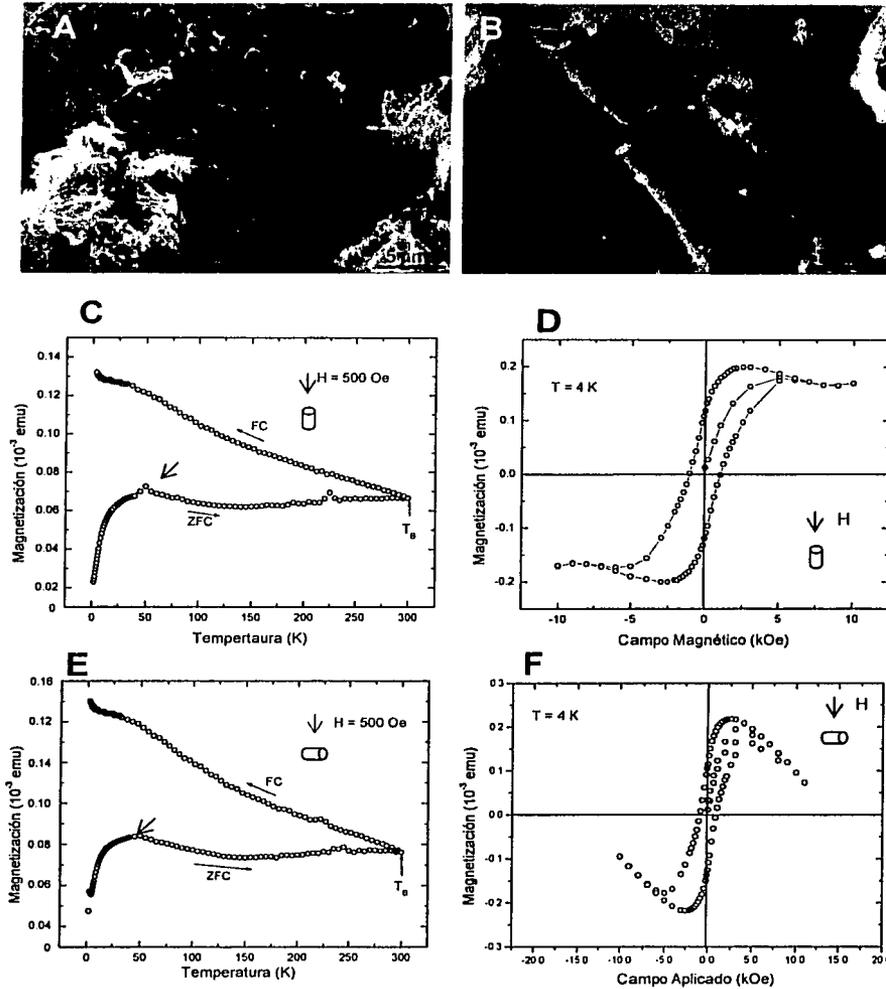


**Fig. C.10.** Imágenes de SEM (A,B) de nanotubos alineados parcialmente llenos de hierro, sintetizados por el método de atomización por compresión de gases de una solución de ferroceno (2.5% por peso) en bencilamina, sobre un sustrato de cuarzo. El producto no presenta una película continua (B). Curvas de ZFC (C,E) y de histéresis (M(H)) a temperatura de 4K (D,F) son obtenidas aplicando el campo paralelo (C,D) y perpendicular a los nanotubos (D,F). Las flechas (C,E) indican la presencia de oxígeno en la muestra.

Las figuras C.11a y C.II.b muestran imágenes de SEM del producto obtenido por el método de atomización por compresión de gases de una solución de ferroceno (5 % por peso) en xileno, los nanotubos fueron depositados sobre un sustrato de cuarzo. Las curvas de ZFC y FC en esta muestra, son obtenidas aplicando un campo de 500 Oe en dirección paralela (Fig. C.11c) y perpendicular (Fig. C.11e) al eje de los nanotubos. Las flechas indican anomalías en las curvas, alrededor de 50 K, atribuidas a la presencia de oxígeno inmerso en la muestra.

Las curvas de histéresis (Fig. C.11d y C.11f) en esta muestra son dadas a una temperatura de 4 K aplicando el campo paralelo y perpendicular al eje los nanotubos. El campo coercitivo es del orden de 1008 Oe para el caso cuando el campo aplicado es paralelo al eje los nanotubos (Fig. C.11d), y de 881 Oe en la dirección perpendicular (Fig. C.11f). Note que la mayor coercitividad se obtiene cuando el campo es aplicado paralelo al eje de los nanotubos.

Por otro lado, se observa en las curvas de histéresis (Fig. C.10a, 11b) que al alcanzar la magnetización de saturación e ir incrementando el campo magnético aplicado, la magnetización comienza a descender. Esto puede ser atribuido a la humedad probablemente presente en la muestra, al algodón utilizado en la cápsula o al material depositado sobre los nanotubos alineados, el cual consiste de aglomerados de carbono amorfo y/o de nanopartículas cubiertas por carbono. La humedad, el algodón y el carbono tienen un comportamiento diamagnético.



**Fig. C.11.** Imágenes de SEM (A,B) de nanotubos alineados parcialmente llenos de hierro, producidos por el método de atomización por compresión de gases de una solución de ferroceno (5% por peso) en xileno, sobre un sustrato de cuarzo. La película de nanotubos presenta fracturas (A,B). Curvas de ZFC (C,E) y de histéresis ( $M(H)$ ) a temperatura de 4K (D,F) son obtenidas aplicando el campo paralelo (C,D) y perpendicular a los nanotubos (D,F).

### C.3 Discusión y Conclusiones

Las propiedades magnéticas presentadas en este capítulo fueron obtenidas de muestras en polvo producidas por el método del generador ultrasónico de aerosol (ver sección III.2). El material ferromagnético dentro los nanotubos presenta longitudes desde 35 nm a 418 nm (ver tabla III.3). También se presentan resultados obtenidos del material depositado sobre sustratos de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), producido mediante el método de atomización por compresión de gases (ver capítulo III).

En las curvas ZFC y FC, obtenidas tanto en muestras en polvo como en los nanotubos depositados sobre un sustrato de cuarzo, se observa que la magnetización es distinta a cero a una temperatura de 4 K, lo cual es característico en muestras ferromagnéticas. Por otro lado, el hecho de que las curvas coincidan a 300 K no indica que se trate de la temperatura de blocking, ésto es debido al proceso realizado para obtener las curvas. Para determinar la  $T_B$  habría que obtener valores de magnetización por lo menos hasta la temperatura de transición del material magnético.

Por otro lado las anomalías presentes en las curvas ZFC y FC obtenidas en muestras en polvo, de nanotubos parcialmente de níquel y cobalto, y en las depositadas sobre sustratos de cuarzo, son asociadas generalmente al oxígeno atrapado en la cápsula o absorbido en las muestras. Cuando el oxígeno está inmerso en la muestra pueden aparecer cambios en la magnetización entre 40 y 70 K, este cambio ocurre cuando el oxígeno se solidifica o cuando es liberado a una temperatura mayor a su temperatura de solidificación. Además, el oxígeno tiene una transición de fase líquido a sólido cerca de 55 K y a una temperatura de 42 K hay una transición de paramagnética a antiferromagnética.

Las fluctuaciones térmicas son importantes en el comportamiento de los nanoalambres [17]. Esto se comprueba al encontrar  $H_c$  como una función de la temperatura, para la muestra compuesta por nanotubos parcialmente llenos de Fe, el cual decrece con el incremento de la temperatura. Este comportamiento se ha encontrado experimentalmente en nanoalambres de Fe, Ni y Co [17].

Al colocar la muestra, nanotubos sobre sustratos de cuarzo, en el dispositivo (magnetómetro) no se tiene la completa certeza de que éstas fueron dispuestas de manera que el campo aplicado estuviera realmente paralelo o perpendicular al eje de los nanotubos. Esta situación afectaría la observación del comportamiento de anisotropía en las muestras, como posiblemente sucedió. Sin embargo, puede notar una leve diferencia en los valores de campo coercitivo obtenido en las dos direcciones. Al aplicar el campo perpendicular al eje de los nanotubos se obtiene un incremento con respecto al paralelo.

Algunos factores a considerar en el decremento de la coercitividad de los alambres son los siguientes: i) esta decrece significativamente con el incremento de la densidad de empaquetamiento [14,23], ii) la reducción de la coercitividad también puede ser causada por imperfecciones en el alambre, tales imperfecciones incluyen policristalinidad, la forma del terminado del alambre, y diámetro variable. Todos estos factores han de ser considerados debido a que las muestras estudiadas presentan un alto empaquetamiento de nanotubos,  $27-90 \times 10^9$  tubos/cm<sup>2</sup> para el caso de nanotubos parcialmente llenos de hierro, y además de no tener nanoalambres "perfectos"; razones quizás por las cuales las curvas de histéresis no muestran una anisotropía uniaxial.

## REFERENCIAS

1. E.H. Frej, S. Shtrikman, and D. Treves, Critical size and nucleation field of ideal ferromagnetic particles, *Physical Review* 106, 3 (1957) 446.
2. C. Kittel, Physical theory of ferromagnetic domains, *Reviews of Modern Physics* 21, 4 (1949) 541.
3. E. Luborsky, Development of elongated particle magnets, *Journal Applied Physics* 32 (1961) 171S.
4. B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison Wesley Longman, Inc. (1972).
5. I.S. Jacobs and C.P. Bean, Fine Particles, Thin films and exchange anisotropy, *Spin arrangements and crystal structure, domains and micromagnetics* Vol. 3 (1963) 271.
6. D. Weller and A. Moser, Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording, *IEEE Transactions on Magnetics* 35 (1999) 4423.
7. K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Göselo, S.F. Fischer and H. Kronmüller, Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays, *Applied Physics Letters* 79, 9 (2001) 1360.
8. A. Aharoni and S. Shtrikman, Magnetization Curve of the Infinite Cylinder, *Physical Review* 109 (1958) 1522.
9. A. Fert and L. Piraux, Magnetic nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200 (1999) 338.
10. W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J. -Ph. Ansermet, and B. Barbara, Nucleation of magnetization reversal in individual nanosized nickel wires, *Physical Review Letters* 77, 9 (1996) 1873.
11. F.-Y. Li and R.M. Metzger, Activación volumen of  $\alpha$ -Fe particles in alumite films, *Journal of Applied Physics* 81 (1997) 3806.
12. J.M. García, A. Asenjo, J. Velázquez, D. García, M. Vázquez, P. Aranda and E. Ruiz-hitzky, Magnetic behaviour of an array of cobalt nanowires, *Journal of Applied Physics* 85, 8 (1999) 5480.

13. H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D.J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon, and S. Bandyopadhyay, properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter, *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 4718.
14. Miyazaki, T; Kobayashi, K; Horiuchi, T; Yamada, H; Matsushige, K Fabrication of a nanogap on a metal nanowire using scanning probe lithography, *Japanese Journal Applied Physcs* 40, 6B (2001) 4365.
15. A.j. Yin, J. Li, A.J. Bennett and J. M. Xu, Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition, *Applied Physics Letters* 79, 7 (2001) 1039.
16. R. Adelung, F. Ernst, A. Scott, M. Tabib-Azar, L. Kipp, M. Skibowski, S. Hollensteiner, E. Spiecker, W. Jager, S. Gunst, A. Klein, W. Jagermann, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, Self-assembled nanowire networks by deposition of copper onto layered-crystal surfaces, *Advanced Materials* 14, 15 (2002) 1056.
17. L. Vila, L. Piraux, J.M. George and G. faini, Multiprobe magnetoresistance measurements on isolated magnetic nanowires, *Applied Physics Letters* 80, 20 (2002) 3805.
18. C Kittel and J.K. Galt, Ferromagnetic domain theory, *Solid State Physics* 3 (1956) 437.
19. H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D. J. Sellmayer, Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays, *Physical Review B*, 65 (2002) 13 4426.
20. P.M. Paulus, Tesis Doctoral: Nanometer-sized metal particles studied by mössbauer effect spectroscopy and magnetic probes, (2000).
21. R. Sappey, E. Vincent, N. Hadacek, F. Chaput, J. P. Boilot, and D. Zins, Nonmonotonic field dependence of the zero-field cooled magnetization peak in some systems of magnetic nanoparticles, *Physical Review B* 56 (1997)14551.
22. J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas, and A. Bunde, Influence of Dipolar Interaction on Magnetic Properties of Ultrafine Ferromagnetic Particles, *Physical Review Letters* 84 (2000) 167.

23. L. Cheng-Zhang and J.C. Lodder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 88 (1990) 236.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Apéndice D. Termopotencia

Dispositivos con efecto Seebeck podrían aplicarse en termopilas, en generadores termoeléctricos o como contactos eléctricos en celdas solares [1-3].

Las medidas de termopotencia o coeficiente Seebeck ( $S$ ) son utilizadas para caracterizar las propiedades eléctricas en los materiales. El coeficiente Seebeck surge cuando un gradiente de temperatura es mantenido entre dos fuentes, las cuales se encuentran conectadas por un termopar (formado por dos diferentes conductores), generando así una fuerza electromotriz (fem) térmica en el circuito. Cuando se sueldan dos conductores diferentes para formar dos uniones y las dos uniones se mantienen a temperaturas diferentes, la difusión de los portadores de carga tiene lugar en las uniones a diferentes velocidades. Por esta razón existe un movimiento neto de portadores de carga.

El comportamiento de la termopotencia en metales ideales es proporcional a la temperatura ( $S \propto T$ ), pero este comportamiento es raramente observado debido a diversos efectos [4]. En los tapetes compuestos de cuerdas de nanotubos se propone  $S$  en términos de un modelo heterogéneo el cual involucra conducción metálica así como la conducción de salto o tunelamiento originado a través de pequeñas barreras eléctricas correspondientes a defectos de varios tipos.

La conducción por tunelamiento se origina de los electrones que atraviesan una barrera de energía por efecto túnel. En el caso de salto es originado en semiconductores sin "dopar" y los que presentan un leve "dopaje" en la muestra, y la conducción proviene por el salto de electrones entre los sitios de impurezas. También puede darse el caso de salto de átomos entre sitios de red los cuales tienen una ocupación fraccionaria [5].

Los nanotubos, los cuales presentan una buena conducción, se encuentran orientados aleatoriamente y separados por barreras eléctricas debido a contactos entre los nanotubos, defectos en los nanotubos, etc. La conducción por tunelamiento es originada a través de las barreras entre las regiones metálicas [4]. El de salto es causado por el embrollo de las cuerdas de los nanotubos, donde la conducción es de tipo semiconductor. Este tipo de conducción se presenta a bajas

temperaturas, en donde además de incrementarse la resistividad la conductividad  $\sigma$  tiende a cero (en el lim  $T \rightarrow 0$ ). La conductividad es dada por [6],

$$\sigma \propto \exp(-T_0/T)^{1/4}. \quad \text{D.1}$$

$T_0$  es obtenida de la relación anterior, debido a que la conductividad puede ser calculada de la siguiente relación  $\sigma = e^2 N(E_F) D$ , donde  $e$  es la carga electrónica,  $N(E_F)$  la densidad de estados en el nivel de Fermi y  $D$  es el coeficiente de difusión [6].

Cuando la muestra presenta este comportamiento la termopotencia consiste de la suma de un término lineal debido a la contribución metálica y un término exponencial ( $T^{1/2}$ ) indicando un tipo de conducción por salto producto de las contribuciones semiconductoras a bajas temperaturas [4].

$$S = bT + qT^{1/2} \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad \text{D2}$$

donde  $bT$  es el término metálico,  $q$  es una constante y  $T_0$  es definido por la Ec. D.1.

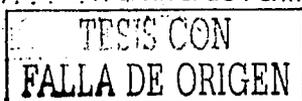
En el caso de materiales "dopados" la variación brusca en la densidad de estados localizados cerca del nivel de Fermi afecta mucho más las medidas de la termopotencia que las barreras eléctricas. Por lo que para estos casos la termopotencia es compuesta por un término de conducción metálica ( $bT$ ) y por las contribuciones propiciadas por efecto de los "picos" en la densidad de estados [4].

En el caso de nanotubos "dopados", se supuso la no linealidad en la termopotencia metálica debido a la variación brusca en la densidad de estados localizados cerca del nivel de Fermi causado por la incorporación de boro y nitrógeno en las redes de grafeno [7]. Estos estados han sido predichos y verificados experimentalmente por microscopía de tunelamiento [7].

La expresión estándar para la termopotencia es dada por [4]:

$$S = (1/eT\sigma) \int \sigma(E)(E - \mu) (df/dE) dE, \quad \text{D.3}$$

donde  $\sigma$  es la conductividad,  $\mu$  es el potencial químico (asumido constante con la temperatura),  $e$  la carga electrónica,  $\sigma(E)$  la conductividad parcial a una energía  $E$ , y  $f$  la función de Fermi. La función de la conductividad parcial se aproxima por una función delta para obtener el efecto de los "picos" en la densidad de estados cerca del nivel de Fermi. Esto da como resultado la siguiente expresión [4]:



$$S = bT + qT_p \exp(T_p/T)/e\sigma T^2 [\exp(T_p/T)+1]^2, \quad D.4$$

$bT$  es el término metálico lineal y el segundo término es debido a la variación brusca en la densidad de estados (DOS del inglés Density of States),  $q$  es una constante, y  $T_p = (E-\mu)/k_B$  donde  $E$  es la energía en la cual ocurre el "pico" y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

### Referencias

1. D.W, Rowe, Ph. D. D.Sc. CRC Handbook of thermoelectrics. CRC Press, Boca Raton, Florida USA (1996).
2. L.C. Jiménez, H. Méndez, B.A. Paez and I.A. Morales, Mediciones de termopotencia en películas delgadas de óxido de indio, *Revista Colombiana de Física* 34 (2002) 434. R. Lalauze, P. Breuil, and C. Pijolat, *Sensors Actuators B* 3 (1991) 175.
3. B.A. Paez, C.E. Jácome, J.M. Flórez y G. Gordillo, Termopotencia en películas delgadas de  $\text{SnO}_2$ , *Revista Colombiana de Física* 30 (1998).
4. A.B. Kaiser, Y.W. Park, G.T. Kim, E.S. Choi, G. Düsberg and S. Roth, Electronic transport in carbon nanotube ropes and mats. *Synthetic Metals* 103 (1999) 2547.
5. H. Böttger and V.V. Bryksin, *Hopping conduction in solid*. VCH publishers, USA (1985).
6. N. Mott, *Conduction in non-crystalline*. Oxford University Press, USA (1987).
7. Y.M. Choi, D.S. Lee, R. Czerw, P.W. Chiu, N. Grobert, M. Terrones, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, J-C. Charlier, P.M. Ajayan, S. Roth, D.L. Carroll, and Y-W. Park, Nonlinear behavior in the thermopower of doped carbon nanotubes due to strong, localized states, *Nanoletters* 3 (2003) 839.