



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“HIERRO COMERCIAL COMO SUSTRATO Y  
CATALIZADOR EN LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE  
CARBONO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERA MECATRÓNICA**

PRESENTA:

**ROCÍO FARÍAS CARRILLO**

DIRECTOR DE TESIS

**DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ**



CIUDAD UNIVERSITARIA 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## *Dedicatoria*

*¡A mi mamá y a mi papá, a mi hermana, a todos mis seres queridos que se adelantaron en el camino y a los que están presentes y me han acompañado!*

# Agradecimientos

Expreso mi total agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México, reconocida como la mejor Universidad de América Latina.

Le doy las gracias a mi hermosa Facultad de Ingeniería.

- Al Dr. Doroteo Mendoza por el apoyo y la asesoría brindada a lo largo de este trabajo, sin los cuales no hubiera sido posible concluir satisfactoriamente este proyecto de investigación, por los conocimientos y las orientaciones brindadas, así como el tiempo dedicado a la realización de esta tesis.
- Al Mtro. Omar Novelo por su apoyo y tiempo en las sesiones de microscopía de barrido y análisis químico. Gracias por el tiempo y el esfuerzo dedicados a este trabajo,
- Al Ing. Carlos Flores por el apoyo en la microscopía de fuerza atómica y de transmisión. Gracias por el tiempo y el esfuerzo dedicados a este trabajo.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme la oportunidad de realizar mi trabajo de tesis.

# *ÍNDICE GENERAL*

<i>RESUMEN</i>	<i>1</i>
----------------	----------

## *CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN GENERAL*

<i>1.1 NANOTECNOLOGÍA</i>	<i>2</i>
---------------------------	----------

## *CAPÍTULO 2: NANOTUBOS DE CARBONO*

<i>2.1 NANOTUBOS DE CARBONO</i>	<i>7</i>
---------------------------------	----------

<i>2.1.1.1 Tipos de Nanotubos de Carbono</i>	<i>9</i>
--	----------

<i>2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO</i>	<i>10</i>
--	-----------

<i>2.2.1 Descarga de arco</i>	<i>11</i>
-------------------------------	-----------

<i>2.2.2 Ablación láser</i>	<i>11</i>
-----------------------------	-----------

<i>2.2.3 CVD (Chemical Vapor Deposition)</i>	<i>11</i>
--	-----------

<i>2.3 IMPORTANCIA DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS</i>	<i>13</i>
---	-----------

<i>2.4 APLICACIONES DE NANOTUBOS DE CARBONO</i>	<i>14</i>
---	-----------

<i>2.5 PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO</i>	<i>15</i>
--	-----------

<i>2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</i>	<i>17</i>
--	-----------

<i>2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	<i>17</i>
---	-----------

<i>2.6.2 Análisis Químico (EDS)</i>	<i>19</i>
-------------------------------------	-----------

<i>2.6.3 Rayos <math>x</math> (RX)</i>	<i>20</i>
--	-----------

<i>2.6.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)</i>	<i>22</i>
--	-----------

<i>2.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</i>	<i>24</i>
---	-----------

## *CAPÍTULO 3: SECCIÓN EXPERIMENTAL*

<i>3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS</i>	<i>27</i>
------------------------------------	-----------

<i>3.1.1 Pulido de sustratos</i>	<i>27</i>
----------------------------------	-----------

3.1.2	<i>Proceso de evaporación para el depósito de la película delgada de Hierro</i>	28
3.1.3	<i>Depósito de la película de nitrato de hierro</i>	28
3.2	<b>PROCESO DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO</b>	29
3.2.1	<i>CVD (Chemical Vapor Deposition)</i>	
3.3	<b>CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EMPLEADO COMO SUSTRATO</b>	30
3.3.1	<i>Estudio del Sustrato sin depósitos</i>	31
3.3.2	<i>Sustrato con película delgada de hierro</i>	35
3.3.3	<i>Sustrato con película delgada de nitrato de hierro</i>	37
	<b>CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	41
4.1	<i>NANOTUBOS DE CARBONO VISTOS CON MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM)</i>	47
4.2	<i>ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO (EDS)</i>	49
4.3	<i>MORFOLOGÍA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO</i>	51
4.4	<i>NANOTUBOS DE CARBONO VISTOS CON MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (TEM)</i>	52
4.5	<i>ESTUDIO DE RAYOS X REALIZADO A LOS NANOTUBOS DE CARBONO</i>	55
	<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES</b>	58
	<b>REFERENCIAS</b>	60

The page features a decorative graphic on the right side consisting of three blue circles of varying sizes, each with a lighter blue inner ring. Two thin blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the text area.

## RESUMEN

Los avances en la investigación y desarrollo sobre las aplicaciones de nanotubos de carbono en diferentes áreas de la industria, ha revelado su gran potencial y la necesidad de producirlos con características muy específicas, lo cual ha motivado el interés por desarrollar técnicas para su producción masiva, simple y económica. En este trabajo se exploran tres alternativas como catalizadores para la síntesis de nanotubos de carbono: hierro comercial (material de uso común en la herrería doméstica), película delgada de hierro obtenida por evaporación térmica y finalmente una película delgada de nitrato de hierro (como fuente de hierro); en los dos últimos casos depositadas sobre el hierro comercial. El proceso de síntesis de los nanotubos de carbono (NTCs) es mediante la técnica CVD (descomposición térmica de vapores químicos), empleando disulfuro de carbono como fuente del carbono. Se realizaron análisis por microscopía de barrido (SEM), microscopía de transmisión (TEM), análisis químico (EDS) y rayos X. Los resultados obtenidos indican que los sustratos de hierro comercial son una alternativa viable para la producción de nanotubos de carbono.

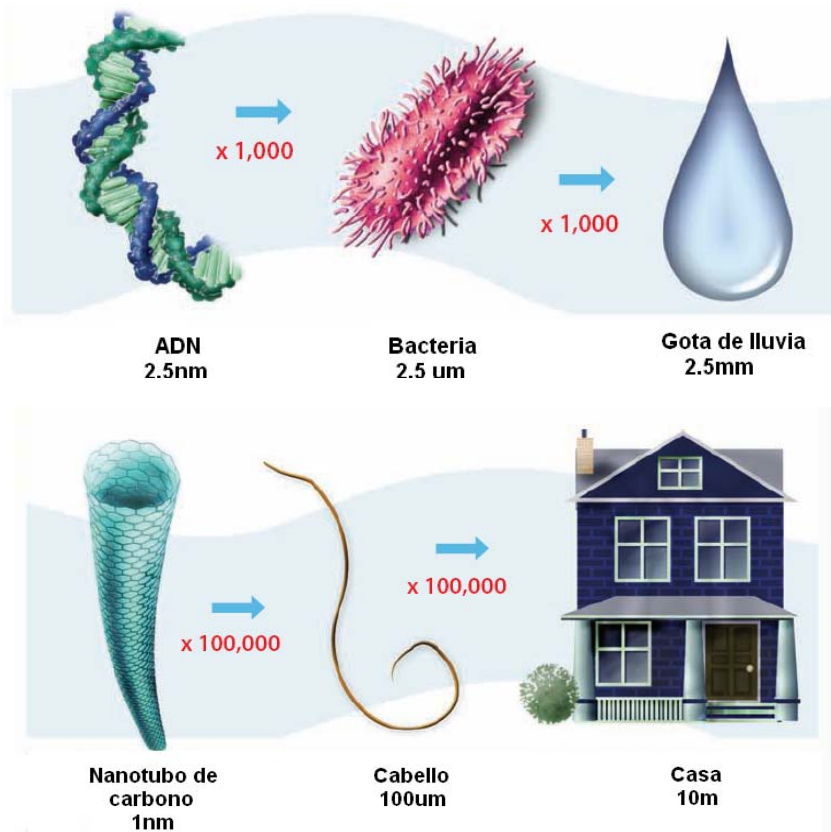
---

# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

## 1.1 NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología, como parte de una creciente ola de nuevas investigaciones en el desarrollo tecnológico a escalas nanométricas, tiene como objetivo, controlar el comportamiento y la estructura de la materia a nivel atómico y molecular, para crear e implementar, estructuras, dispositivos y sistemas que tienen nuevas propiedades, en campos como la electrónica, medicina y los nanomateriales.

La nanotecnología es el conjunto de técnicas desarrolladas para la manipulación de objetos a escala nanométrica, que equivale a la millonésima parte de un milímetro o la billonésima parte de un metro ( $1 \times 10^{-9}$ ), siendo éste el tamaño típico de los átomos y moléculas, es decir, decenas de miles de veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano, un solo cabello humano es de aproximadamente 80,000 nm de ancho, las células sanguíneas son de aproximadamente 7,000 nm de ancho, una molécula de ADN de 2 a 2.5 nm y una molécula de agua casi 0.3 nm, figura 1, por lo que esto se emplea para la creación de maquinarias de tamaño molecular, que usualmente se miden en nanómetros [1].





---

Figura 1. Comparativa del tamaño de los nanotubos de carbono [2].

Se trata de una tecnología en relación con los procesos que son relevantes para la física, la química y la biología que tienen lugar en una escala de longitud de uno dividido por 100 millones de un metro [2].

Tal vez un poco más esclarecedor, es el decir que la nanotecnología es el arte de la producción de dispositivos y máquinas en la escala molecular [3,4].

Sin embargo, la definición científica de una persona no especializada, es que la nanotecnología es una tecnología aplicada en la zona gris entre la mecánica clásica y la mecánica cuántica [5].

Aunque la palabra nanotecnología es usada recientemente, desde la antigüedad se reporta la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas; además, tales estructuras han existido en la Tierra desde el origen de la vida.

No se ha establecido el momento en que los humanos comenzaron a aprovechar las ventajas de los materiales de dimensiones nanométricas, pero se sabe que en el siglo IV (a. C.) los vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían metales nanométricos.

En el Museo Británico de Londres hay un utensilio de ese período, llamado *la copa de Licurgo* [6], hecha de vidrio de sosa y cal que contiene nanopartículas de oro y plata. El color de la copa varía de verde a rojo intenso cuando se le introduce una fuente luminosa en el interior.

La fotografía es una tecnología antigua, cuyo desarrollo principal se produjo en los siglos XVIII y XIX, que depende de la producción de nanopartículas de plata sensibles a la luz.

En 1857, Michael Faraday publicó un artículo en la revista *Philosophical Transactions of the Royal Society*, en el que trató de explicar cómo las nanopartículas metálicas influyen sobre el color de los vitrales de las iglesias.

En 1960 Richard Feynman presentó una conferencia visionaria titulada "There is plenty of room at the bottom" en una reunión de la Sociedad Americana de Física, en la que especuló sobre las posibilidades y potencialidades de los materiales nanométricos y donde se proponía la manipulación directa de átomos individuales como una forma más poderosa de química sintética.

En los años 60, también se desarrollaron fluidos magnéticos denominados *ferrofluidos*, que consisten en nanopartículas magnéticas dispersadas en líquidos.

---

Varios grupos de los laboratorios Bell e IBM fabricaron el primer pozo cuántico bidimensional a principios de los años 70. Mediante una técnica de crecimiento epitaxial de una fina película lograron una capa semiconductor construida átomo a átomo. Este hecho dio inicio al desarrollo de los puntos cuánticos (*quantum dots*) de dimensión cero, que hoy en día constituyen una de las nanotecnologías con aplicación comercial más avanzadas.

No fue hasta la década de 1980, que con la aparición de los métodos apropiados para la fabricación de nanoestructuras, se incrementó la actividad de investigación y se tuvo un apreciable número de resultados.

En 1985 se sintetizó el fullereno ( $C_{60}$ ). Dentro de esta década, G. K. Binnig y H. Rohrer, en el laboratorio de investigación de IBM en Zurich, desarrollaron la microscopía de barrido por efecto túnel, por lo que recibieron el premio Nobel en 1986. La invención de la microscopía de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) y de la microscopía de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*), fueron herramientas importantes para visualizar, caracterizar y manipular nanoestructuras [6].

En los 90's, Iijima obtuvo nanotubos de carbono de múltiples paredes.

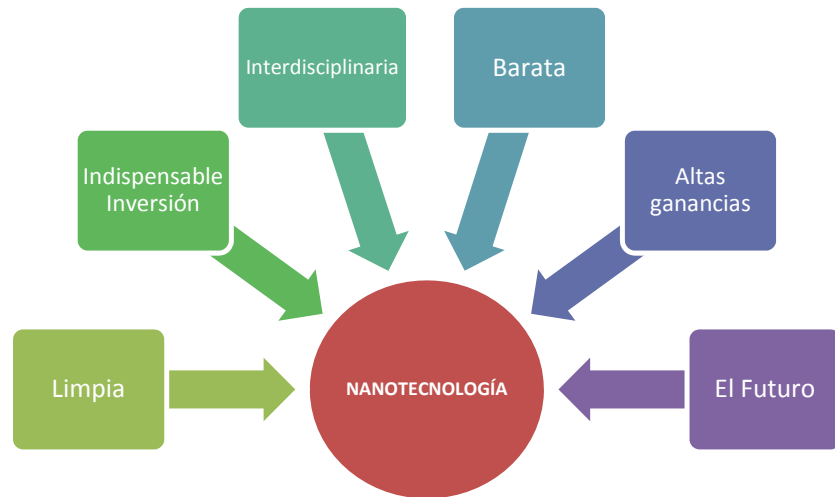
### **¿Por qué es importante la Nanotecnología?**

Las naciones más poderosas y desarrolladas del mundo, han invertido millones de dólares en programas y centros de desarrollo de nanotecnología. Esta tecnología requiere una relativamente pequeña inversión y el proceso para llevar los resultados de la investigación a la comercialización es relativamente corto.

El conocimiento científico y tecnológicamente avanzado del mundo considera que la nanotecnología es el futuro, más aún, los científicos que la desarrollan predicen que cambiará nuestro mundo en los próximos 100 años más que cualquier otro avance que hayamos visto en la última mitad del milenio. Países tan grandes como Estados Unidos y tan pequeños como Israel piensan que la nanotecnología es el futuro y que invertir en ella es indispensable.

La nanotecnología es importante porque es relativamente barata, segura, limpia y las ganancias son relativamente altas, figura 2.

La nanotecnología tocará cada aspecto de nuestras vidas, por simplicidad se divide en tres grandes actividades: la ciencia de los nanomateriales, nanoelectrónicos y nanomedicina, sobra decir que se complementan entre sí, pues es interdisciplinaria por definición [5].



**Figura 2. Características de la Nanotecnología.**

Muchas propiedades de los sólidos dependen de la escala dimensional en que se midan. Las propiedades de los materiales a nanoescala pueden ser diferentes por dos razones principales.

En primer lugar, los nanomateriales tienen, relativamente, una mayor superficie que masa en comparación con el material producido en una forma más amplia. Esto puede hacer materiales químicamente más reactivos (en algunos casos materiales que son inertes en tamaño mayor se vuelven reactivos cuando se elaboran a nanoescala), y afectan su fuerza o propiedades eléctricas.

En segundo lugar, por debajo de 50 nm, las leyes de la física clásica dan paso a los efectos cuánticos, los que provocan comportamientos ópticos, eléctricos y magnéticos diferentes de los que se dan en el mismo material a una escala mayor.

Estos efectos pueden dar materiales muy útiles con excepcionales propiedades físicas tales como conducción o resistencia eléctrica, así como una alta capacidad de almacenamiento o la transferencia de calor, y pueden incluso modificar propiedades biológicas, un ejemplo es la plata que puede convertirse en bactericida a nanoescala.

---

Estas propiedades, sin embargo, pueden ser muy difíciles de controlar. Por ejemplo, si nanopartículas entran en contacto, pueden fusionarse, perdiendo tanto su forma y las propiedades especiales tales como el magnetismo, que los científicos esperan aprovechar para una nueva generación de dispositivos microelectrónicos y sensores.

### **Aplicaciones de la nanotecnología**

La forma de tratar el cáncer con radioterapia y la quimioterapia es una forma muy primitiva de la nanotecnología aplicada en la medicina, otro ejemplo, son los productos agrícolas genéticamente manipulados.

Las posibles aplicaciones son infinitamente variadas, abarca todo, desde raquetas de tenis, medicamentos, hasta nuevos sistemas de energía, figura 3.



**Figura 3. Aplicaciones de la nanotecnología [2].**

---

## CAPÍTULO 2: NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs)

### 2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono son un nuevo grupo de moléculas constituidas en su totalidad por átomos de carbono que han despertado un gran interés en la comunidad científica de la Ciencia de los Materiales, ya que poseen características físicas únicas que los convierte en un campo de estudio interesante por ser considerados sistemas casi unidimensionales que tienen características de un semiconductor o de un metal dependiendo de su estructura.

En 1985, mientras se investigaba el mecanismo de la formación de moléculas de cadenas de carbono en el espacio exterior [7], mediante un láser de alta potencia, proceso creado para construir cúmulos de átomos desarrollado por Smalley, se obtuvieron esferas con dimensiones nanométricas, de estructura muy estable. A estas pequeñas formas de carbono se les llamó buckiesferas, en honor a R. Buckminster Fuller, diseñador del domo geodésico que posee la misma forma que la molécula (Figura 4). Posteriormente, a estas estructuras se les dio el nombre de fullerenos y recibieron una gran atención por parte de la comunidad científica debido a que estaban dotadas de propiedades físicas excepcionales.

Estas moléculas se asocian entre sí en un sólido para formar una red cristalina con una estructura cúbica centrada en las caras, en la red, cada molécula de  $C_{60}$  está separada de su vecina más cercana por 1 nm (la distancia entre sus centros es de 1 nm) y se mantienen unidas por débiles fuerzas de Van der Waals [2].

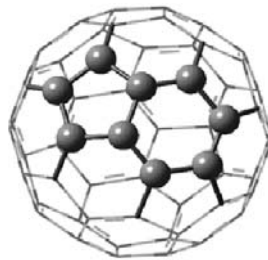


Figura 4. Representación de una buckiesfera o fullereno [7].

En 1991 Iijima del laboratorio de investigación de la corporación NEC en Tsukuba, Japón, observó usando el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) [8], la existencia de estructuras tubulares, las cuales se habían formado en el extremo de un electrodo de grafito. Tales estructuras tenían unos nanómetros de diámetro, varios micrómetros de largo y estaban hechos de carbono puro, en sus polos tenían lo que parecía ser la mitad de una buckiesfera, Iijima les denominó nanotubos de carbono (NTCs) [9]. Los cuales

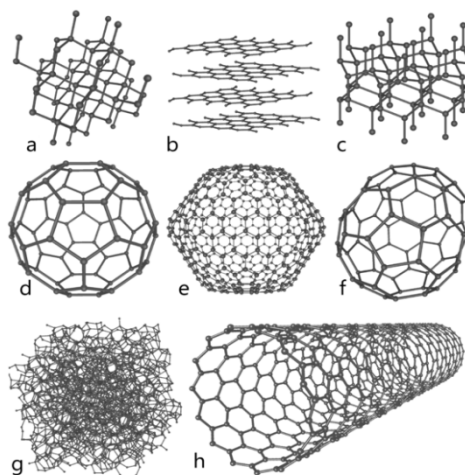
---

---

eran de pared múltiple, que consistían en varios tubos acomodados entre ellos en forma concéntrica.

En 1993 se descubrieron los primeros NTCs de pared simple, la forma más sencilla de NTC, que consiste en un solo tubo, sin más capas que la del tubo mismo [7].

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos, figura 5. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera en la que se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna.



**Figura 5. El carbono presenta las siguientes formas alotrópicas a) diamante, b) grafito, c) diamante hexagonal, d) fullereno C60, e) fullereno C540, f) fullereno C70, g) carbono amorfo y h) un nanotubo de carbono [7].**

Los nanotubos de carbono son estructuras singulares con propiedades electrónicas y mecánicas sorprendentes. Este hecho proviene de la estrecha relación que guarda con el grafito así como de sus aspectos unidimensionales. Pueden ser considerados conceptualmente como un prototipo de alambre cuántico unidimensional (1D) [10],[11].

Un nanotubo de carbono (NTC) ideal puede ser considerado como una red hexagonal de átomos de carbono que se ha enrollado hasta formar un cilindro hueco como se observa en la figura 6.

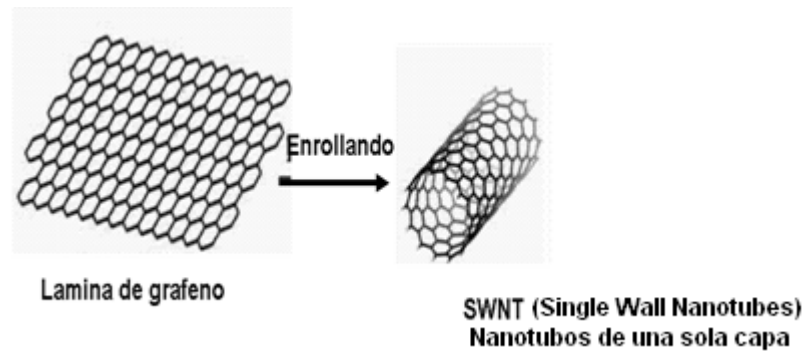


Figura 6. Un NTC puede ser visto como una lámina de grafito enrollada sobre si misma de manera que forme un cilindro hueco [11].

### 2.1.1 Tipos de Nanotubos de Carbono

Se denominan nanotubos a estructuras tubulares con diámetros exteriores que varían de 0.4 a 30 nm [7]. Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro pero, generalmente, el término se aplica a los nanotubos de carbono.

Existen dos tipos de nanotubos de carbono: los de una sola capa (un sólo tubo, SWNT por sus siglas en inglés *Single Wall Nanotubes*) y los de capa múltiple o múltiples paredes (varios tubos metidos uno dentro de otro, MWNT del inglés *Multi Wall Nanotubes*).

Los primeros nanotubos observados (por lijima) fueron nanotubos de múltiples paredes, constituidos por dos o más cilindros de grafito arreglados concéntricamente y pueden llegar a tener entre 2 y 50 capas con diámetros internos entre 2 y 10 nm y diámetros externos entre 15 y 30 nm y una longitud de hasta 1  $\mu\text{m}$ . El espaciamiento entre las capas de los MWNT puede extenderse de 0.34 a 0.39 nm, disminuyendo con el aumento del diámetro del tubo [12].

En 1993, se divulgó en dos artículos de la revista *Nature* la síntesis de nanotubos de carbono de una sola pared (SWNT), por dos grupos independientes: uno por lijima y su grupo, en el laboratorio de *NEC Corporation*, el otro de Bethune y colaboradores en el laboratorio de IBM, California [8],[9].

Los SWNT son cilindros hechos cada uno de una sola hoja de grafito con rango de diámetro de 0.4 a 10 nm, aunque la mayoría de los SWNT observados tienen diámetros menores a 2 nm, su longitud es usualmente del orden de micrómetros [13], aunque actualmente se han conseguido haces de 10 - 20 cm de longitud y 0.3 - 0.5 mm de diámetro (Zhu, 2002) en la figura 7 se pueden observar ambos tipos de nanotubos.

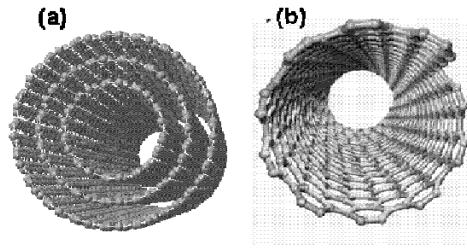


Figura 7. Tipos de nanotubos de carbono (a) vista de un nanotubo de múltiples paredes (MWNT) donde se aprecian las capas concéntricas que lo forman. (b) Nanotubo de carbono de una sola pared (SWNT) se observa la capa única que forma el tubo [14].

La estructura de ambos tipos de nanotubos de carbono, SWNT y MWNT consta de enlaces puros de carbono unidos entre sí por un enlace covalente híbrido  $sp^2$  (Iijima, 1991) y se caracterizan por tener propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas, térmicas, y electrónicas inusuales [15].

## *2.2 MÉTODOS PARA LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO*

Para la obtención de los nanotubos de carbono, se han desarrollado diferentes técnicas a lo largo de la investigación, que se han ido perfeccionando y adaptando a las necesidades y requerimientos para su aplicación comercial. Algunas aplicaciones requieren gran cantidad de este material, en otros casos la alta pureza es la propiedad más importante, o para algunas aplicaciones el crecimiento con una morfología especial o en sustratos específicos siguiendo patrones particulares son las características más importantes.

Los nanotubos de carbono de paredes múltiples fueron descubiertos primero en el hollín del método de descarga de arco por lijima. Este método se había utilizado mucho antes en la producción de las fibras y de los fullerenos de carbono. Llevó 2 años a lijima y a Ichihashi, a Bethune y otros, sintetizar SWNTs por medio de los catalizadores metálicos en el método de descarga de arco en 1993. Un progreso significativo fue alcanzado por la síntesis de ablación láser de paquetes de nanotubos de carbono de una sola pared alineados con una distribución de diámetros pequeños por Smalley y colaboradores.

Los métodos de ablación láser y descarga de arco para el crecimiento de nanotubos se han seguido activamente en los últimos años. Ambos métodos involucran la condensación de átomos de carbono generados de la evaporación de fuentes sólidas de carbono. La temperatura involucrada en estos métodos es cercana a la temperatura a la que se funde el grafito, 3000-4000°C [8].



---

---

### 2.2.1 Descarga de arco

La técnica de descarga de arco para la síntesis de nanotubos de carbono, es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor intensos; es formada entre dos electrodos opuestos mantenidos a una corta distancia dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión [8]. Un voltaje DC es aplicado a través de los dos electrodos de grafito y una corriente intensa fluye, removiendo átomos de carbono del ánodo, en este proceso en el cual se evaporan los átomos de carbono forman un plasma alrededor de los electrodos. Una vez que el arco está en funcionamiento, un depósito de carbono se forma en el electrodo negativo (cátodo), donde la temperatura es máxima (2300 - 3000 °C); este depósito contiene nanotubos así como nanopartículas de carbono [16].

Esta técnica se ha convertido en un método excelente para producir alta calidad en ambos tipos de nanotubos: SWNT y MWNT. Los paquetes de nanotubos son alineados burdamente en la dirección del flujo de la corriente eléctrica [17].

### 2.2.2 Ablación láser

Por otra parte, una ruta eficiente para la síntesis de paquetes de SWNTs con un diámetro estrecho emplea la vaporización láser de un blanco de grafito, es una técnica de corta duración y altas temperaturas. Para generar SWNTs usando la técnica de láser es necesario agregar partículas de metal como catalizador al blanco de grafito. Smalley y colaboradores emplearon este método para el crecimiento de SWNTs de alta calidad, ellos utilizaron pulsos intensos de láser para evaporar un blanco de carbono que contenía un porcentaje atómico de 0.5 de níquel y cobalto. El blanco fue colocado en un tubo horizontal calentado a 1200°C [9], mientras un flujo de gas inerte cruza a través de éste [17]. El material así producido contienen una mezcla de nanotubos y nanopartículas. En cuanto a los MWNTs son similares a aquellos MWNTs producidos por descarga de arco [18]. Recientemente se reportó que esta técnica de síntesis logra una alta producción al transformar del 70 al 90% de grafito en NTC [17].

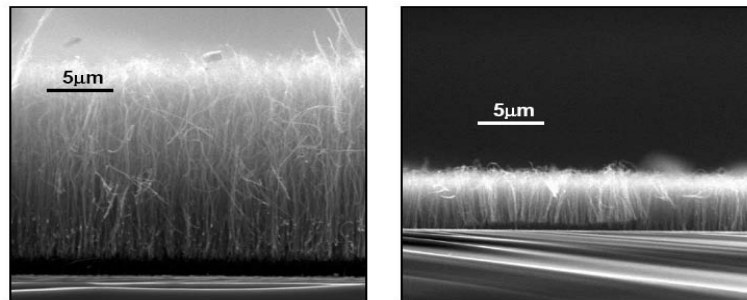
### 2.2.3 CVD (*Chemical Vapor Deposition*)

El método empleado para la síntesis de nanotubos de carbono en este trabajo, es el conocido como técnica de descomposición térmica de vapores (CVD) [8]. Se utiliza porque gracias a su versatilidad permite experimentar con una gran variedad de precursores de carbono y catalizadores. Otra ventaja del CVD es que pueden hacerse crecer nanotubos utilizando cualquier sustrato con el catalizador deseado, de hecho pueden hacerse crecer nanotubos de carbono que sigan un patrón predeterminado por la forma en la que el catalizador se

---

---

haya depositado, por ejemplo los arreglos hexagonales [19] y triangulares [20] que se han logrado fabricar, (figura 8) es decir, éste determina la localización y diámetro de los nanotubos formados [15].



**Figura 8. Micrografías SEM de nanotubos de carbono preparados con un flujo de Ar de 200 ml/min y de H<sub>2</sub> 100 ml/min, con temperatura de descomposición a) 1000 °C, y b) 900 °C [21].**

El proceso del crecimiento implica calentar un material catalizador a altas temperaturas en un horno horizontal con un tubo de cuarzo y hacer fluir un gas de hidrocarburo a través del reactor tubular por un período del tiempo. Los materiales crecidos sobre el catalizador se recogen al enfriar el sistema a la temperatura ambiente [8]. Los parámetros claves en el crecimiento de nanotubos por CVD son: (1) la existencia de hidrocarburos, (2) la presencia de un catalizador metálico, que sirva como semilla de crecimiento del nanotubo y (3) la temperatura de crecimiento.

En una primera etapa se preparan los catalizadores y en una segunda etapa se crecen los nanotubos. En la segunda etapa (el catalizador ha de estar ya en todo momento en atmósfera controlada libre de aire), se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de los nanotubos. Las temperaturas utilizadas para la síntesis de nanotubos por CVD se hallan generalmente comprendidas entre 650 y 900 °C. Suele emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas.

Este método de síntesis será ampliamente descrito más adelante.

La técnica de CVD es el más sencillo de los tres métodos, para su aplicación a escala industrial. Podría emplearse para fabricar nanotubos largos, necesarios en las fibras empleadas para materiales compuestos.

---

---

### 2.3 IMPORTANCIA DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS

Un elemento importante en este trabajo y en la formación de los nanotubos de carbono, es la presencia de un catalizador, el hierro, figura 9, proveniente tanto de la superficie pulida del sustrato, de una película delgada de hierro depositada por evaporación y de la descomposición de una película delgada de nitrato de hierro  $\text{FeNO}_3$ . Con los cuales se podrá comparar si la presencia de un catalizador o el otro, o la ausencia de éste, interviene en el desarrollo de los nanotubos.



Figura 9: Variantes de catalizador empleados en este trabajo para la síntesis de los NTCs.

Es conocido que los NTCs crecen en torno a núcleos metálicos de Fe, Co y Ni mediante la técnica de CVD [22],[23]. Nanopartículas de estos metales sirven de catalizador en la descomposición de moléculas hidrocarbonadas y catalizan el crecimiento de NTCs.

La reacción de crecimiento ocurre como consecuencia de la descomposición térmica del precursor, en forma simultánea la estructura carbonada es fraccionada y los átomos de carbono reaccionan en torno a las partículas metálicas, combinándose para formar una red de enlaces carbono-carbono la cual cubre la partícula y luego se levanta para formar una estructura cilíndrica.

El precursor orgánico (disulfuro de carbono en este trabajo) se descompone en la superficie frontal de la partícula metálica, produciendo hidrógeno y carbono, los cuales se difunden en el metal. El carbono disuelto se difunde a través de la partícula metálica o sobre la superficie de la misma, para ser depositado sobre la cara rezagada, formando el filamento.

La importancia del papel que juegan las partículas catalíticas en el crecimiento y tamaño de las fibras de carbono, se ha confirmado también para el caso de los nanotubos [24], ya que dichas partículas están directamente relacionadas con el diámetro de los nanotubos [25], se demostró experimentalmente que se puede controlar el diámetro de los nanotubos, controlando a su vez el tamaño de las partículas precursoras, destacando la importancia de éstas últimas en la determinación del diámetro del tubo [26].

---

---

## 2.4 APLICACIONES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Las potenciales aplicaciones de los nanotubos de carbono se basan en sus propiedades. Son materiales únicos con propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas y químicas excepcionales, estas extraordinarias propiedades permiten concebir aplicaciones potenciales muy variadas y los hacen aptos para mejorar numerosos productos ya existentes.

Muchas son las aplicaciones que pueden obtener importantes beneficios al usar nanotubos de carbono para su fabricación. Los materiales compuestos reforzados con nanotubos, las pantallas planas que utilizan los nanotubos como emisores de campo, los sensores biológicos y químicos para detectar sustancias contaminantes, la administración de fármacos o las celdas de combustible son sólo algunas de ellas. En general, sectores como electrónica, materiales, sensores, biotecnología, química, energía, mecánica, instrumentación científica podrían verse favorecidos por la introducción de nanotubos de carbono en muchos de sus productos.

En base a sus propiedades mecánicas, se están preparando composites tanto poliméricos como cerámicos para aplicaciones tales como piezas para automóviles ligeros o vehículos espaciales y para materiales de construcción capaces de soportar altas tensiones o vibraciones. También su habilidad para colapsar bajo presión se está estudiando para su posible aplicación para materiales antigolpes [27].

Otras aplicaciones de materiales compuestos de nanotubos de carbono, es su incorporación en matrices poliméricas para el mejoramiento de las propiedades eléctricas, para dispositivos fotovoltaicos, se han construido diodos emisores orgánicos, (LEDs) con densidades de corriente más bajas y mejor estabilidad térmica que los dispositivos basados en el polímero solo y células fotovoltaicas con eficiencia cuántica relativamente alta (Ago, 1999) [27].

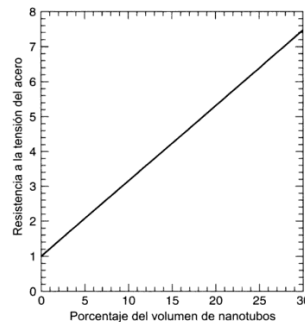
### *REFORZAMIENTO DEL ACERO*

La posibilidad de que las paredes de los nanotubos resbalen unas respecto a otras en los MWNT, o que en SWNT se deslicen en un bulto de tubos, podría significar que la resistencia real que se alcance sea menor que la esperada. Las superficies atómicamente lisas puede que no presenten fuertes interacciones de interfase con los materiales a ser reforzados. Por otra parte, los nanotubos de carbono pueden formar fuertes enlaces con el hierro, que el principal componente del acero, lo que representa la posibilidad de que los nanotubos de puedan utilizar para aumentar la resistencia a la tensión del acero. La figura 12 muestra los resultados de un cálculo sobre la resistencia a la tensión del acero ante la fracción en volumen de SWNT con diámetros de 10 nm y con una longitud de 100  $\mu\text{m}$ , mediante una fórmula llamada ecuación de Kelly-Tyson. El cálculo consideró que la resistencia a la tensión del acero se

---

---

incrementaría en 7 veces si el acero contuviera un 30% en peso de nanotubos orientados en el mismo. Esta aplicación inevitablemente necesitará una producción masiva y económica de nanotubos.



**Figura 12.** La resistencia a la tensión del acero frente a la fracción de volumen de los nanotubos de carbono calculada por la fórmula de Kelly-Tyson. Los nanotubos son de 100um de largo y de 10 nm de diámetro [6].

## *2.5 PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO*

Los NTCs despertaron gran interés en la comunidad de investigación debido a su estructura electrónica exótica y al descubrirse otras características intrigantes, tales como sus propiedades de transporte electrónico, sus espectros únicos Raman y sus extraordinarias propiedades mecánicas, el interés creció en el uso potencial en la electrónica en tamaños nanométricos y en una variedad de otras aplicaciones [17].

Entre las propiedades que se les han caracterizado, se encuentran el que son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de composites de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad.

Electrónicamente son buenos conductores y tienen una alta capacidad de emisión de electrones cuya utilización está en la fabricación de fuentes de electrones para microscopios electrónicos, pueden conducir la electricidad mejor que el cobre, transmiten calor mejor que el diamante y se encuentran entre los materiales más fuertes que se conocen [26].

En la Tabla I [7] se resumen las propiedades de los NTC y se comparan con las de otros materiales.

**TABLA I**  
**PROPIEDADES GENERALES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO\***

Propiedades	NTC	Comparación
Diámetro	0,4-5nm	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50nm de ancho.
Densidad	1,33-1,40g·cm <sup>-3</sup>	El aluminio tiene una densidad de 2,7g·cm <sup>-3</sup> .
Fuerza de tensión	45·10 <sup>12</sup> Pa	Las aleaciones de acero de alta resistencia se quiebran cuando se les aplica una fuerza de ~2·10 <sup>12</sup> Pa.
Resistencia	Pueden ser doblados en ángulos grandes y volver a su estado normal sin sufrir daño.	Los metales y las fibras de carbono se fracturan cuando se someten a esfuerzos similares.
Conductividad eléctrica	Se estima en 1·10 <sup>12</sup> A·cm <sup>-2</sup> .	Los cables de Cu se funden a ~1·10 <sup>12</sup> A·cm <sup>-2</sup> .
Campo de emisión	Pueden activar fósforos de 1-3V si los electrodos están alejados en 1um.	Las puntas de Mo requieren campos de 50-100V·m <sup>-1</sup> y tienen tiempos de vida muy limitados.
Transmisión de calor	Se predice ser tan alto como 6000W·m <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> , a temperatura ambiente.	El diamante puro permite 3320W·m <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> .
Estabilidad a la temperatura.	Estable a >2800°C en vacío y a >750°C en aire.	Los cables en microchips se derriten entre 600 y 1,000°C.
Costos	1g NTC cuesta 0,15USD <sup>1</sup>	1g Au cuesta 10 USD

\* Adaptado de (Collins y Avouris, 2000)

<sup>1</sup> [www.electronics.ca/presscenter/articles/743/1/](http://www.electronics.ca/presscenter/articles/743/1/) (Rev. 04/03/2008).

---

---

## 2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existe una gran cantidad de técnicas de caracterización, la utilización de una u otra depende de las propiedades que de los depósitos se espera que posean. Éstas las podemos dividir en general en técnicas, químicas, nucleares, físicas y espectroscópicas. Éstas últimas son en las que se basaron nuestros estudios.

### 2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la década de los setenta surge una serie de técnicas relacionadas con la microscopía electrónica, entre ellas, el microscopio electrónico de barrido, el cual es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos.

Entre sus ventajas se encuentra, la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y que nos permiten obtener mayor información sobre, la orientación cristalina y la composición química del material en observación.

En un microscopio electrónico de barrido se puede observar la superficie de toda clase de muestras cristalinas y amorfas.

El microscopio electrónico de barrido fue construido por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1938 y se distribuyó comercialmente en 1965 por la compañía británica *Cambridge Instruments*, con este microscopio se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra, da una impresión más real de la tridimensionalidad y es muy útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra.

El funcionamiento de este microscopio está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella.

La superficie en estudio se bombardea con electrones, los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV). Existe una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo, después del barrido repetido de la muestra, la imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. La imagen en la pantalla de televisión del microscopio electrónico de barrido, es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

Un esquema típico del microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM), se muestra en la figura 13.



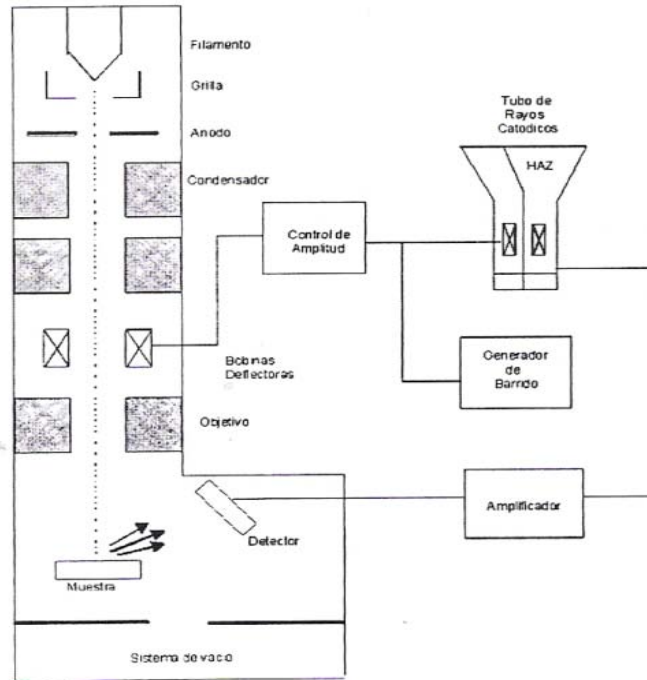


Figura 13. Esquema del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido [27].

Cuando el haz de electrones (con un diámetro  $D < 1 \text{ nm}$ ) impacta la muestra, se generan varios tipos de señales, figura 14, que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego amplificadas [27], [28].

Para estudiar la superficie de la muestra, se utilizan electrones secundarios para formar su imagen.

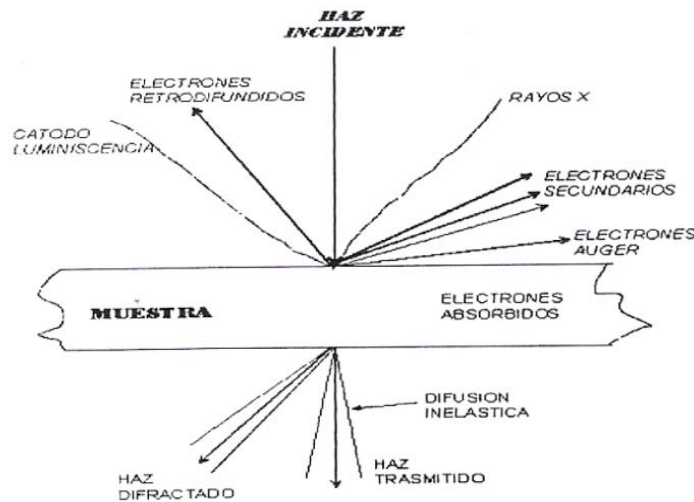


Figura 14. Señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía [27].

Si con alguna de estas señales amplificadas (electrones retrodifundidos, electrones secundarios) se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida, para los puntos de la muestra que son barridos por el haz de



---

---

electrones. Cada una de las imágenes correspondientes a las diferentes señales lleva algún tipo de información sobre la superficie y la estructura de la muestra analizada. En el modo de operación más utilizado, denominado “emisivo”, la señal que se detecta corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra. La imagen en el tubo de rayos catódicos resalta en este caso los puntos de la muestra caracterizados por una alta emisión secundaria, es decir:

Puntos Brillantes = Alta Emisión de Electrones

Las variaciones de intensidad sobre la pantalla sugieren al observador sensaciones de relieve (elevaciones y depresiones) que corresponden a la topografía de la superficie analizada.

### *2.6.2 Análisis Químico (EDS)*

Analizar químicamente un material desconocido es un problema frecuente encontrado tanto en la investigación como en la industria. La identificación de precipitados en una aleación metálica, de las inclusiones en una fibra sintética, el desarrollo de nuevas aleaciones, el estudio de las transformaciones de fase en sistemas metálicos o cerámicos, son algunas de las aplicaciones del microanálisis, técnica capaz de hacer una correlación a escala fina entre el análisis químico y la microestructura de la muestra, dentro de una región menor de una micra de diámetro [28].

Un análisis químico a partir de la emisión de rayos X de una muestra que es bombardeada con electrones mediante el desparrame del haz electrónico dentro de la muestra debe principalmente a la colisión múltiple que sufren los electrones con los átomos de la muestra mientras pierden su energía. En algunos casos la colisión resulta en la emisión de un electrón de los átomos de la muestra. Cuando un electrón de una capa interna del átomo es sacado por un electrón de alta energía del haz, el átomo puede regresar a su estado base, a algún otro estado de baja energía, por dos caminos: un electrón de las capas superiores puede ocupar el hueco en la capa interna emitiendo un fotón, o emitiendo otro electrón de una capa superior. La emisión de fotones produce un espectro característico de rayos X.

Las técnicas de microanálisis desarrolladas en los últimos años permite la determinación de casi toda clase de muestras en zonas de  $1\mu\text{m}^3$ , analizando directamente la energía de rayos X característicos emitidos como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía.

### *2.6.3 Rayos X (Rx)*

---

---

## Difracción de Rayos–X [29]

La difracción de Rayos–X tiene una importante aplicación en el campo de los materiales sólidos, debido a que es posible identificar a los componentes del material así como la forma cristalográfica del sólido. De esta manera una gran cantidad de materiales, metálicos o cerámicos pueden ser caracterizados mediante esta técnica, ya que cada compuesto tiene una estructura cristalográfica propia, la cual produce un patrón de difracción propio, y mediante el cual puede ser fácilmente identificado por esta técnica.

### Difracción y Ley de Bragg

La difracción ocurre cuando la radiación interactúa con una estructura regular cuya repetición en distancias es casi la misma que la longitud de onda de la radiación incidente. Esto significa que los Rayos–X pueden ser difractados por materiales sólidos cristalinos, tienen estructuras atómicas que se repiten regularmente, con una separación atómica del orden de 1Å.

Cuando ciertas condiciones geométricas son satisfechas, el haz de Rayos–X difractado por un sólido cristalino puede presentar interferencia constructiva y, como consecuencia se observarán, picos máximos en los difractogramas. En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de Rayos–X e identificó los siguientes factores:

1. La distancia similar entre planos en un material cristalino es la distancia interplanar ( $d$ ), medida en Angstroms (Å).
2. El ángulo de difracción  $\theta$  es medido en grados. Por razones prácticas del difractómetro, el ángulo  $\theta$  se repite en dos ocasiones; por lo que el ángulo que se mide es en realidad  $2\theta$ .
3. La longitud de onda de la radiación–X incidente, representada por  $\lambda$ . En el caso de un blanco de cobre es igual a 1.54 Å.

### El Difractómetro de Rayos–X

El difractómetro de Rayos–X es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre la difracción en las diversas muestras de materiales analizadas. En la Fig. 15 se esquematiza un difractómetro de Rayos X y se indican sus partes principales.

En la Fig.16, una muestra **M**, en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje **O**. En el punto **E** (emisor) se genera un haz monocromático de Rayos–X y las intensidades de los haces difractados se registran con un detector **D**. La muestra, la fuente de Rayos–X y el detector se encuentran en un mismo plano.

Las posiciones del detector con respecto a la muestra pueden girar en torno al eje **O**, y la posición del detector, en función del ángulo  $2\theta$ , se determinan mediante un instrumento llamado goniómetro. La muestra y el detector están

---

---

acoplados mecánicamente de modo que una rotación  $\theta$  de la muestra provoca un giro de  $2\theta$  del detector, Fig. 16. A lo largo del trayecto del haz se incorporan rejillas para delimitarlo y enfocararlo.

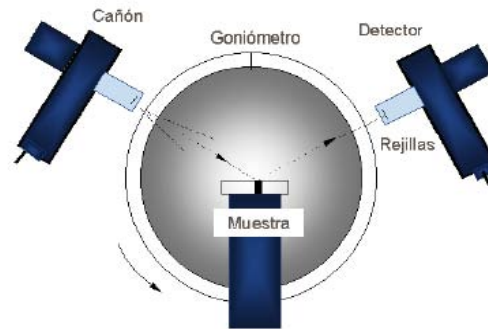


Figura 15. Difractor de Rayos-X [29].

El detector, el cual se mueve a una velocidad angular constante, registra la intensidad del haz difractado en función del ángulo  $2\theta$ , denominado como ángulo de difracción.

Como resultado de la medición se obtiene un difractograma el cual muestra los picos de alta intensidad que aparecen cuando un conjunto de planos cristalográficos cumple con la condición de difracción de Bragg.

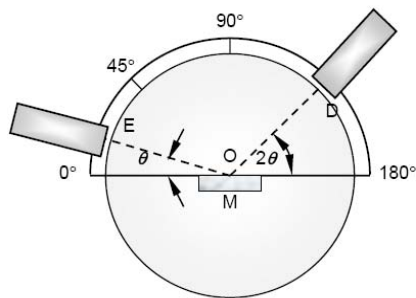


Figura 16. Esquema de un difractor de Rayos-X. E: Fuente de Rayos-X, M: Muestra, D: Detector, O: Eje de giro de la muestra y del detector [29].

La información obtenida es procesada y, con la ayuda de un banco de datos que contiene la información de las estructuras cristalográficas de una gran gama de materiales, se revisa y compara para identificar al material estudiado. En la actualidad en el JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standards*), que es la base de datos utilizada, hay registradas más de 65,000 patrones de difracción de compuestos puros.

---

---

### 2.6.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

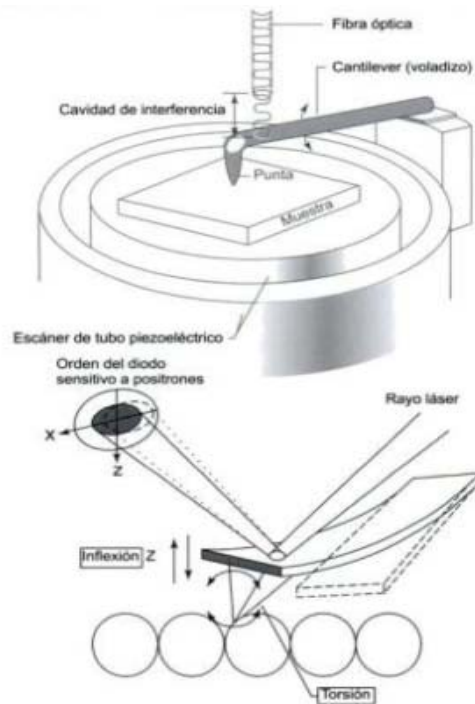


Figura 17. Representación de un microscopio de fuerza atómica (AFM), en la que se muestra el brazo voladizo (cantilever) que sostiene una punta de sonda que recorre la superficie de la muestra mediante la acción del escáner piezoeléctrico. Se muestra un sensor de deflexión de interferencia y la inferior da una vista ampliada del cantilever y la punta junto con un sensor de deflexión de rayo láser. Los sensores monitorizan las elevaciones de la punta de la sonda desde la superficie durante el proceso de barrido [27].

El microscopio de fuerza atómica (figura 17) permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes [30]. Los microscopios de fuerza atómica analizan la superficie de la muestra con una punta muy aguda (de un par de micras de largo y menor de 10nm de diámetro), esta punta está localizada en el extremo de un cantilever de 100 a 200 micras de largo. En la figura 18 se muestra el diagrama de funcionamiento [31].

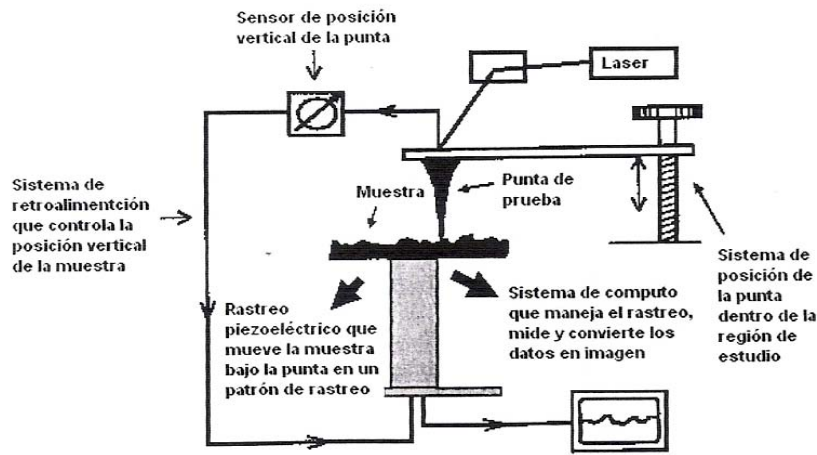


Figura 18. Diagrama de un microscopio de fuerza atómica (posición vertical) [31].

Las fuerzas entre la superficie de la muestra y la punta ocasionan que el cantilever se doble o se defleccione, un detector mide esta deflexión a medida que la punta se barre sobre la muestra. De las deflexiones medidas del cantilever y mediante el uso de una computadora, se genera un mapa de la topografía superficial.

Normalmente en el AFM muchas fuerzas contribuyen a la deflexión del cantilever, pero, la que comúnmente se asocia es la fuerza interatómica de Van der Waals. La dependencia de esta fuerza con la distancia entre la punta y la muestra se ilustra en la figura 19, en la cual aparecen tres modos de barrido;

Modo de contacto: la punta puede ser llevada lo suficientemente cercana de la superficie de la muestra para que esté en contacto directo con ella.

Modo de no contacto: la punta se encuentra oscilando a una distancia finita (unos nanómetros) de la superficie de la muestra.

Modo intermitente: en la cual la punta oscila a una alta frecuencia que barre la superficie de la muestra. La oscilación amplifica los cambios en la superficie y esta señal es utilizada para crear las imágenes.

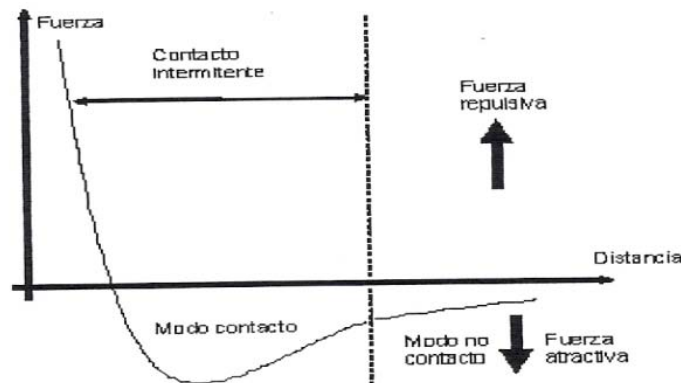


Figura 19. Gráfica que muestra la relación de la fuerza de Van der Waals contra la separación punta muestra durante un barrido de AFM [32].

La dependencia de la curva de fuerza de Van der Waals (figura 19) es muy pronunciada en el modo de contacto o en la región de contacto; como resultado ésta equilibra casi cualquier fuerza que intente acercar más a los átomos. En el AFM, esto quiere decir que cuando el cantilever empuja a la punta contra la muestra, el cantilever se doblará en vez de forzar a que los átomos de la punta se encuentran más cercanos de los átomos de la muestra. Además de la fuerza repulsiva de Van der Waals, generalmente existen otras dos fuerzas durante la operación en el modo de contacto del AFM; una fuerza de tipo capilar ejercida por una capa delgada de agua (usualmente presente en el medio ambiente) y la fuerza ejercida por el cantilever mismo. La fuerza total que la punta ejerce sobre la muestra es la suma de la fuerza capilar y la del cantilever y deben de ser balanceadas por la fuerza repulsiva de Van der Waals, la magnitud de tal fuerza total, ejercida sobre la muestra varía de  $10^{-8}$  N al rango de operación típico de  $10^{-7}$  N –  $10^{-6}$  N [33],[34].

La interpretación de resolución atómica de las imágenes de AFM depende críticamente de los detalles de la interacción de la punta-muestra. Idealmente la interacción entre la punta y la muestra se lleva a cabo vía un solo átomo al final de la punta. Sin embargo, según cálculos teóricos que asumen fuerzas de interacción común, esta idea no se aplica en la práctica, en cambio, la fuerza probablemente se transmite a través de una irregularidad pequeña en la punta, del orden de unos cuantos átomos [35].

### 2.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Este tipo de técnica fue desarrollado en la década de los años treinta [36] y se basa en el siguiente esquema de funcionamiento [37] (figura 20).

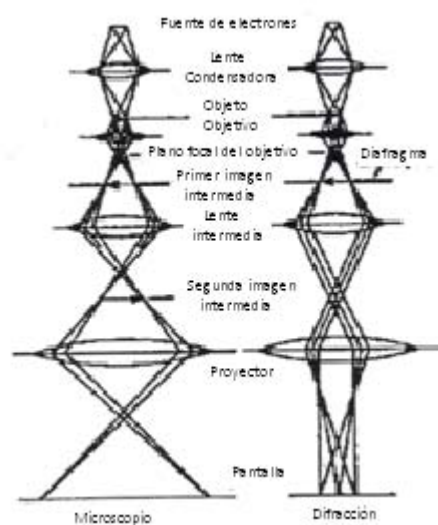


Figura 20. Formación de imágenes en el microscopio de transmisión [37].

Se denomina Micrografía Electrónica al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidas a través de la muestra observada. Si los electrones

---

---

de un haz monoenergético inciden sobre una lámina delgada, serán más o menos absorbidos según la zona particular de la muestra que atraviesan. El sistema de lentes magnéticas reproduce sobre la pantalla de observación del microscopio esta distribución de intensidades aumentada convenientemente. El objetivo final de las observaciones de la microscopía electrónica es relacionar esta imagen electrónica, o contraste, con la naturaleza y estructura de la muestra observada. Para ello es necesario conocer los mecanismos mediante los cuales los electrones de un haz pueden ser absorbidos al atravesar una lámina delgada del material.

Según que la lámina delgada esté compuesta por un material amorfo o cristalino, las imágenes se originan en mecanismos de *Contraste por Difracción*.

Si se considera una muestra como la esquematizada en la figura 21, compuesta por un material amorfo que contiene en su interior partículas de un material más denso frente al haz electrónico. Por otro lado la porción del haz incidente que incide sobre estas partículas perderá más electrones por absorción y el contraste correspondiente observado sobre una pantalla fluorescente será una sombra oscura en medio de un fondo más claro. La forma de la zona oscura corresponde a la sección de las partículas según un plano normal al haz incidente. Este es efectivamente el origen del contraste que se observa en cuerpos amorfos.

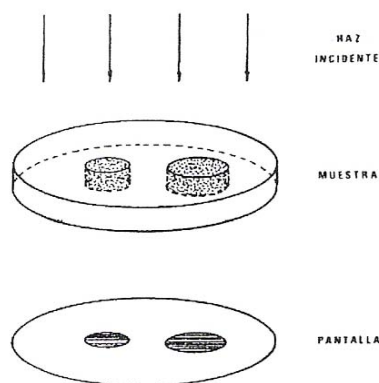


Figura 21. Origen del contraste en una muestra no cristalina [32].

En la figura 22 la lámina delgada de un material cristalino está orientada de tal manera que la incidencia del haz de electrones sobre la misma origina un solo haz difractado. Interponiendo una apertura circular de manera de interceptar el haz difractado y permitiendo que solamente el haz transmitido pueda ser amplificado por las lentes magnéticas del microscopio, se tendrá en la pantalla de observación final una imagen electrónica que se denomina de **Campo Claro**. La intensidad difractada localmente, es decir, la cantidad de electrones que son removidos del haz incidente y pasan al haz difractado, está directamente relacionada con la estructura de la muestra. Aún si la muestra es homogénea, pueden existir en el cristal ciertos defectos que afectan la



---

---

intensidad difractada en las distintas zonas de la lámina, dando así origen al **contraste por difracción** [38].

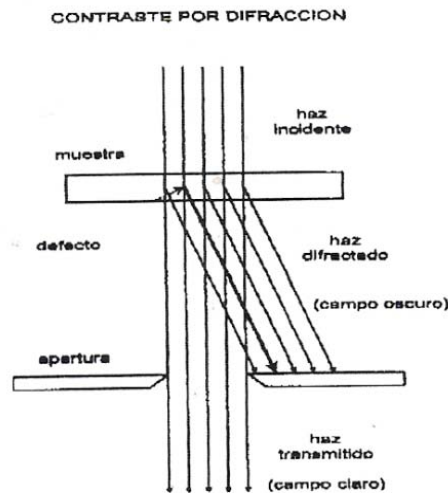


Figura 22. Contraste por difracción, campo claro y campo oscuro [32].

## DIFRACCIÓN DE ELECTRONES

Para obtener la figura o patrón de difracción es esencial que la longitud de onda de la radiación empleada sea comparable con la distancia intra-atómica. El patrón que se obtiene al dispersarse la radiación en el cristal, se graba sobre una placa fotográfica y con ella se puede de manera inmediata y cualitativa, obtener una idea del estado estructural del sólido. Si el patrón es un conjunto de reflejos puntuales, obtenidos por la interacción con los planos cristalinos  $\{h\ k\ l\}$ , el patrón corresponde al de un monocristal. Cuando se obtiene un conjunto de cristales de gran tamaño se obtiene un conjunto de puntos de patrones superpuestos. Si el tamaño de los cristales es pequeño (algunos nm), se incrementa el número de puntos y todos éstos se difractan a un mismo ángulo de Bragg formando anillos concéntricos, por lo que se tiene un material policristalino. A medida que se reduce el tamaño del grano, la gran cantidad de puntos aparece como un fondo luminoso y sólo se distinguen los anillos, en los que se refuerza la difracción, hasta que finalmente el patrón se observa como uno o dos anillos luminosos y en el caso extremo de un material totalmente amorfo se observa una sola mancha oscura [39].



---

## *CAPÍTULO 3: SECCIÓN EXPERIMENTAL*

El proceso experimental de este trabajo consistió en el sometimiento de muestras de hierro comercial al proceso de síntesis de nanotubos de carbono, con variantes de hierro como catalizador. Así, a las muestras de hierro comercial se les depositó una película delgada de hierro puro y una película delgada de nitrato de hierro.

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización utilizadas, tanto para estudiar las características del material empleado como sustrato, como las de los nanotubos de carbono obtenidos.

Como paso previo a la descripción de dichas técnicas, se describirán los procesos de preparación de las muestras empleadas para crecer los nanotubos.

### *3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS*

Una parte importante para el crecimiento deseado de los nanotubos de carbono, es el proceso de preparación de las muestras en las que dichos nanotubos se desarrollarán. Puesto que la materia prima llega sucia y con un recubrimiento indeseable, para ser convertido en el sustrato requerido, es necesario someterlo a varios procedimientos descritos a continuación.

El material (hierro comercial) llega en forma de barra, conocida como solera, de una ferretería y para prepararlo y poder utilizarlo como sustrato, dicha barra se cortó en pequeños cuadros de 1x1 cm, a los cuales para retirarles el recubrimiento original y el óxido, una de las caras de cada pieza fue rebajada previamente empleando una fresadora, con lo que se obtuvo una superficie limpia pero con rayones producidos por el cortador utilizado, por lo que las piezas tuvieron que pasar por un proceso de pulido para obtener una superficie lo suficientemente uniforme, que favoreciera una nucleación homogénea para la formación de los nanotubos de carbono.

#### *3.1.1 Pulido de muestras*

Para eliminar los rayones producidos durante el cortado de las caras de las piezas para eliminar su recubrimiento, se procedió a pulir las piezas mediante el uso de lijas con granos cada vez más finos (lijas No. 320, 500, 1000 y 1200 sucesivamente). Finalmente para la obtención de un acabado espejo, las piezas se pulieron empleando un paño y polvo de alúmina de 1 y 0.3 micras.

Con las piezas pulidas, para eliminar cualquier rastro de alúmina, se sometieron a ultrasonido durante 5 minutos. Una vez limpias, el siguiente paso fue agregar el catalizador.

---

### *3.1.2 Proceso de evaporación para el depósito de la película delgada de hierro*

Una de las variantes de hierro empleadas como catalizador, fue hierro puro en forma de alambre. El proceso por el que se depositó sobre el sustrato, fue mediante evaporación, que consiste en colocar en una máquina diseñada para ese proceso, una evaporadora, (figura 23) un trozo del alambre de hierro de aproximadamente 5 mm de longitud (con lo que se obtiene un grosor de la película depositada de aproximadamente 18 Å), en una canastilla que durante el proceso se calentará (al variar rápidamente la corriente) hasta el punto de evaporar el alambre, cuyas partículas ascienden hasta el sustrato colocado encima de la canastilla, donde se deposita.

El proceso de evaporación se lleva a cabo en vacío al alcanzar una presión de aproximadamente  $3 \times 10^{-6}$  Torr lo que garantiza que los átomos del hierro evaporado se depositen con facilidad en el sustrato.



**Figura 23. Sistema de evaporación empleado para el depósito de películas delgadas de hierro.**

### *3.1.3 Depósito de la película de nitrato de hierro*

El nitrato de hierro al descomponerse, provee el hierro empleado como la otra variante de catalizador, cuya preparación constó de una solución de 465.9 mg de nitrato de hierro en forma sólida, diluido en 10 ml de etanol mediante ultrasonido durante 10 min., dicha solución se deposita sobre el sustrato con ayuda de una pipeta, al dejar caer una gota que es esparcida sobre el sustrato por acción de la fuerza centrífuga, ya que éste se pone a girar a una velocidad aproximada de 1800.0 rev/min mientras la gota cae.

---

## 3.2 PROCESO DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

### 3.2.1 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE VAPORES (CVD)

Una vez que las muestras han sido preparadas y se encuentran listas, el siguiente paso es el proceso de formación y crecimiento de los nanotubos de carbono, conocido como síntesis. Dicho proceso se realizó mediante la técnica de descomposición térmica de vapores químicos (CVD) usando disulfuro de carbono como la fuente del carbono.

El sistema empleado para dicho propósito, consta de un horno horizontal y como reactor un tubo de cuarzo de diámetro 3.5 cm y de 100 cm de longitud, inserto en el horno, en el cual los flujos controlados de argón e hidrógeno pueden ser introducidos directamente o vía un burbujeador con el líquido deseado como la fuente de carbono (disulfuro de carbono en nuestro caso), el sistema empleado es mostrado en la figura 24. Las muestras preparadas son colocadas en el centro del tubo, figura 25 y mediante un proceso que involucra la introducción controlada de gases y el aumento en la temperatura del horno, es posible obtener los nanotubos de carbono [40],[41].

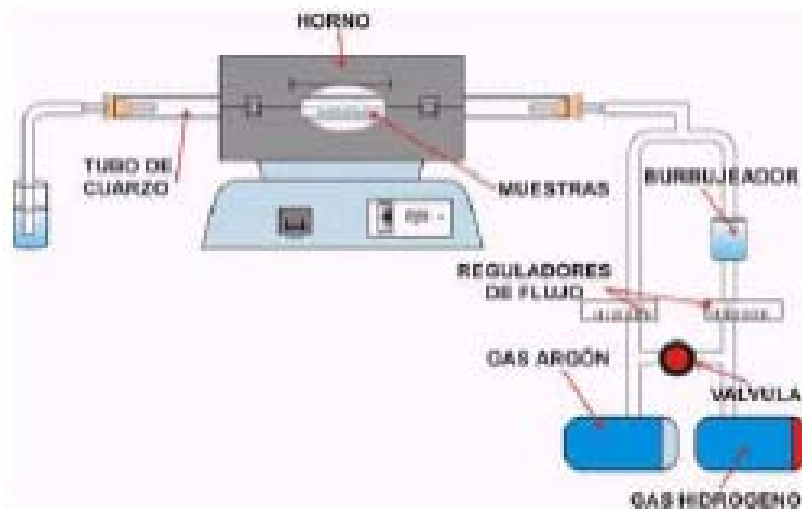


Figura 24. Diagrama esquemático del sistema CVD [42].

Con las muestras ya colocadas en el centro del tubo, se cierra el horno al igual que el tubo de cuarzo se sella con tapones para impedir la entrada de aire durante el proceso de calentamiento y oxide las muestras. Al inicio del proceso, el argón puro (126 sccm) es directamente introducido al tubo de cuarzo durante 5 minutos para desplazar el aire que haya quedado atrapado en el interior del tubo y la temperatura del horno se fija en 900 °C, la cual tarda aproximadamente 40 minutos en ser alcanzada y el flujo de argón se regula a 63 sccm.

---

Una vez alcanzada la temperatura se corta el paso de argón y se pasa directamente hidrógeno a 450 sccm durante 5 minutos para desplazar el argón restante, transcurridos éstos, se corta el paso directo del hidrógeno y se pasa por el burbujeador con un flujo de 88 sccm que contiene 20 ml de disulfuro de carbono, para este caso durante 60 minutos. En este tiempo se efectúa la reacción de crecimiento de los nanotubos de carbono, como consecuencia de la descomposición térmica del precursor de la fuente de carbono generalmente a temperaturas entre 500 y 1000°C, en este trabajo 900 °C, en la presencia de hidrógeno.

Transcurridos los 60 minutos, se corta el hidrógeno del burbujeador y se pasa directamente argón al horno (a 126 sccm) durante 5 minutos para después poder apagar el horno y bajar el flujo de argón (a 63 sccm) para evitar la oxidación de la muestra. Así se deja enfriar el horno.

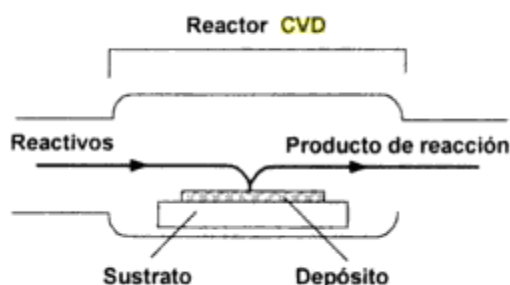


Figura 25. Esquema de un sistema de deposición de vapor por vía química [43].

Los nanotubos fabricados mediante esta técnica y bajo dichas condiciones de temperatura, son de pared múltiple MWNTC y a veces presentan muchos defectos.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EMPLEADO COMO SUSTRATO

La caracterización del material (hierro comercial) empleado como sustrato en el crecimiento de los nanotubos de carbono, era un paso importante para entender e interpretar los resultados que se obtendrían de la experimentación.

Parte de la caracterización era conocer la composición química del material, para lo cual se utilizó un análisis químico (EDS), cuya identificación de los elementos constituyentes del material, proporciona la información necesaria para inferir, cómo pueden influir dichos elementos en el crecimiento de los nanotubos.

Otro procedimiento que se siguió como parte del estudio del material y su influencia en el crecimiento de los NTCs, fue el comparar las muestras antes y después de someterlas a un tratamiento térmico, cuyos resultados se muestran a continuación:

### 3.3.1 Estudio del sustrato sin depósitos

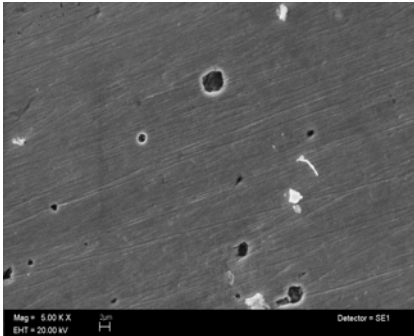


Figura 26. Imagen de SEM de la superficie del sustrato pulido.

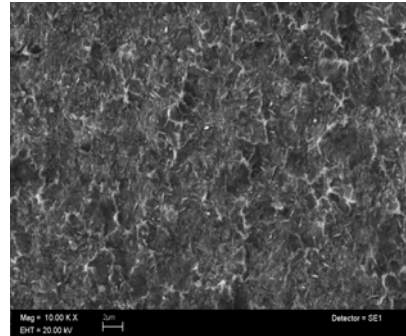


Figura 27. Imagen de SEM de la superficie del sustrato pulido sometido a 900 °C.

La figura 26 es una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie del sustrato pulido sin depósitos. En esta imagen, se puede observar una superficie con algunos rayones y manchas que probablemente sean puntos de óxido, pero en forma general, la superficie se ve uniforme.

La figura 27 también es una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido, pero de la superficie del sustrato pulido, después de ser sometido a un tratamiento térmico a 900 °C, temperatura a la que se sintetizan los NTCs, en esta imagen se observa una superficie no lisa, con relieves a lo largo de toda ella.

Este estudio permitió comparar los cambios sufridos en la superficie del material debido al proceso de calentamiento al que se le sometió, de ser una superficie casi lisa se transformó a una superficie llena de relieves sin zonas planas.

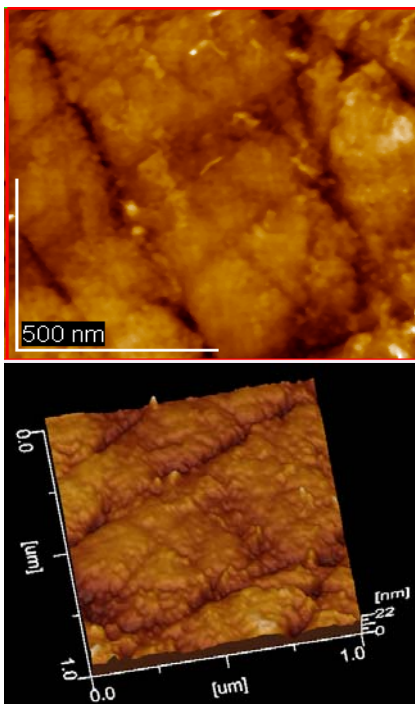


Figura 28. Imagen de AFM de la superficie del sustrato pulido.

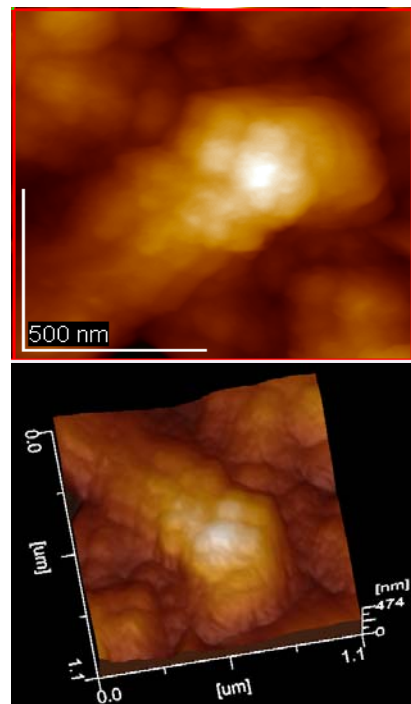


Figura 29. Imagen de AFM de la superficie del sustrato pulido sometido a 900 °C.

La figura 28 es una imagen tomada con el microscopio de fuerza atómica AFM, de la superficie del sustrato pulido sin depósitos, en la que se observa con mayor detalle y acercamiento, la superficie. Pueden verse claramente los rayones del pulido y una superficie que no es totalmente lisa.

La figura 29 también es una imagen tomada con el microscopio de fuerza atómica, de la superficie del sustrato pulido después de ser sometido a un tratamiento térmico a 900 °C, en la que se observa una superficie formada por pequeños grumos.

Este estudio permitió apreciar con mayor detalle la superficie del sustrato y comparar los cambios sufridos en la superficie del material debido al calentamiento, de ser una superficie casi lisa se transformó a una superficie formada por pequeños grumos.

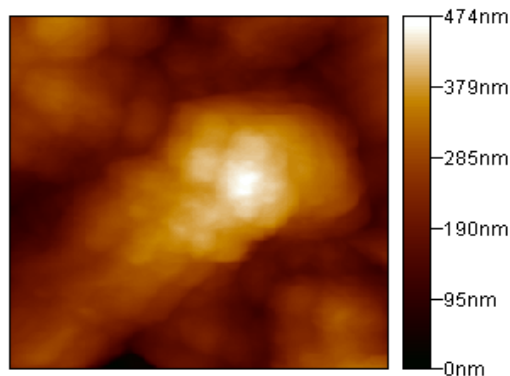


Figura 30. Análisis del tamaño de las partículas de la figura 29.

La figura 30 muestra una aproximación de 300 nm del tamaño de las partículas de hierro que se forman en la superficie del sustrato después de que se somete al tratamiento térmico.

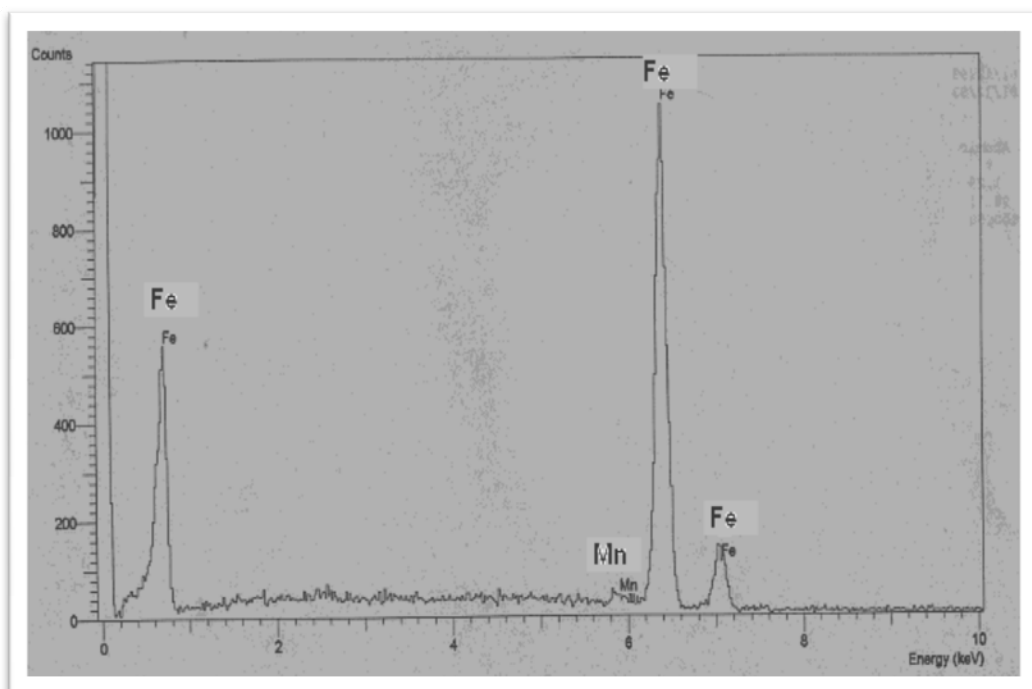


Figura 31. Análisis químico de la superficie del sustrato pulido.



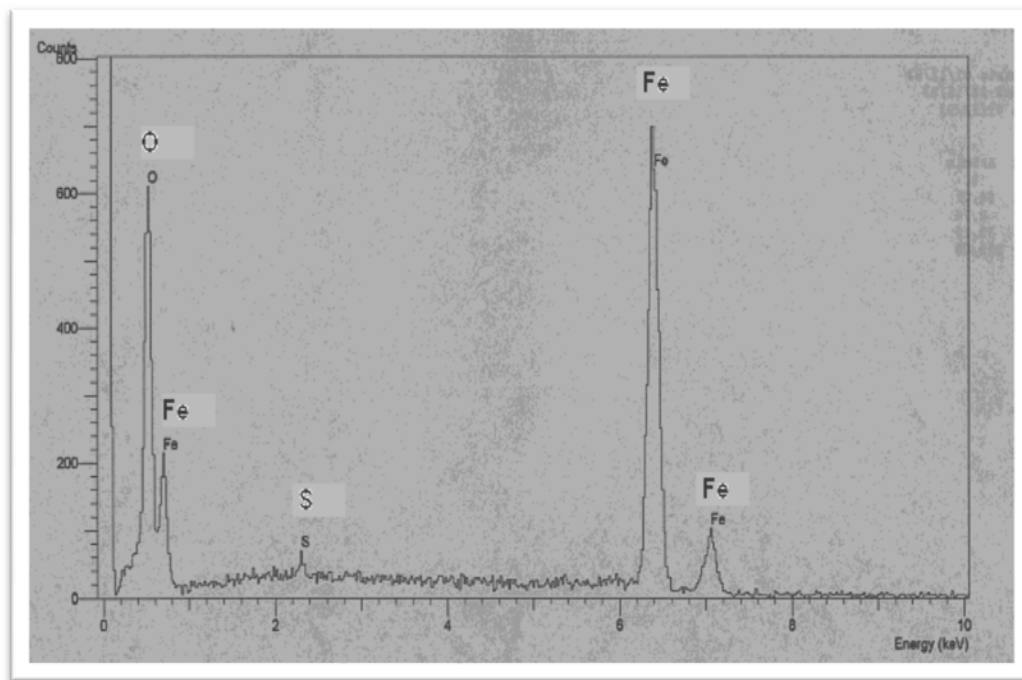


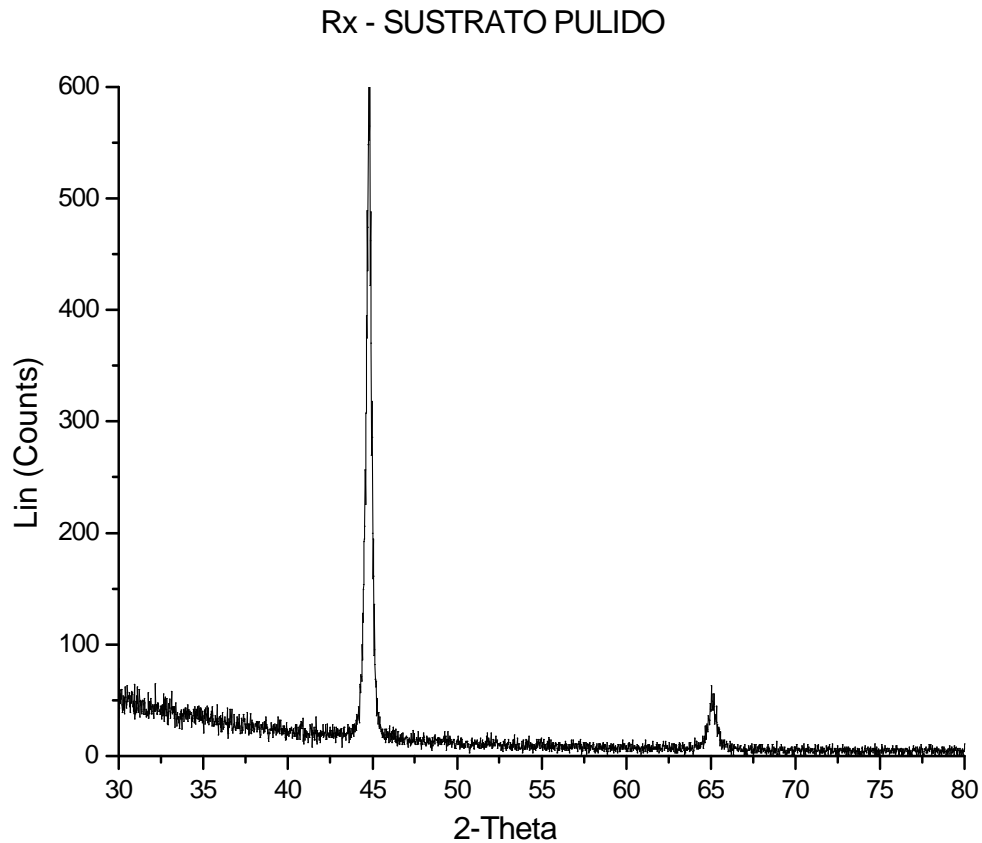
Figura 32. Análisis químico del sustrato pulido sometido a 900 °C.

La figura 31 es un análisis químico realizado al sustrato pulido sin depósitos. Este estudio se realizó con la finalidad de caracterizar al material identificando sus elementos constituyentes.

El estudio detectó la presencia de hierro Fe y en cantidades tan pequeñas que no fueron cuantificadas por el detector, manganeso Mn, parte de las impurezas de fabricación del material, pero en su mayoría se observa que el material está formado por hierro Fe.

La figura 32 es un análisis químico del sustrato pulido después de ser sometido a un tratamiento térmico a 900 °C, en este estudio se observa la presencia de hierro Fe, oxígeno O y azufre S, el primero procedente del material estudiado, el segundo producto del proceso de oxidación que la muestra sufre durante su manipulación y el último es un residuo del disulfuro de carbono que quedó de un proceso de síntesis de nanotubos de carbono antes realizado en el mismo horno.

Al comparar el estudio de la figura 31 con el de la figura 32, se concluye que durante el tratamiento térmico el sustrato de hierro no sufrió ningún cambio químico en su estructura, puesto que no se formó ningún compuesto atribuible a este calentamiento y la presencia de oxígeno O y azufre S reportadas, son producto de oxidación y un residuo indeseable respectivamente.



**Figura 33. Análisis de Rx del sustrato pulido.**

La figura 33 es un estudio de rayos x realizado al sustrato pulido sin depósitos. Este estudio ayuda en la caracterización del material identificando su estructura.

Lo que este análisis reveló, como lo muestra la figura 33, fue la presencia de hierro, los picos que se identificaron con ayuda de la base de datos ICDD-PDF2 (*International Centre for Diffraction Data-Powder Diffraction Files 2*) se asocian al hierro alfa Fe formado por la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo con parámetros de red de 2.86070 Å.



### 3.3.2 Sustrato con película delgada de hierro

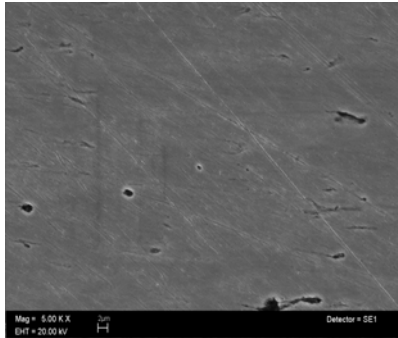


Figura 34. Imagen de SEM de la superficie pulida del sustrato con una película delgada de hierro depositada.

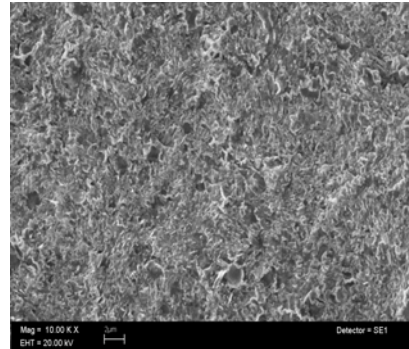


Figura 35. Imagen de SEM de la superficie del sustrato con una película delgada de hierro sometido a 900 °C.

Estas imágenes del sustrato con una película delgada de hierro como primer catalizador, son muy parecidas a las tomadas con la misma técnica, al sustrato pulido sin catalizador, figuras 26 y 27, la película delgada de hierro que se depositó no se distingue, figura 34, pero se observa el mismo efecto del tratamiento térmico, figura 35, un cambio en la topografía de la superficie, que modifica las características originales y la distancia entre los átomos de la red espacial a la que pertenece.

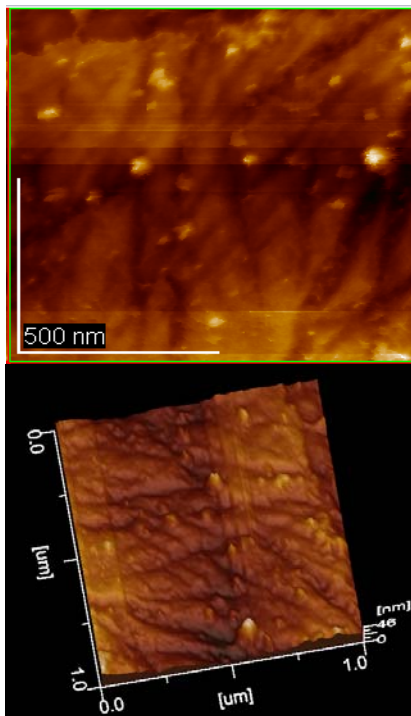


Figura 36. Imagen de AFM de la superficie pulida del sustrato con una película delgada de hierro depositada.

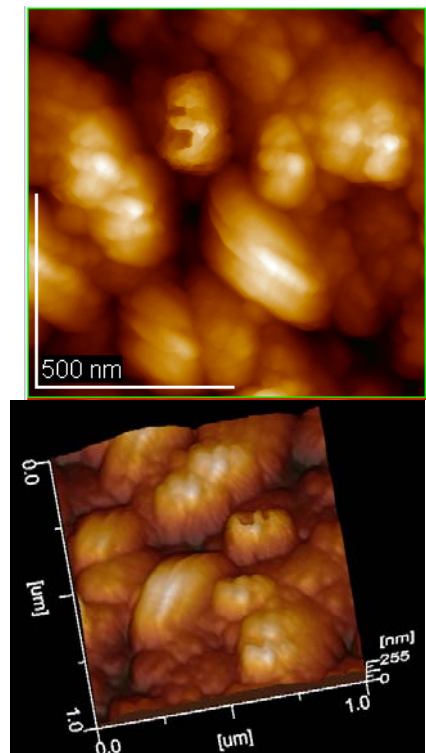


Figura 37. Imagen de AFM de la superficie del sustrato con una película delgada de hierro sometido a 900 °C.

La figura 36 es una imagen tomada con el microscopio de fuerza atómica, de la superficie del sustrato con una película delgada de hierro como catalizador, en

---

la que se observa con mayor detalle y acercamiento, la superficie. Puede verse una superficie con rayones menos profundos y un poco más homogénea.

La figura 37 también es una imagen tomada con el microscopio de fuerza atómica, de la superficie del sustrato con una película delgada de hierro como catalizador, después de ser sometido a un tratamiento térmico a 900 °C, en la que se observa una superficie formada por grumos muchos más definidos.

Al hacer una comparación de la figura 36 y la figura 37 (antes y después del tratamiento térmico a 900 °C), puede observarse una clara diferencia en la superficie del sustrato, de ser una superficie casi lisa se transformó a una superficie formada por grumos muy bien formados.

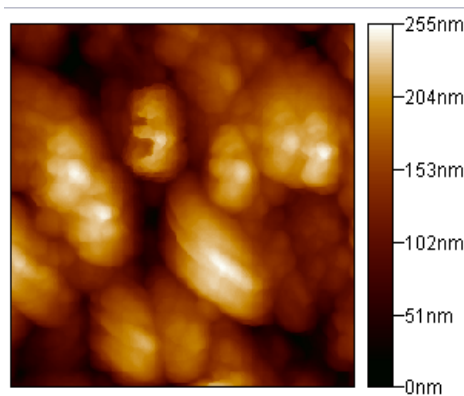


Figura 38. Análisis del tamaño de las partículas de la figura 37.

La figura 38 muestra una aproximación de 200 nm del tamaño de las partículas de hierro que se forman en la superficie de la película delgada de hierro, después de que se somete al tratamiento térmico.

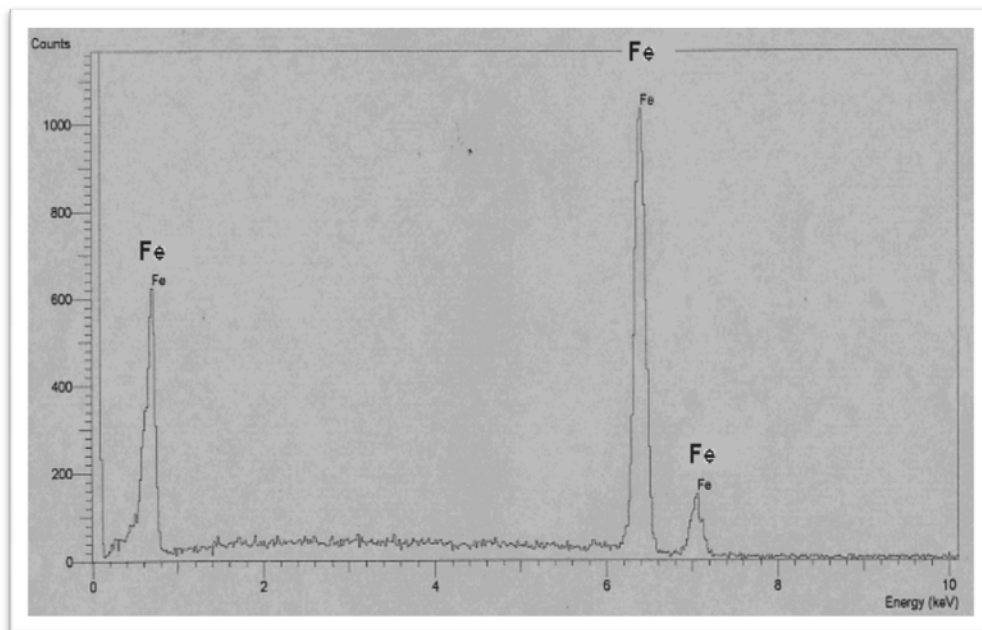


Figura 39. Análisis químico de la superficie del sustrato con una película delgada de hierro depositada.

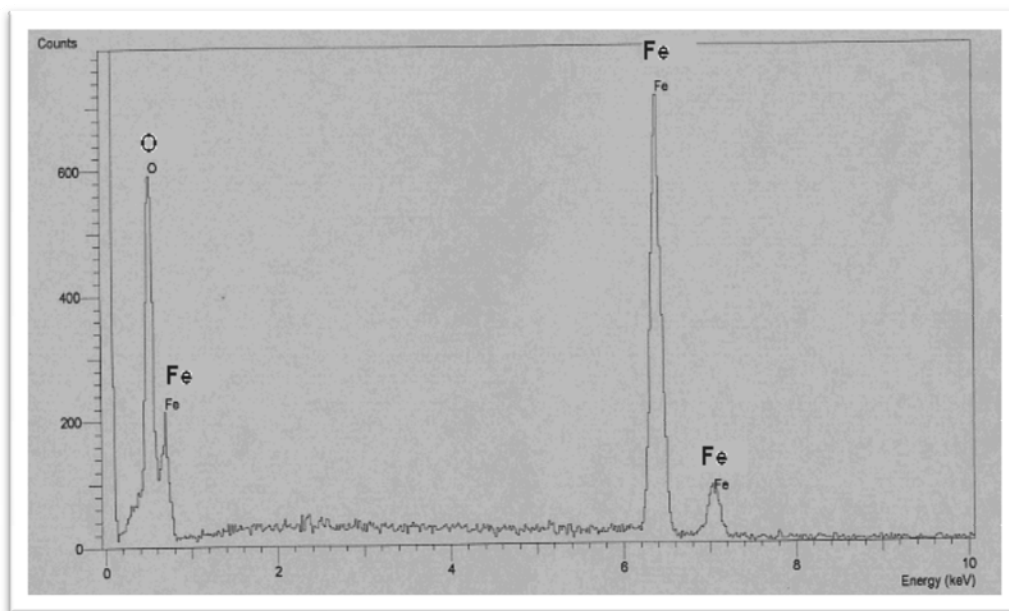


Figura 40. Análisis químico del sustrato con una película delgada de hierro sometido a 900 °C.

En el análisis químico correspondiente a la figura 39, se reporta únicamente la presencia de hierro Fe, esto debido a que en esta ocasión se tiene como catalizador hierro sobre un sustrato de hierro, a diferencia de la figura 40, donde además del hierro aparece oxígeno O, lo que se debe al proceso natural de oxidación que un metal sufre al entrar en contacto con el aire, pues la muestra después de estar en un sistema casi hermético, es expuesto mientras se transporta o manipula antes de ser analizado.

### 3.3.3 Sustrato con película delgada de nitrato de hierro

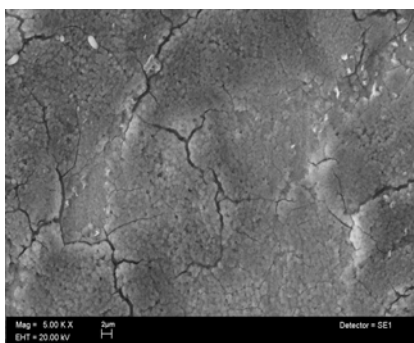


Figura 41. Imagen de SEM de la superficie pulida del sustrato con una película de nitrato de hierro.

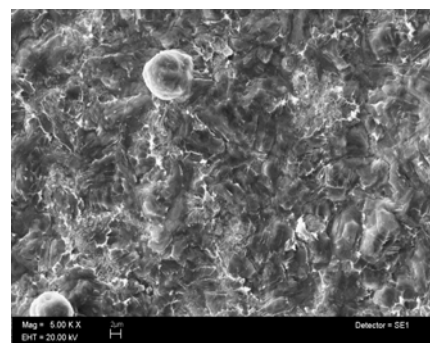


Figura 42. Imagen de SEM de la superficie del sustrato con una película de nitrato de hierro sometido a 900° C.

La figura 41 es una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del sustrato con una película delgada de nitrato de hierro que

---

mediante su descomposición aporta el hierro empleado como catalizador. En esta imagen puede verse claramente dicha película depositada, que esta seccionada, debido al proceso por el que se depositó.

La figura 42 también es una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido, pero de la superficie del sustrato con nitrato de hierro, después de ser sometido a un tratamiento térmico a 900 °C (proceso que ocurre durante la síntesis de los NTCs), en esta imagen se observa un cambio total del aspecto de la superficie de la muestra, ya no se puede apreciar el seccionamiento que se tenía al principio, ahora se ve una capa muy homogénea.

Al hacer una comparación de la figura 41 y la figura 42 (antes y después del tratamiento térmico a 900 °C), puede observarse una clara diferencia en la superficie del sustrato, de ser una superficie donde se hacía visible la película del catalizador, a una superficie uniforme y homogénea.

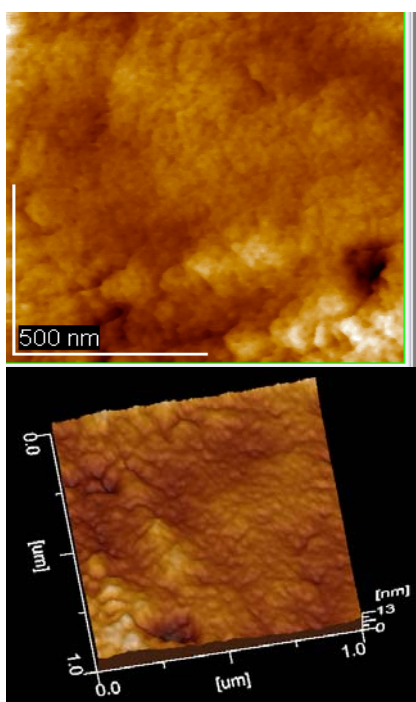


Figura 43. Imagen de AFM de la superficie pulida del sustrato con una película de nitrato de hierro.

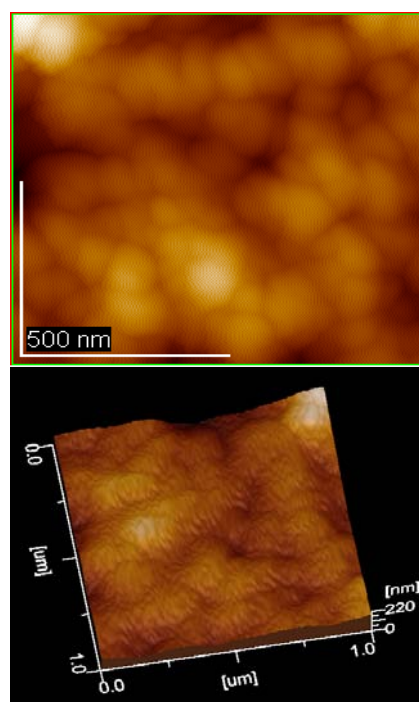


Figura 44. Imagen de AFM de la superficie del sustrato con una película de nitrato de hierro sometido a 900 °C.

La figura 43 es una imagen tomada con el microscopio de fuerza atómica, de la superficie del sustrato con una película delgada de nitrato de hierro como catalizador, en la que se observa con mayor detalle y acercamiento, la superficie. Puede distinguirse la superficie formada por el catalizador a diferencia de los otros dos casos, en los que no era notable la diferencia entre el sustrato y el catalizador. Se observa una capa con relieves pequeños.

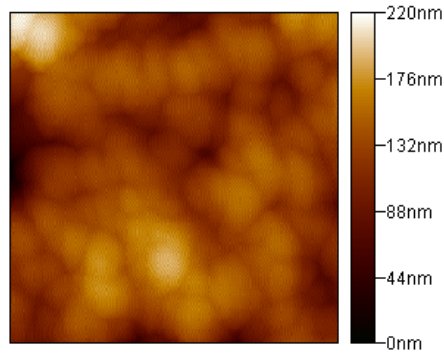
La figura 44 también es una imagen tomada con el microscopio de fuerza atómica, de la superficie del sustrato con nitrato de hierro como catalizador,



---

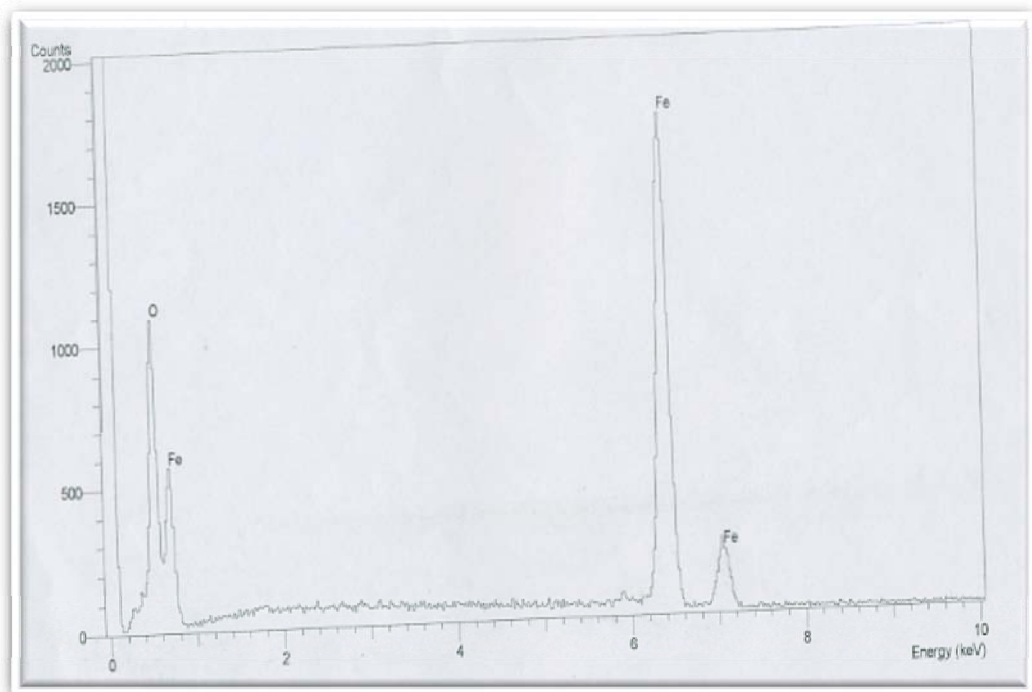
después de ser sometido a un tratamiento térmico a 900 °C, en la que se observan grumos en toda la región de la imagen y muy abundantes.

Al hacer una comparación de la figura 43 y la figura 44 (antes y después del tratamiento térmico a 900 °C), puede observarse una diferencia en la superficie del sustrato, en la que los relieves originales crecen para formar pequeños montículos.

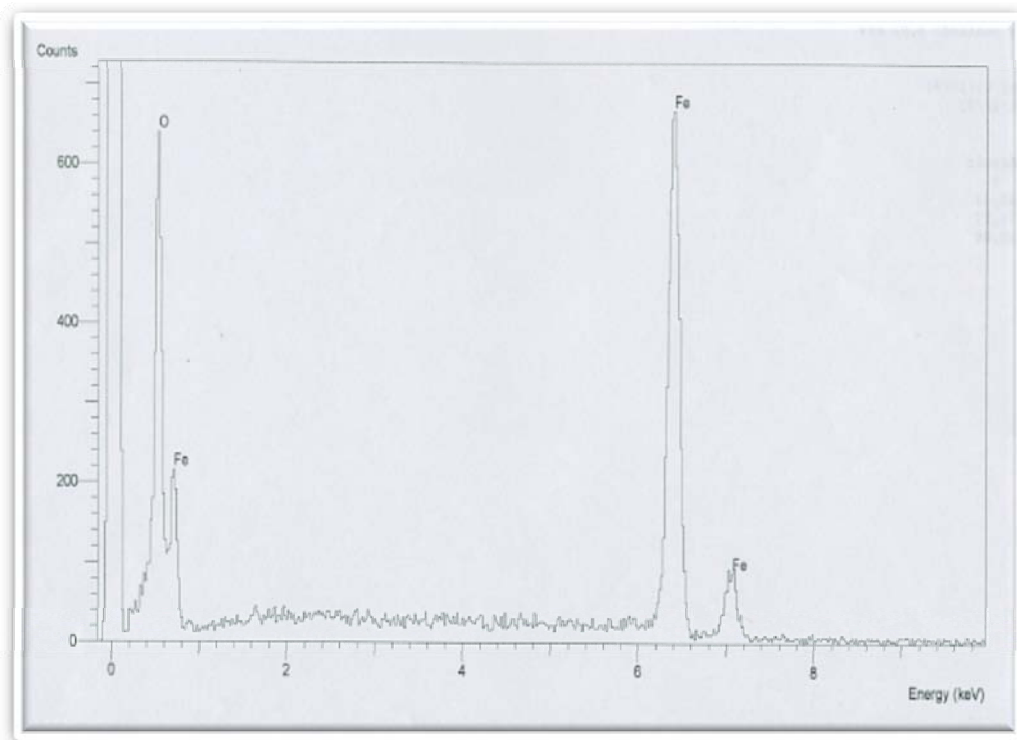


**Figura 45. Análisis del tamaño de las partículas de la figura 44.**

La figura 45 muestra una aproximación de 100 nm del tamaño de las partículas de hierro que se forman en la superficie del sustrato después de que se somete al tratamiento térmico y la película de nitrato de hierro descompone.



**Figura 46. Análisis químico de la superficie del sustrato con una película de nitrato de hierro.**



**Figura 47. Análisis químico del sustrato con una película de nitrato de hierro sometido a 900 °C.**

Los análisis químicos de las figuras 46 y 47, reportan la presencia de los mismos elementos Fe y O. El Fe proviene tanto de la película de nitrato de hierro como del mismo sustrato, en cuanto al O, en esta ocasión se le atribuye a la descomposición del nitrato de hierro.

---

## *CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

En la parte experimental de este trabajo se eligió un material de uso común en el trabajo de herrería, utilizado para fabricar desde adornos decorativos, hasta rejas de protección de casa-habitación, el hierro. Dicho material fue elegido por representar una alternativa para el proceso de producción en masa de nanotubos de carbono, pues es muy económico, fácil de conseguir y su preparación como sustrato es muy sencilla.

En este trabajo donde se explora la posibilidad de crecer nanotubos de carbono en un sustrato común y comercial, era necesario identificar el tipo de material con el que se estaba trabajando, conocer su composición - estructura y poder así saber su aportación a los nanotubos crecidos en él.

Previo al proceso de **caracterización del material**, éste se trató térmicamente en el mismo sistema que se describe para la síntesis de nanotubos de carbono a una temperatura de 900 °C durante 60 minutos, para observar tanto con microscopía electrónica de barrido (SEM), como de transmisión (AFM) la reacción del catalizador en cada variante.

Lo que se observó después del calentamiento del material en los tres casos de estudio fue un claro y total cambio en el aspecto de la superficie del material, formándose en todos los casos pequeños grumos o montículos en toda la superficie del material figura 29, 37 y 44, reacción esperada para la nucleación, primer paso para la formación de los nanotubos de carbono.

Para la caracterización del sustrato, el primer procedimiento fue su preparación, una vez pulido se analizó químicamente mediante EDS en el microscopio de barrido el que también se tomaron las imágenes mostradas en la figura 26 y 31, al igual que se sometió a un estudio de rayos x para conocer su estructura.

Con estos dos estudios, la caracterización del material quedó de la siguiente manera, de la figura 31 y la 33 se identifica la presencia de hierro como elemento con estructura de hierro alfa con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, figura 48, aunque en la figura 31 no sólo se identifica hierro, por lo que no se puede concluir tener hierro puro, se identifica también la presencia de manganeso.

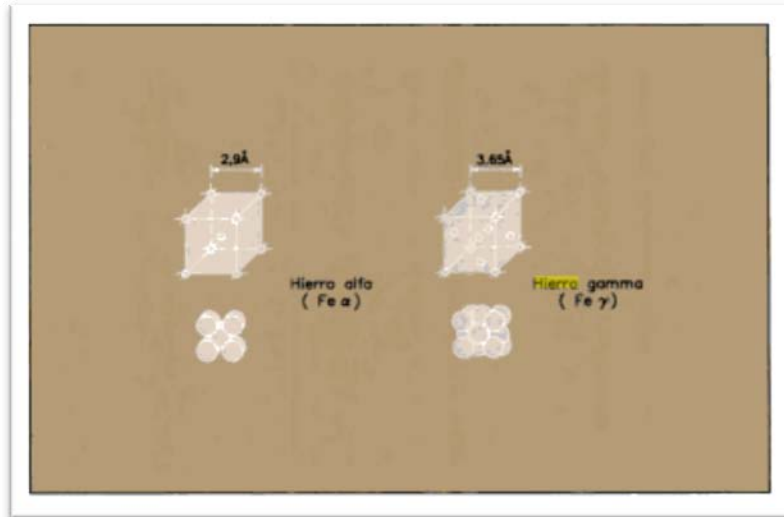


Figura 48. Estructura cristalina del hierro alfa y del hierro gamma y parámetros de red [44].

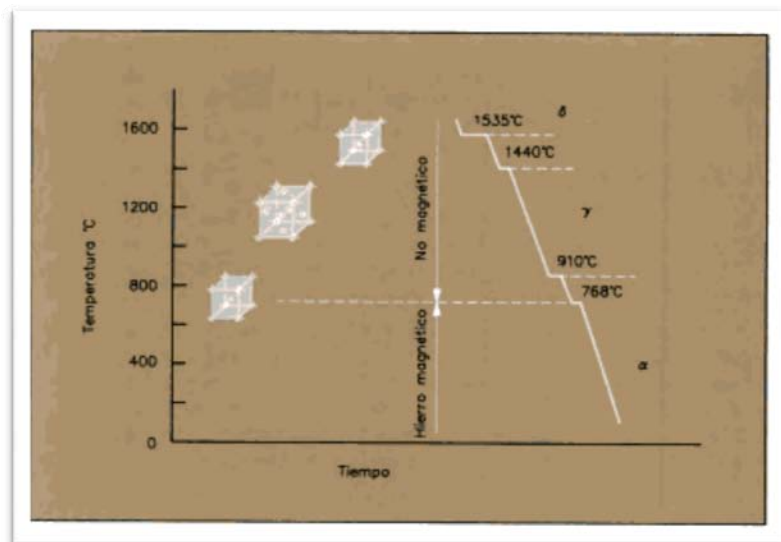


Figura 49. Gráfica de enfriamiento del hierro. Temperatura en función del tiempo en un proceso de enfriamiento de una probeta de hierro puro. Temperaturas en las cuales existen las fases alfa, gamma y delta del hierro [44].

Así, el hierro a bajas temperaturas tiene la estructura BCC, pero a mayores temperaturas se transforma en una estructura FCC. Estas transformaciones dan como resultado cambios en las propiedades de los materiales figura 48 y 49.

En un sistema cristalino cúbico, sólo se necesita la longitud de uno de los lados del cubo para describir en forma completa la celda (se suponen ángulos de 90°, a menos que se especifique otra cosa).

Así, en base a los resultados obtenidos de las técnicas de análisis químico (EDS) y rayos x, que se emplearon para conocer la composición significativa del material elegido como sustrato en este trabajo, se identifica, hierro con una



---

estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (figura 50), con dimensiones como las mostradas en la figura 51.

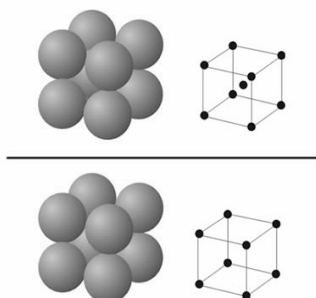


Figura 50. Arriba, estructura cúbica centrada en el cuerpo. Abajo, estructura cúbica-primitiva.

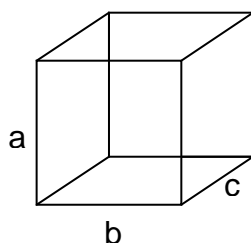


Figura 51. Dimensiones de la celda unitaria de la estructura cristalina asociada con el material del sustrato Fe,  $a=b=c=2.86070$ .

Para presentar los resultados obtenidos concernientes a los **nanotubos de carbono**, cabe señalar que no sólo se presentarán dichos nanotubos, pues algo que no se esperaba también se desarrolló bajo las condiciones de este trabajo, nanofibras (así se nombrarán en el resto del documento), que difieren tanto en forma, estructura, diámetro y composición química respecto de los nanotubos.

Lo peculiar de estas nanofibras mencionadas, es que el análisis químico que se les realizó, reveló que no están formadas por carbono sino por azufre, lo que se debe, a que durante la síntesis de los nanotubos, cuando se integra el precursor de carbono (el disulfuro de carbono) en el proceso, éste se descompone y el azufre resultante se incorpora de manera natural y aislada a las nanofibras y nanotubos así crecidos, este hecho ha sido ya antes reportado en otros estudios sobre nanofibras de carbono [45], donde se ha demostrado la presencia de azufre en las nanofibras obtenidas, mediante estudios detallados como los que se muestran en la figura 52.

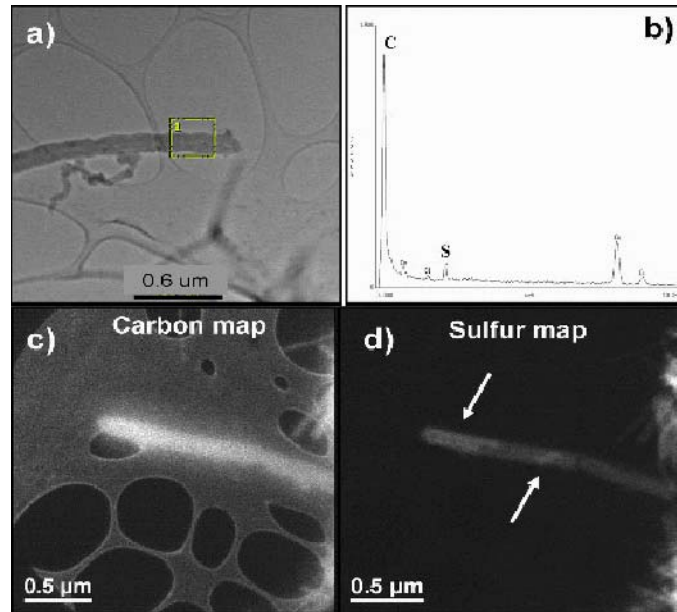
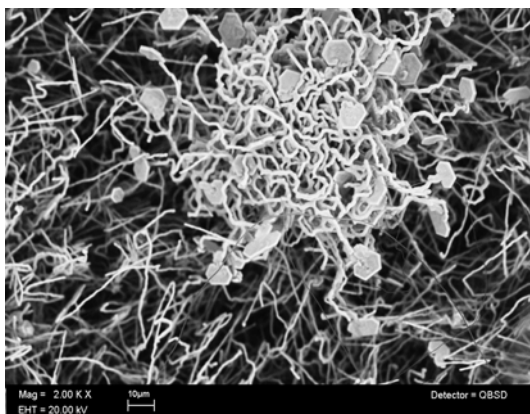


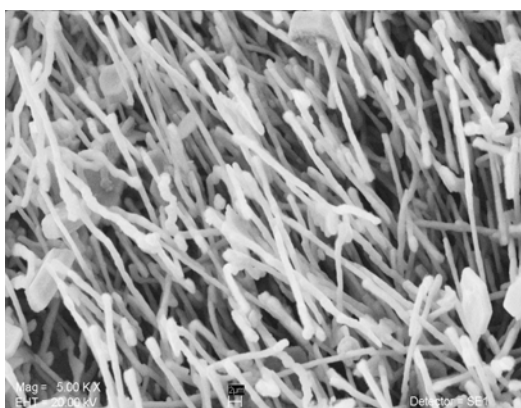
Figura 52. (a) STEM de un nanotubo y (b) corresponde a un microanálisis EDS, donde es posible observar la presencia de C y S. (c) Imagen filtrada para observar la presencia de carbono con ayuda de un espectrómetro GIF y (d) imagen filtrada correspondiente a la presencia de azufre [45].

La imagen anterior es una serie de estudios que muestran que la presencia de azufre en nanotubos o nanofibras de carbono crecidas empleando disulfuro de carbono como precursor de carbono, es una constante, pues dicho elemento parece siempre incorporarse a las nanoestructuras que ayudará a formar.

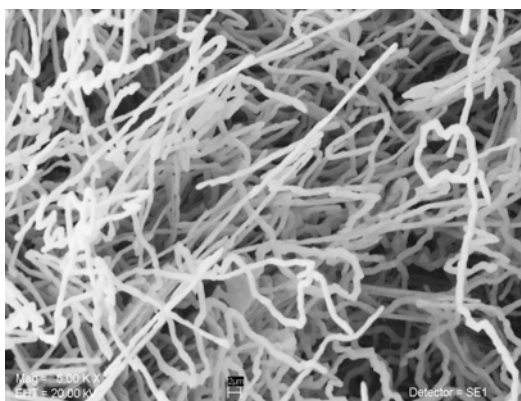
A continuación se presentan tanto las imágenes de los nanotubos de carbono crecidos con las variantes de hierro como catalizador, como de las nanofibras.



**Figura 53. Nanofibras en sustrato sin depósitos.**



**Figura 54. Nanofibras en película delgada de hierro como catalizador.**



**Figura 55. Nanofibras en película de nitrato de hierro.**

La figura 53 es una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido del sustrato, sobre el que se crecieron nanotubos de carbono sin ayuda de ningún tipo de catalizador. En ella se enfocan nanofibras que crecieron junto con

los nanotubos o en algunos casos inhibieron el desarrollo de éstos. Estas nanofibras crecieron de forma muy singular enrollándose sobre y entre ellas mismas, formando pequeños montones bien definidos en los que algunas de ellas, terminan en una especie de cristal hexagonal muy bien formado.

La figura 54 es una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido del sustrato, sobre el cual se crecieron nanotubos de carbono con ayuda de una película delgada de hierro depositada como catalizador. En ella se observa el crecimiento de nanofibras con aspecto rígido, con muy pocos serpenteos en su forma y con cierta orientación vertical. También cabe resaltar la formación de cristales hexagonales en los extremos de algunas nanofibras.

La figura 55 es una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido del sustrato, sobre el cual se crecieron nanotubos de carbono con ayuda de una película de nitrato de hierro depositada como precursora del hierro como catalizador. En esta imagen se observan nanofibras de formas muy diferentes, algunas son de aspecto rígido y otras tienen forma serpenteante, con ángulos muy pequeños y otras con ángulos muy grandes.

En cada caso se obtuvieron nanofibras con formas diferentes, en general, el sustrato con nitrato de hierro como fuente del catalizador, generó nanofibras con las características de los otros dos casos, tanto serpenteantes como rígidas, aunque no se aprecian los cristales hexagonales que en las otras sí.

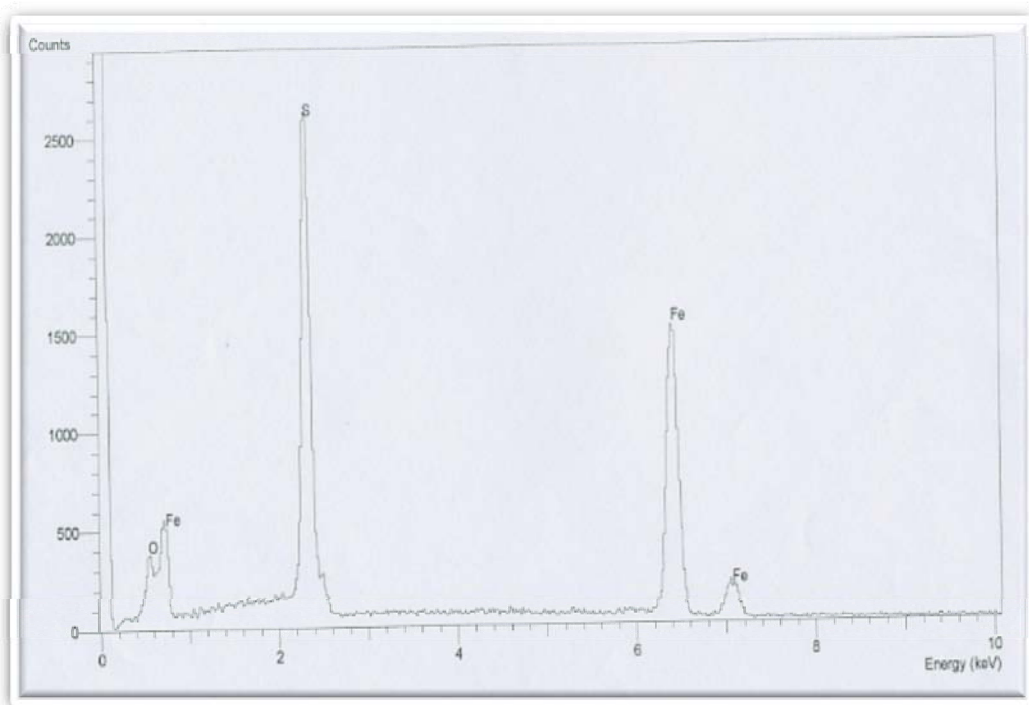


Figura 56. Análisis químico de las nanofibras crecidas en el sustrato como catalizador. Proporción atómica del azufre en relación al hierro: O / S / Fe = 26.74 / 33.84 / 39.42 %

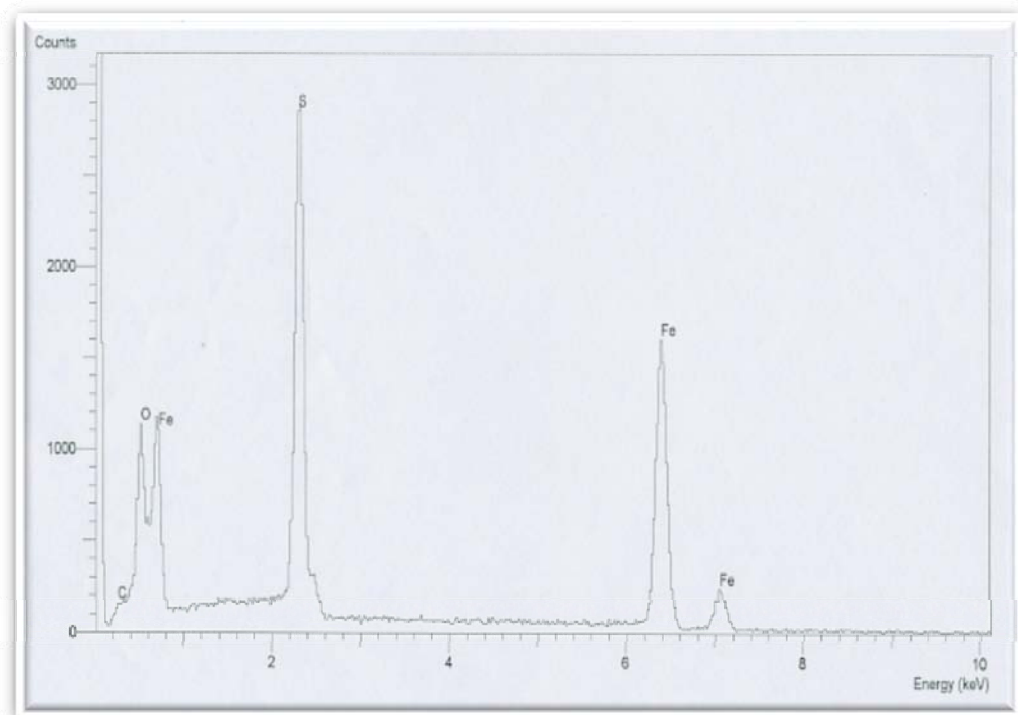


Figura 57. Análisis químico de las nanofibras crecidas en el sustrato con una película delgada de nitrato de hierro como precursor del hierro como catalizador. Proporción atómica del azufre en relación al hierro: O / S / Fe = 52.63 / 22.48 / 24.89 %.

---

La presencia de azufre en las nanofibras se comprobó mediante la realización de un análisis químico a las muestras figura 56 y 57. La diferencia en la cantidad de oxígeno registrada como en la figura 47 se debe a la descomposición del nitrato de hierro que al descomponerse, además de proveer el hierro que actuará como catalizador, libera ese oxígeno detectado.

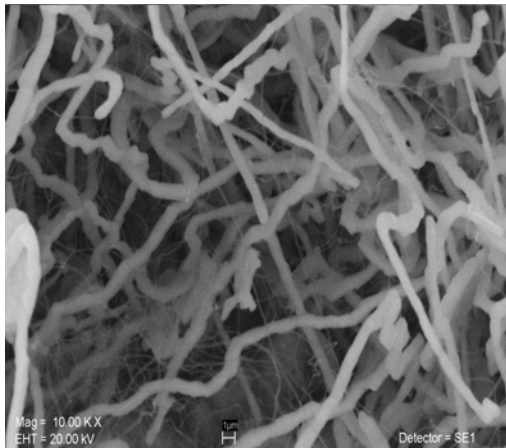
#### *4.1 NANOTUBOS DE CARBONO OBTENIDOS VISTOS CON MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)*

Para presentar los resultados concernientes a los nanotubos de carbono obtenidos en este trabajo, se presentan imágenes obtenidas con diferentes estudios, además de análisis químicos y rayos x, mediante los que se podrán describir las características y propiedades de éstos.

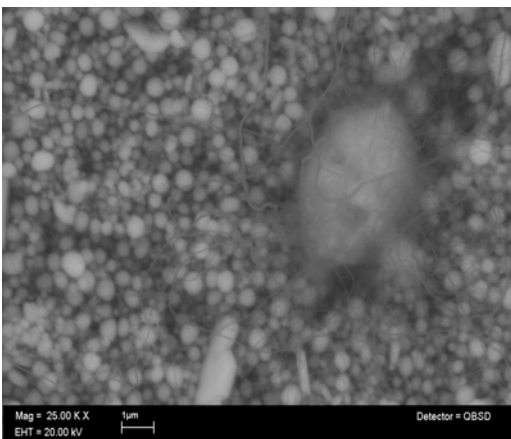
Estas tres imágenes muestran las aportaciones del sustrato y cada uno de los catalizadores utilizados para el crecimiento de los NTCs. En la figura 58 se observan NTCs crecidos sobre el material pulido sin catalizador. Pueden verse muchos nanotubos largos entre las nanofibras, figura 59, NTCs crecidos sobre el material pulido y después “cubierto” por una película delgada de hierro mediante un proceso de evaporación, los nanotubos crecieron donde se inhibió el desarrollo de las nanofibras y aunque en poca cantidad, los nanotubos son largos con diámetro constante y en la figura 60, NTCs crecidos sobre una película de nitrato de hierro depositada sobre el material pulido, aquí los nanotubos son abundantes y como en los casos anteriores parecen bastante largos con diámetros constantes.

A simple vista puede notarse una diferencia en la abundancia de NTCs crecidos, siendo el Nitrato de Hierro el que ofreció una mayor cantidad, seguido del sustrato como catalizador y el menos abundante la película delgada de hierro.

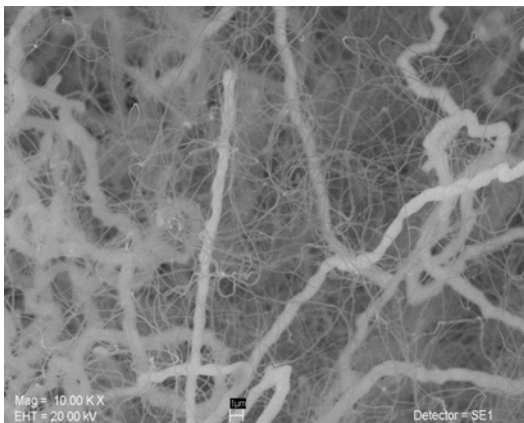




**Figura 58. Nanotubos de carbono crecidos en el sustrato sin catalizadores depositados.**



**Figura 59. Nanotubos de carbono crecidos en una película delgada de hierro como catalizador.**



**Figura 60. Nanotubos de carbono crecidos en nitrato de hierro, fuente de hierro como catalizador.**

La figura 58 es una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido, de la muestra en la que se

crecieron nanotubos de carbono en el sustrato pulido.

En la imagen se observa el tipo de nanotubos que se lograron bajo dichas condiciones. Se observan nanotubos largos entre las nanofibras, algunos con forma serpenteante y otros muy uniformes en todo su largo. Puede observarse también que algunos nanotubos son más gruesos que otros, pues los más gruesos resaltan sobre los que parecen hilos muy delgados.

La figura 59 es una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido, de la muestra en la que se crecieron nanotubos de carbono en el sustrato con una película delgada de hierro como catalizador. La imagen muestra una superficie con pequeñas esferas asociadas al azufre que muestran cómo se inicia la formación de las nanofibras que en esta zona no lograron desarrollarse, sin embargo, se observan nanotubos de carbono largos aunque en cantidad escasa y nuevamente se observa en su forma muchos cambios de dirección.

La figura 60 es una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido, de la muestra en la que se crecieron nanotubos de carbono en el sustrato con una película de nitrato de hierro que es la fuente del hierro como catalizador. En esta imagen se pueden observar claramente una gran cantidad de nanotubos de carbono entre nanofibras mucho más gruesas.

Adicionado con la gran cantidad de nanotubos obtenido bajo estas condiciones, también puede apreciarse que son bastante largos, pues su longitud es tal que se enredan unos con otros formando una gran maraña que no les permite crecer libremente hacia otras direcciones.

## 4.2 ANÁLISIS QUÍMICO

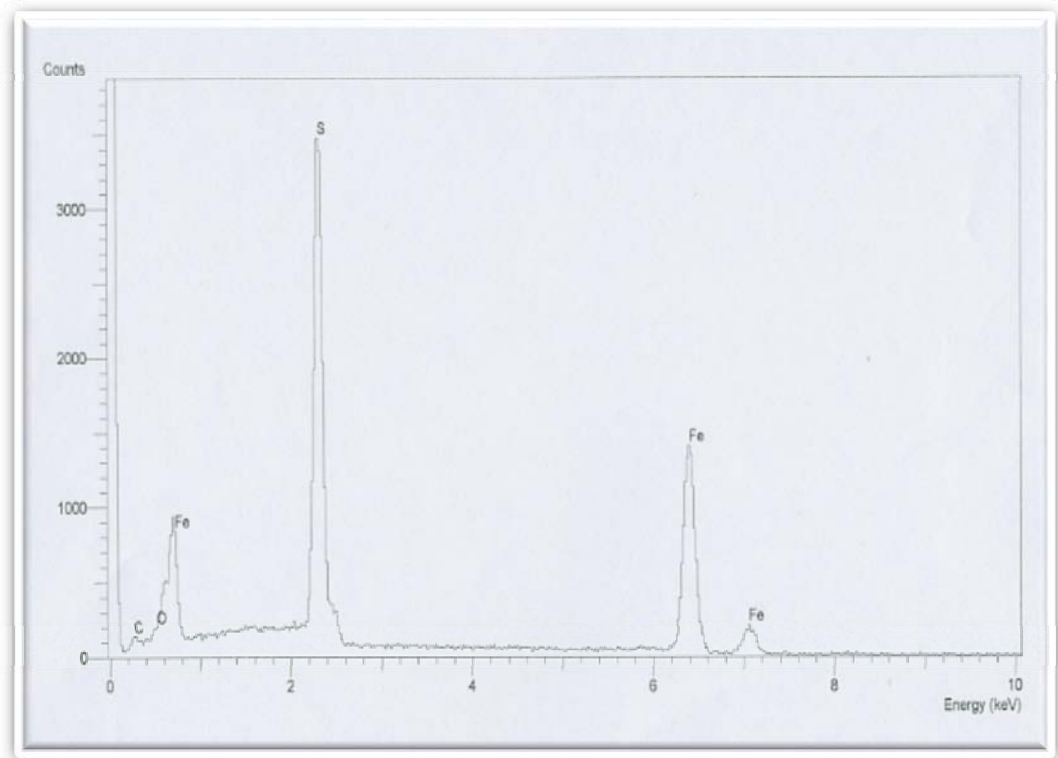


Figura 61. Análisis químico de nanotubos de carbono crecidos en el sustrato como catalizador. Proporción atómica del azufre en relación al hierro es O / S / Fe = 5.42 / 51.57 / 43.01 %.

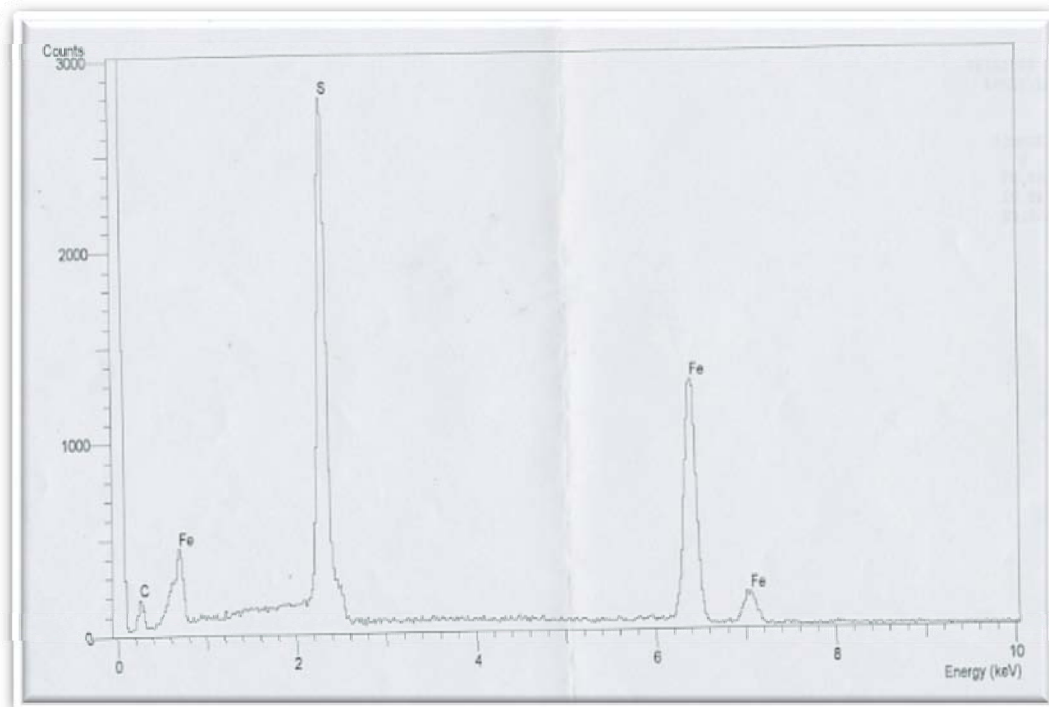
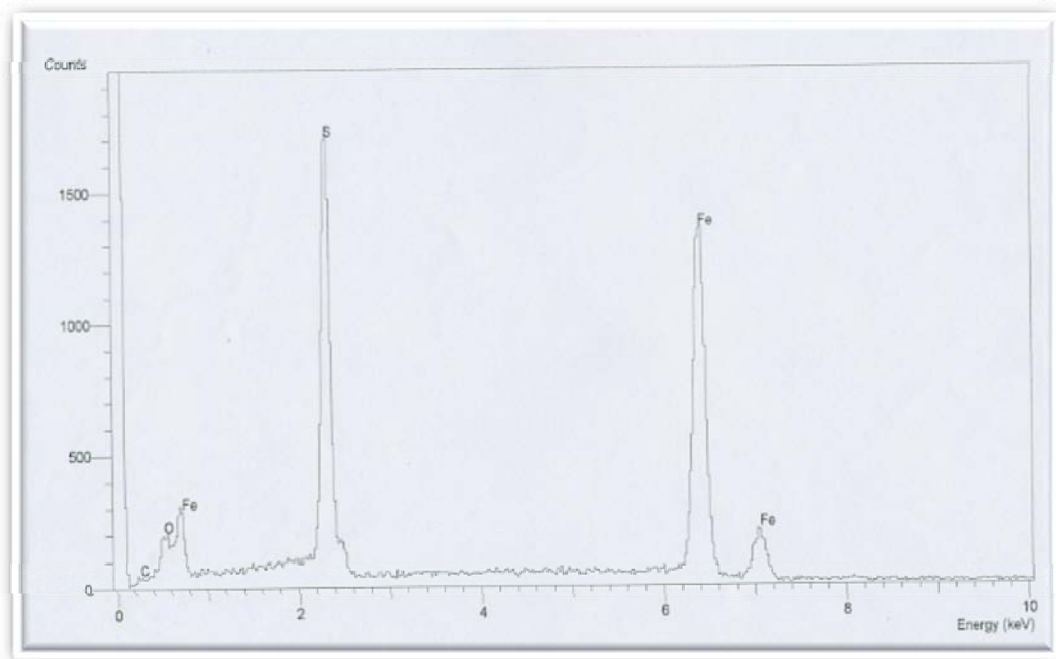


Figura 62. Análisis químico de nanotubos de carbono crecidos en el sustrato con una película delgada de hierro como catalizador. Proporción atómica del azufre en relación al hierro es S / Fe = 50.97 / 49.03 %.



**Figura 63. Análisis químico de nanotubos de carbono crecidos en el sustrato con una película delgada de nitrato de hierro, fuente de hierro como catalizador. Proporción atómica del azufre en relación al hierro es O / S / Fe = 17.91 / 32.04 / 50.04 %.**

Las anteriores imágenes son estudios de análisis químicos EDS tomados a los nanotubos de carbono obtenidos de las muestras con variantes de hierro como catalizador. En estos análisis químicos se encontró la presencia de los mismos elementos químicos que los encontrados en el análisis del sustrato pulido figura 31 y del sustrato con las películas delgadas figura 39 y 46, con la diferencia de contar con la presencia de carbono, (elemento esencial para la formación de los nanotubos de carbono), lo que indica que los NTCs crecidos independientemente de la variante del catalizador empleado, tienen la misma composición química (en diferentes proporciones), el hierro Fe y el azufre S, provienen del sustrato y de la descomposición del precursor de carbono respectivamente y en conjunto es muy probable la formación de un compuesto FeS.



### 4.3 MORFOLOGÍA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Una vez que se obtuvieron nanotubos de carbono en sus tres variantes, un paso importante fue la determinación sobre qué tipo de nanotubos se habían crecido. Y para este fin, (ya que el estudio de microscopía de transmisión (TEM) no fue concluyente), se realizó una serie de comparaciones al analizar diferentes estudios realizados con la misma técnica de síntesis de nanotubos de carbono y llevados a cabo bajo las mismas condiciones que en este trabajo a excepción del material empleado como sustrato, a través de fotografías obtenidas por SEM (microscopía de barrido), la figura 64 a) MWNTC crecidos en cuarzo por la técnica de CVD, con diámetros que van de 50 a 500 nm y algunos con longitudes de hasta 0.5 mm, con un espaciamiento de 0.36 nm entre cada capa. En otros estudios, se han reportado, [21] que para 900 °C el largo de los nanotubos, es de solo en promedio 5  $\mu\text{m}$ , con diámetros de 37 nm, [46] nanotubos con longitud desde 3 hasta 27  $\mu\text{m}$  y diámetros de 35 a 90 nm. Para temperaturas menores a 900 °C, se obtuvieron diámetros de 35 nm a temperaturas superiores, diámetros de 90 nm. El espesor de 18 nm de las paredes de los nanotubos, indica que ellas están constituidas por varias capas de grafito.

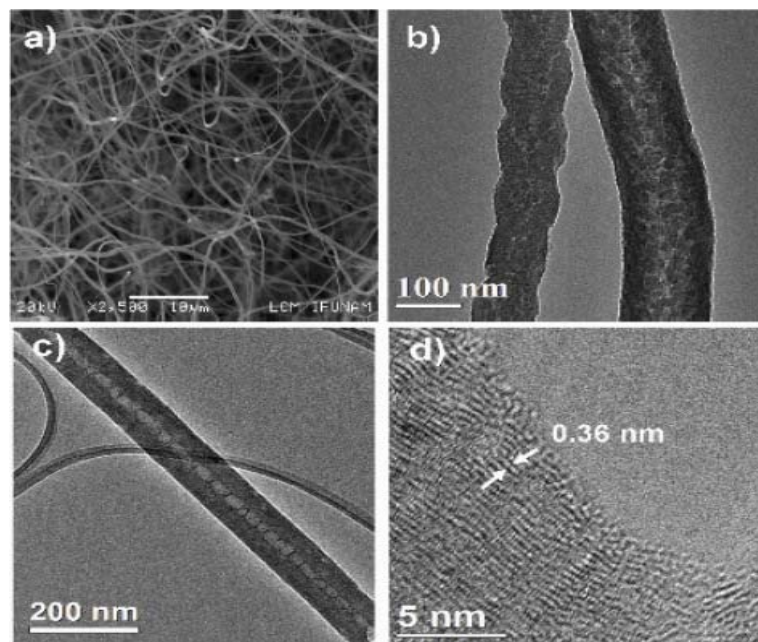


Figura 64. (a) Micrografía de SEM de nanofibras de carbono crecidas en un sustrato de cuarzo. (b) Micrografía convencional de TEM que muestra las diferentes morfologías de las nanofibras. (c) Micrografía de TEM mostrando la naturaleza hueca de un nanotubo recto. (d) HRTEM de las paredes de grafito con un apilamiento altamente defectuoso [45].

---

#### 4.4 NANOTUBOS DE CARBONO VISTOS CON MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (TEM)

##### 4.4.1 Nanotubos de carbono con nitrato de hierro como fuente de hierro

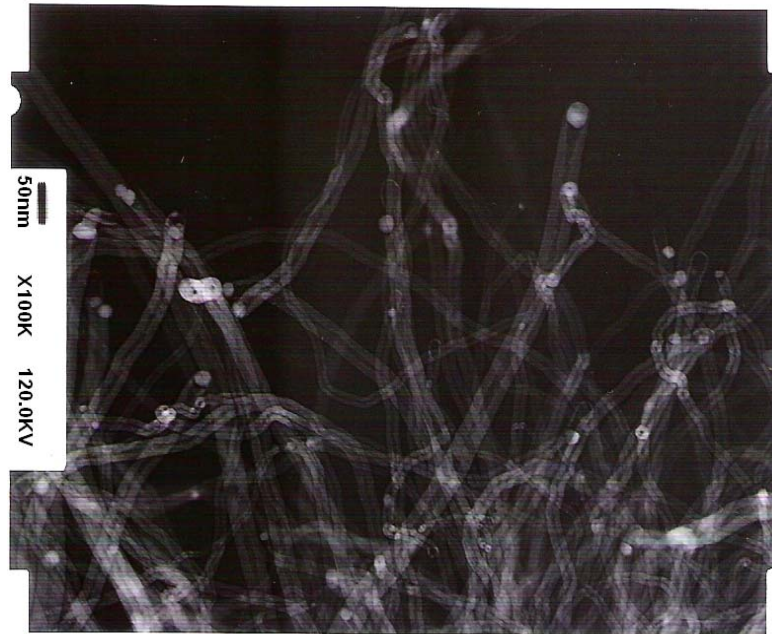


FIGURA 65. Imagen de microscopia de transmisión de NTCs crecidos en nitrato de hierro.

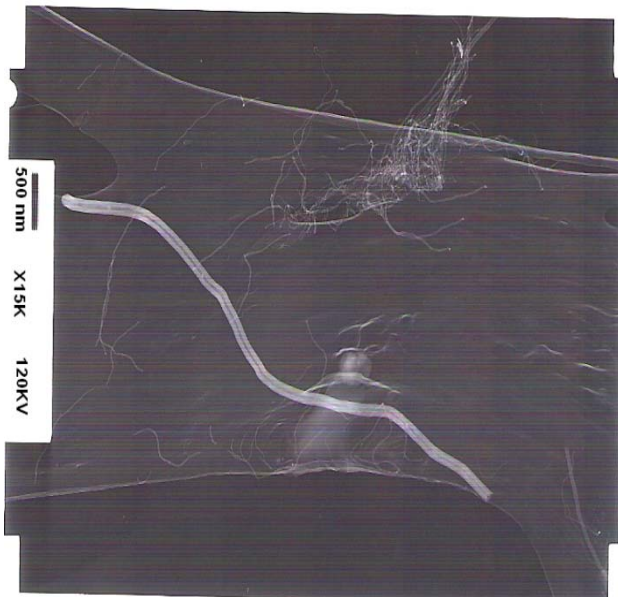


Figura 66. Imagen de NTCs crecidos en nitrato de hierro.



Figura 67. Imagen de NTCs crecidos en nitrato de hierro.

---

Las figuras anteriores son imágenes tomadas con un microscopio de transmisión, de la muestra en la que se depositó una película de nitrato de hierro para crecer nanotubos de carbono, en este estudio y en esta condición, se pudo recolectar gran cantidad de nanotubos para su observación debido a la abundancia de éstos en la muestra. En la figura 65, se aprecia la naturaleza hueca de los nanotubos, así como la abundancia de éstos en esta condición, la figura 66 muestra la variedad en diámetros de los nanotubos obtenidos y la figura 67 es una comparativa entre el tamaño y aspecto de las nanofibras, respecto del tamaño y aspecto de los nanotubos de carbono, siendo las primeras mucho más grandes que los segundos.

La figura 65 permite conocer los diámetros de los nanotubos obtenidos, que de acuerdo a la escala reportada, van de 9 a 40 nm y la figura 66 el diámetro que se observa es de 100 nm.

#### 4.4.2 *Nanotubos de carbono con película delgada de hierro como catalizador*

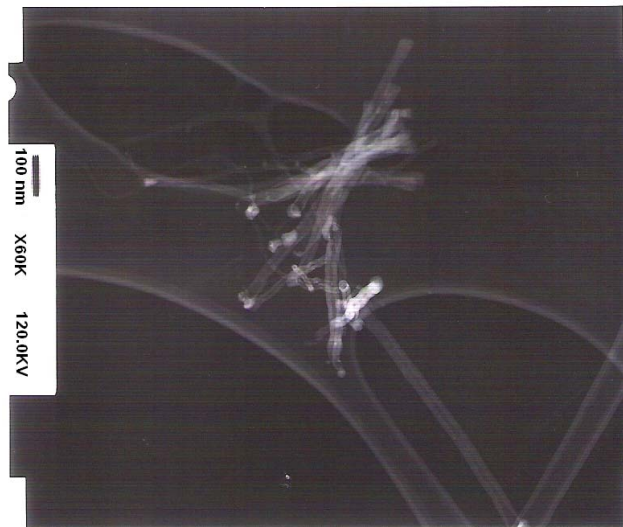


Figura 68. Imagen de NTCs crecidos sobre una película delgada de hierro.

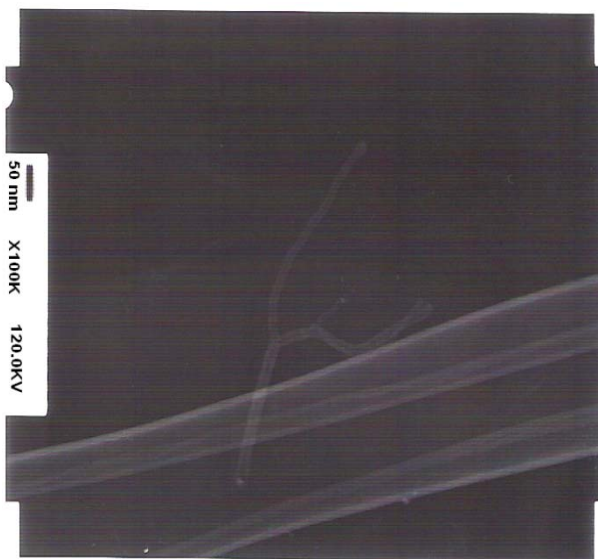


Figura 69. Imagen de NTCs crecidos sobre una película FF ula delgada de hierro.

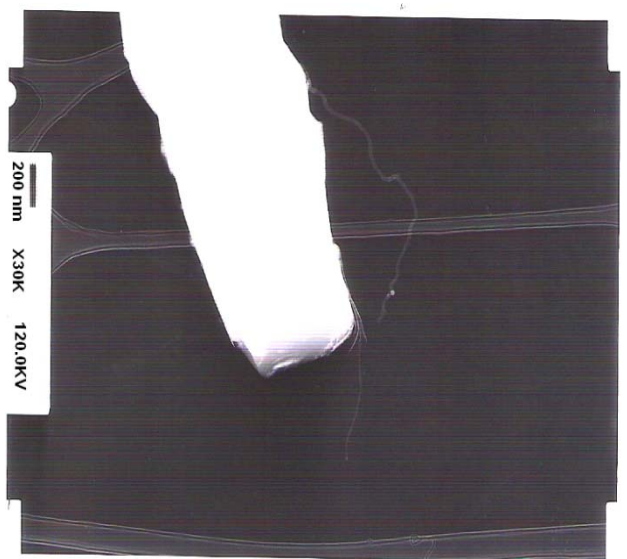


Figura 70. Imagen de NTCs crecidos sobre una película delgada de hierro.

.Estas figuras son imágenes tomadas con un microscopio de transmisión, de la muestra en la que se depositó una película delgada de hierro para crecer nanotubos de carbono, en esta condición, la recolección de nanotubos para su observación fue muy pobre. En las figuras 68 y 69, se aprecia la naturaleza hueca de los nanotubos, así como la escases de éstos en esta condición y la figura 70 es una comparativa entre el tamaño y aspecto de las nanofibras, respecto del tamaño y aspecto de los nanotubos de carbono, siendo las primeras mucho más grandes que los segundos.

#### 4.5 ESTUDIO DE RAYOS X REALIZADO A LOS NANOTUBOS DE CARBONO

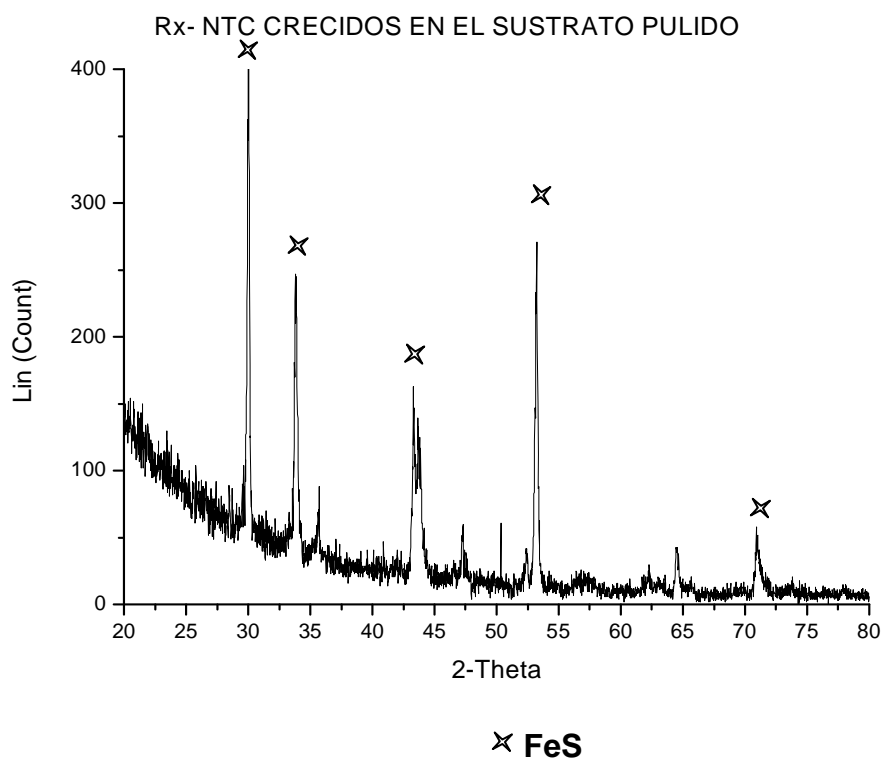


Figura 74. Rx muestra de NTCs crecidos en el sustrato pulido.

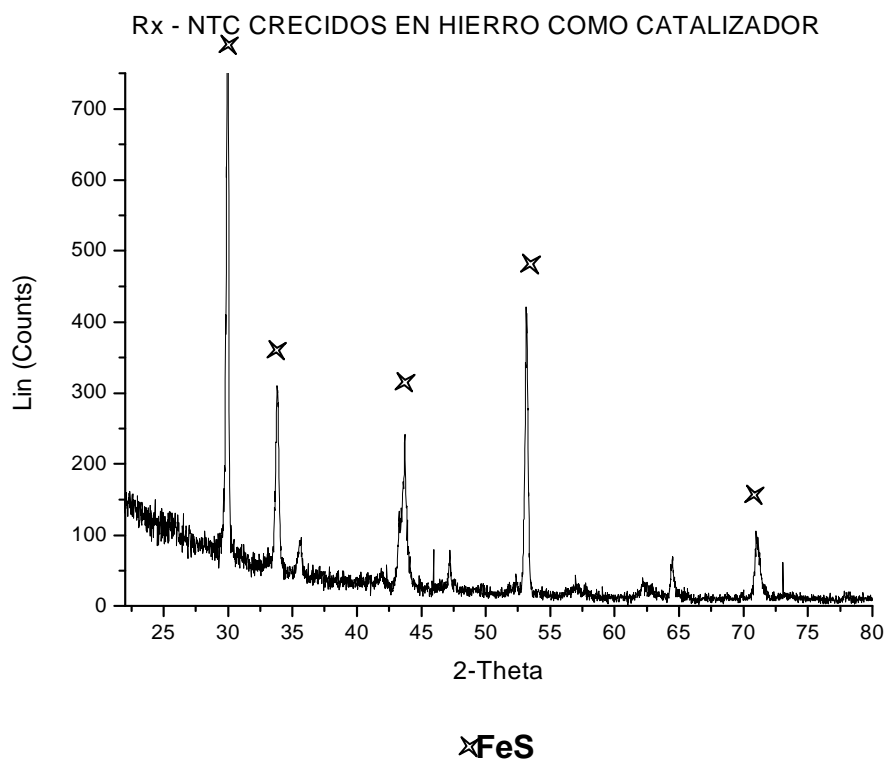


Figura 75. Rx muestra de NTCs crecidos en el sustrato con película delgada de hierro



como catalizador.

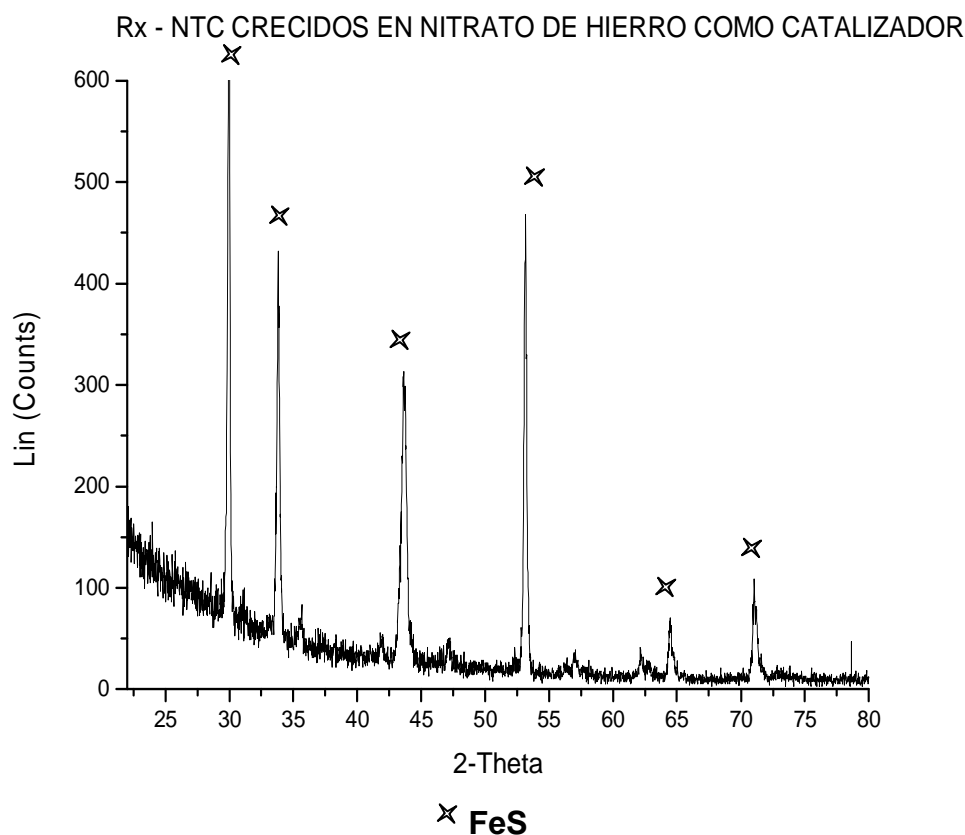


Figura 76. Rx muestra de NTCs crecidos en el sustrato con película delgada de nitrato de hierro, fuente del hierro como catalizador.

Las figuras 74, 75 y 76 son estudios de rayos x realizados a las muestras correspondientes al sustrato pulido sin catalizadores depositados, sustrato con película delgada de hierro y sustrato con película de nitrato de hierro respectivamente. Dicho estudio fue realizado a la superficie completa de todas las muestras, para que se tuviera un resultado promedio de todo lo que pudiera identificarse en ellas. En el estudio, no se pudo identificar ningún pico asociado a una fase cristalina del grafito, sólo identificó con ayuda de la base de datos ICDD-PDF2 (*International Centre for Diffraction Data-Powder Diffraction Files 2*) un compuesto, FeS, con fase hexagonal, el cual es el resultado de una reacción entre el hierro del sustrato y el de los catalizadores, con el azufre del disulfuro de carbono, precursor de carbono en el proceso de crecimiento.

Al igual que la presencia de azufre en nanofibras de carbono crecidas en presencia de disulfuro de carbono, al parecer otro componente característico que se produce por la presencia de dicho disulfuro al combinarse con el hierro de los catalizadores y del sustrato, es el compuesto FeS, cuya formación se ha reportado en otros experimentos [45] y como se muestra en la figura 77.

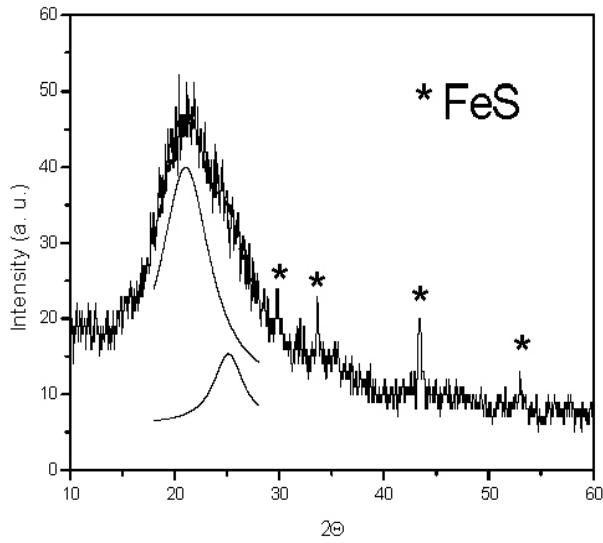


Figura 77. XRD de los nanotubos tomadas en el substrato donde fueron crecidas. Para ángulos pequeños de difracción se observa un amplio pico el cual puede ser descompuesto en dos picos: uno centrado en  $\sim 21^\circ$  correspondiente al substrato de cuarzo y el segundo asociado a grafito desordenado centrado alrededor de  $25.1^\circ$  [45].

---

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo, fue comprobar la hipótesis de si era posible crecer nanotubos de carbono en sustratos de baja pureza, con la técnica de descomposición térmica de vapores (CVD). Dicho propósito se cumplió y los resultados obtenidos son positivos, pues se logró el crecimiento de nanotubos de carbono en el material elegido en los tres casos de estudio: con el hierro del sustrato como catalizador, hierro puro en forma de película delgada y hierro proveniente de la descomposición del nitrato de hierro en forma de película delgada.

Como resultado del presente trabajo de investigación presentamos las siguientes conclusiones.

1. Se sintetizaron NTCs empleando la técnica de CVD usando disulfuro de carbono como la fuente del carbono y variantes de hierro como catalizador: el propio sustrato, hierro puro en forma de película delgada y nitrato de hierro como precursor del hierro.
2. El material empleado como sustrato corresponde a hierro alfa con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (figura 33) con una pequeña cantidad de manganeso (figura 31). Aunque no se pudo detectar la existencia de carbono por Rx y por EDS, es muy probable que el material corresponda al acero comercial conocido comúnmente como “cold rolled”, con bajo contenido de carbono.
3. El análisis estructural revela una alta producción de nanofibras y nanotubos de carbono de paredes múltiples y de naturaleza hueca. Lo anterior se confirma en el análisis realizado por microscopía electrónica de transmisión, en el que se observa un grosor considerable en las paredes internas de los nanotubos, lo que es característico de este tipo de estructuras y el contraste entre las paredes y el hueco interior de éstos (figura 65). Con este estudio, también se pudo determinar el valor de los diámetros externos de los nanotubos, que van desde 9 a 100 nm como se observa en las figuras 65 y 66. Sin embargo, se observó un estado inicial de grafitización de sus paredes, es decir, los nanotubos obtenidos muestran paredes defectuosas, además de que muestran la presencia de azufre en su estructura.
4. Las figuras 58, 59 y 60 son el resultado de este trabajo, NTCs y en cuanto a las aportaciones que se advirtieron que tuvo el catalizador en su desarrollo son: para la variante de emplear al sustrato mismo como catalizador, figura 58, se produjeron NTCs en cantidad **suficiente**, con diferentes diámetros y muy largos como se observa en la figura 71. La variante de hierro en forma de película delgada como catalizador, aportó un desarrollo **escaso** de NTCs como lo muestra la figura 59, son largos de diferentes diámetros como en la figura 70 y a diferencia de los otros casos algunos nanotubos muestran ramificaciones como en la figura 69. Para el caso en el que el catalizador fue hierro proveniente de la



---

descomposición de la película delgada de nitrato de hierro, los NTCs obtenidos son a simple vista **abundantes**, tanto que en el estudio de microscopía de transmisión puede notarse la diferencia de la cantidad de nanotubos detectada comparada con los otros casos y al igual que en los otros casos los diámetros y la longitud varían como se observa en la figura 66.

5. Respecto al efecto del tratamiento térmico sobre la superficie del sustrato, lo que se observó fue la modificación de la superficie del material, de una superficie plana y casi lisa, aparecen grumos en diferentes cantidades al igual que varió la cantidad de NTCs crecidos. Por ejemplo, en la figura 37, se observan grumos más grandes y de aspecto diferente a los observados en los otros dos casos, además de que se aprecian zonas en la que estos grumos no se desarrollaron igual, lo que puede explicar que no se hayan obtenido NTCs en gran cantidad a lo largo de toda la superficie del material. En cambio si se observa la figura 44, los grumos formados parecen estar a lo largo de toda la superficie y se observan en gran cantidad al igual que el número de NTCs crecidos en este medio.
6. En este trabajo, adicional a la obtención de nanotubos de carbono, se obtuvieron otras nanoestructuras a las que se les hizo referencia como, nanofibras, en cuyo crecimiento como en el caso de los NTCs, se observa cierto patrón dependiendo la variante de catalizador en la que se desarrollaron. Por ejemplo la variante de emplear al sustrato como catalizador figura 53 produjo aglomerados de estas nanofibras enrolladas entre sí. El hierro en forma de película delgada, figura 54, produjo nanofibras con orientación vertical y la variante de nitrato de hierro parece producir nanofibras sin ningún tipo de orientación preferencial.

Otro aspecto similar al desarrollo que se tuvo con los nanotubos de carbono, es la variación en la abundancia de las nanofibras obtenidas en cada variante, siendo la película de nitrato de hierro la fuente que produjo una mayor cantidad de estas nanoestructuras. El sustrato produjo una abundancia media y la película delgada de hierro produjo pocas de estas nanofibras (figura 59). En cuanto a la composición química de éstas (figura 56 y 57), todo indica que se conforman de azufre. La evidencia indirecta para concluir lo anterior, es que al observarlas al microscopio electrónico de transmisión, las barras se fundían ante la incidencia del haz de electrones transformándose en partículas esféricas, a causa de que el azufre tiene un bajo punto de fusión (aprox. 110 °C), lo que si se tratara de una estructura carbonácea, no sería posible bajo las condiciones normales de observación en dicho estudio.

---

## REFERENCIAS

- [1]. Imelda Luz Lembrino Pérez. Química 1. Edición 2. Ed. Cengage Learning Editores. 2006. 171-173.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Fostiropoulos, D. R. Huffman, "Solid C<sub>60</sub>: A New Form of Carbon", Nature 1990, 346-354.
- [3] Ball P. Designing the molecular World. New Jersey: Princeton; 1994.
- [4] Drexler KE. Engines of creation. Fourth Estate, London, 1990.
- [5] Saladin, M. Nanotechnology for the developing world. Chaos, Solutions and Fractals 30 (2006) 769-773.
- [6]. Charles P. Poole, Frank Owens. Introducción a la Nanotecnología. Reverte. 2007.4.
- [7] René R. Balandrán-Quintana, Gabriel Iván Romero-Villegas, Ana M. Mendoza-Wilson y Rogerio R. Sotelo-Mundo. Nanotubos de carbono y bionanotecnología. INCI v.33 n.5 Caracas mayo 2008. Pp. 331-336.
- [8] -Carbon nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications, Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, G. Avouris, Ph. vol. 80, Springer, Berlin, 2001.
- [9] -P. Ball. Nature 414(2001)142. Roll up for the revolution.
- [10] -T. Belin y F. Epron. Materials Science and Engineering B 119(2005)105. Characterization methods of carbon nanotubes: a review.
- [11] -T. Wang Odom. et al. J. Phys. Chem. 104(2000)2794. Structure and electronic properties of carbon nanotubes.
- [12] Physical properties of carbon nanotubes. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Imperial college press, London,1998.
- [13] - S. Iijima. Physica B 323(2002)1-5. Carbon nanotubes: past, present, and future.
- [14]. -M. Terrones. Annu. Rev. Mater.Res. 33(2003)419. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes.
- [15]. Collins y Avouris, 2000; Baughman *et al.*, 2002.
- [16].Carbon. The future material for advanced technology applications. G. Messina, S. Santagelo. Springer. Topic in applied physics, vol 100.
- [17]. Physical properties of carbon nanotubes. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Imperial college press, London,1998.

- 
- [18]. Carbon Nanotubes. Science and Applications. M. Meyyappan. Crc Press. Boca Raton, Florida, 2004.
- [19] K. Kempa et al., Nano Letters 3, 13(2003).
- [20] Y. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 86, 153120 (2005).
- [21] Rodrigo Segura, Wladimir Ibañez, y Patricio Häberle. MC-129. Síntesis de Nanotubos de Carbon mediante CVD. Universidad Técnica Federico Santa María. Av. España 1680, Valparaíso, Chile.
- [22] Bajpai, V.; Dai, L.; Ohashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5070.
- [23] Lee, C.; Park, J. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 2365.
- [24]. Terrones, M., Grobert, N., Olivares, J., Zhang, J.P., Terrones, H., Kordatos, K., Hsu, W.K., Hare, H.P., Townsend, P.D., Prassides, K., Cheetham, A.K., Kroto, H.W and Walton D.R.M. *Controlled production of aligned-nanotube bundles. Nature*, 388, (1997).
- [25]. Li, Y., Kim, W., Zhang, Y., Ronaldi, M., Wang, D. and Dai, H. *Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes J. Phys. Chem. B* 105 11424 (2001).
- [26] Cheung, C. L., Kurtz, A., Park, H. and Lieber, C. M. *Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes. J. Phys. Chem. B*, 106, 2429-2433 (2002).
- [27] M. Ipohorski, "Técnicas de Microscopía Electrónica", Quinto curso Latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma, Buenos Aires, Argentina, 2002, Pág. 228.
- [28] Yacamán, M, Gasga José, Microscopía Electrónica, Ed. FCE. México 1995, 38-87.
- [29] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 1981.
- [30] C. B Prater, "Vibrating Probe (AC) methods in atomic force microscopy, Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscope, Edited by S.H. Cohen et al., Plenum Press, New York, 1994.
- [31] S. K. García, Caracterización Morfológica de Películas de GaAs(N) por Microscopía de Fuerza Atómica, Tesis de Maestría. IIM-UNAM, 2004.
- [32]. F. Maya , Preparación de nanoestructuras de carbono, Tesis de Maestría. IIM-UNAM, 2004.
- [33] V.H. Meza, "Elaboración y Caracterización de aleaciones nanoestructuradas de Al/Mo", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias UNAM, 2003, 33.

- 
- [34] P. Ch. Poole, "Introduction to nanotechnology", Wiley Interscience, 1994, 55-56.
- [35] N. J. DiNardo, "Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces", editorial VCH, 120-123.
- [36]. J. W. Steeds, "An introduction to Analytical Electron Microscopy", ed. J. J. Hren, J.I. Goldstein and D.C., Joy. Plenum Press, New York, 1979, 387.
- [37]E Ruska, "Transmission electron microscope resolving power", Vacuum, Volume 15, Issue 7, July 1965, 380-385
- [38] A Ricard, Réactive Plasmas, SFV (Société Française de Vide), First Edition, Paris, 1996.
- [39] [www.chemskey.com](http://www.chemskey.com), "Elementos de Espectroscopia, Difracción de Electrones".
- [40]D. Mendoza. Optical Materials 29(2006)122-125. Electrical properties of carbon nanofibers synthesized using carbon disulfide as precursor.
- [41]D. Mendoza. Revista Mexicana de Física. 52(2006)1-5. Carbon Nanotubes Produced from Hexane and Ethanol.
- [42] L. Rosique. Tesis de Licenciatura. IIM-UNAM 2007.
- [43]. Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás, Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales Tecnología de materiales. Publicado por Ed. Univ. Politéc. Valencia, 2003
- [44]Pere Molera Sol. "Tratamientos térmicos de los metales". Publicado por Marcombo, 1991.
- [45]- D. Mendoza y P. Santiago, Rev. Mex. Fís., S63 (2007)9-12 aceptado para su publicación (2007). Synthesis of carbon nanofibers and nanotubes using carbon disulfide as the precursor.
- [46] Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA 2003.Síntesis de NTC mediante un proceso de deposición química en fase de vapor. D. Zilli. 10-12.