

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FISICO MATEMATICAS**



**ESTUDIO DE SUPERFICIES DE NANOTUBOS POR**  
**MEDIO DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA**

**T E S I S**

**EN OPCION AL GRADO DE LICENCIADO EN FISICA**

**PRESENTA:**

**CLAUDIA LIZETH ROBLEDO JIMENEZ**

**ASESORA: DRA. OXANA VASILIEVNA K.**

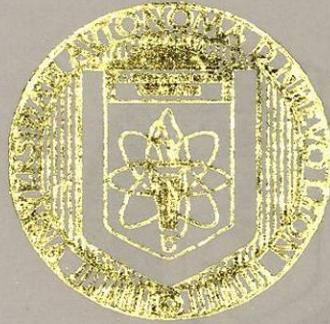
**SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. FEBRERO DE 2003**

TL  
T174  
.7  
.R63  
2003  
c.1



1080171467

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



ESTUDIO DE SUPERFICIES DE NANOTUBOS POR  
MEDIO DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

T E S I S

EN OPCION AL GRADO DE LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA:

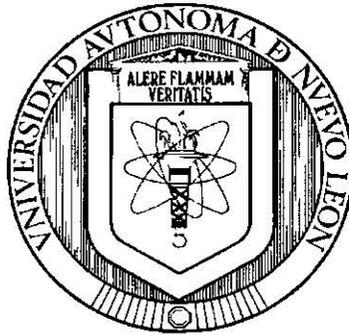
CLAUDIA LIZETH ROBLEDO JIMENEZ

ASESORA: DRA. OXANA VASILIEVNA K.

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. FEBRERO DE 2003

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**ESTUDIO DE SUPERFICIES DE NANOTUBOS POR  
MEDIO DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE LICENCIADO EN FÍSICA**

**PRESENTA:**

**CLAUDIA LIZETH ROBLEDO JIMÉNEZ**

**ASESORA:**

**DRA. OXANA VASILIEVNA KHARISSOVA**

San Nicolás de los Garza, N.L.

FEBRERO DE 2003.

**Este trabajo de investigación fue realizado con una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).**

# **AGRADECIMIENTOS.**

A **Dios** principalmente por darme la capacidad para estudiar esta carrera.

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** y a la **Facultad de Ciencias Físico Matemáticas**, por todo el apoyo brindado en la realización de mis estudios.

A la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica** y al **Laboratorio de Doctorado**, por brindarme la oportunidad de trabajar con el equipo necesario para mis estudios.

A la **Dra. Oxana Vasilievna Kharissova**, por guiarme en el trabajo de mi tesis, por todo su apoyo, paciencia, consejos y sobre todo por todas las enseñanzas.

A **Armando Hernández Castoreña** e **Israel Nieto López**, por proporcionarme las muestras necesarias para la realización de mi trabajo de tesis.

Al **Dr. Rubén Morones Ibarra** y al **Dr. Manuel García Méndez**, por sus observaciones y consejos en la culminación de todo este trabajo.

# DEDICATORIA.

Dedico esta tesis a las siguientes personas:

A mis padres, quienes además de darme la vida, me dieron una formación basada en la confianza, cosa que me ayudó a tomar la decisión de estudiar una carrera poco común. Además, porque durante toda mi vida y durante mi carrera especialmente, estuvieron ahí para brindarme palabras de aliento y su cariño incondicional.

A mi tía Estela Robledo, por brindarme la oportunidad de llegar hasta este punto, haciéndose cargo de mi manutención durante toda la carrera, brindándome siempre la tranquilidad de saber que nada me haría falta y haciendo cada vez más fuerte la sensación de ver mi sueño convertido en realidad. Tía Estela, todo mi cariño para ti.

A mis abuelos Juan y Alicia por sus diarias bendiciones, su reconocimiento al final de cada semestre y su apoyo económico siempre que lo requerí, para ustedes todo mi agradecimiento.

A mis hermanos, por su gran admiración hacia mí, porque eso me ha impulsado siempre a hacer las cosas lo mejor que puedo tratando de no defraudarles.

A mis primos Gabriela y César Grajeda y Carlos Zamora por recibirme con los brazos abiertos cuando llegué a vivir con ustedes, y por todo el apoyo moral que me brindaron haciéndome sentir parte de su familia.

A la familia Robledo Leija; Tío Nice, Tía Roble y mis primos Roble, Emma y Francisco, por sus oraciones, su apoyo, sus palabras de aliento y sobre todo, por los detalles sorpresa.

# ÍNDICE.

<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo I. Nanotecnología.</b>	3
1.1. Escala en nanotecnología.	3
1.2. Reseña histórica.	5
<b>Capítulo II. Microscopía de Fuerza Atómica.</b>	7
2.1. Fundamentos de la Microscopía de Fuerza Atómica.	7
2.2. Fuerzas en MFA.	9
2.3. Puntas en MFA.	13
<b>Capítulo III. Fullerenos y nanotubos de carbono.</b>	16
3.1. Formas alotrópicas del carbono.	16
3.2. Estructura y propiedades de los fullerenos y los nanotubos.	17
3.3. Aplicaciones de los fullerenos y nanotubos.	21
3.4. Síntesis de fullerenos y nanotubos.	23
<b>Capítulo IV. Metodología.</b>	26
4.1. Experimento.	26
4.2. Microscopía de Fuerza Atómica.	26
<b>Capítulo V. Resultados y Discusión.</b>	29
5.1. Condiciones óptimas de operación para el MFA.	29
5.2. Análisis de la superficie del vidrio de cuarzo antes del calentamiento.	30
5.3. Análisis de la superficie del vidrio de cuarzo después del calentamiento con MFA.	30
5.4. Análisis de la superficie del vidrio de cuarzo después del calentamiento con MET.	32
5.5. Análisis de las capas de nanotubos de carbono mediante MFA.	33
5.6. Análisis de los ángulos de las capas de nanotubos de carbono con MFA.	40

<b>Capítulo VI.</b>	<b>Conclusiones.</b>	50
<b>Capítulo VII.</b>	<b>Recomendaciones.</b>	51
<b>Capítulo VIII.</b>	<b>Referencias.</b>	52
<b>Capítulo IX.</b>	<b>Índice de tablas.</b>	55
<b>Capítulo X.</b>	<b>Índice de figuras.</b>	56
<b>Capítulo XI.</b>	<b>Resumen Autobiográfico.</b>	59

## RESUMEN.

Con el descubrimiento y utilización de Microscopía de Tunelamiento en 1982 y Microscopía de Fuerza Atómica en 1986 en el análisis de superficies de diferentes materiales se permite trabajar a escala nanométrica y en algunos casos llegar a angstroms.

En 1985 el doctor Harold Kroto de la Universidad de Sussex y sus colegas Richard Smalley y Robert Curl de la Universidad de Rice, publicaron el descubrimiento de una nueva molécula, el C<sub>60</sub>. Por otra parte, Kratchmer y sus colegas reportaron la obtención de cristales de C<sub>60</sub>.

Dentro de las principales aplicaciones de ellos, se encuentran la fabricación de materiales como: nanocápsulas para almacenar desechos radiactivos, inhibidores de enzimas relacionadas con virus como el del SIDA y nuevos materiales.

En 1991 Sumio Iijima encontró que el carbono podía formar fullerenos alargados o tubos muy pequeños llamados nanotubos. Los nanotubos han revolucionado la tecnología del carbono, ya que sus propiedades mecánicas son sorprendentes: son 100 veces más resistentes que el acero y 6 veces más ligeros. Por estas razones es importante producir nanotubos de carbono con determinadas dimensiones y características.

Estos materiales son producidos por diversos métodos: a) arco eléctrico, b) pirólisis de hidrocarburos sobre metales catalizadores, c) vaporización de sustratos metal/grafito por rayo láser.

En éste trabajo se muestra el estudio superficial de las muestras obtenidas mediante calentamiento por irradiación de microondas, haciendo uso de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

Al realizar el estudio de las superficies se encontró depósito de partículas de tamaño nanométrico, con diámetro de 160 a 400 nm.

Al observar con detalle las imágenes obtenidas y habiendo realizado mediciones, encontramos que las partículas depositadas son nanotubos de carbono de multicapa. El tamaño de capa está entre 78 y 156 angstroms. Pero la mayoría tienen un tamaño de 117 angstroms.

La distancia entre las capas, varía entre los 39 y 78 angstroms, siendo el tamaño de capa más común el de 38 angstroms.

Los nanotubos procesados por otros métodos siempre requieren purificación para separar las impurezas y los nanotubos obtenidos; además, con dichos métodos, se obtienen mezclas de estructuras diferentes de nanotubos, es por ello que en algunos casos utilizan microondas para separarlas y para alinear las partículas.

A diferencia de los nanotubos procesados por otros métodos, el método de irradiación del grafito por microondas produce los nanotubos bien alineados en una dirección y no se requiere la purificación que utilizan los otros métodos de procesamiento.

Se realizaron también mediciones de ángulos en las capas de la partícula abierta. Al analizar estos resultados, se encontró que mediante este estudio, se puede predecir por qué tipo de estructura están conformados los nanotubos producidos. En este trabajo se encontró que la estructura correspondiente a nuestros nanotubos es la helicoidal o quiral. Como ya es sabido que esta estructura le da a los nanotubos propiedades semiconductoras, nos permite decir que los nanotubos procesados por irradiación de microondas son nanotubos con propiedades semiconductoras. Dichas propiedades son muy importantes en electrónica y esperamos en un futuro cercano que estos nanotubos puedan ser utilizados para la fabricación de chips informáticos.

Los resultados obtenidos en este trabajo consolidan una metodología de análisis cuantitativo de superficies de nanotubos y partículas nanométricas.

# CAPÍTULO I.

## NANOTECNOLOGÍA.

### 1.1. Escala en nanotecnología.

Desde hace tiempo, el prefijo nano se ha hecho más común en varias áreas de la ciencia. La nanotecnología es el arte y la ciencia de construir dispositivos complejos y prácticos con precisión atómica. En un esfuerzo por construir máquinas útiles, los nanotecnólogos aplican las técnicas de la ingeniería al conocimiento generado por las ciencias que estudian las estructuras moleculares<sup>1</sup>.

La meta de la nanotecnología es la construcción de un amplio rango de artefactos cuyos componentes son razonablemente medidos en nanómetros.

Para comprender el tamaño de los objetos que son manipulados en nanotecnología, es necesario conocer la escala a la cual se trabaja.

Una exploración imaginativa de la nanotecnología requiere de conceptualizar las dos dimensiones esenciales de cualquier sistema material, el espacio y el tiempo, y cómo se relacionan con el mundo molecular.

Si como el filósofo griego Pitágoras decía: “El hombre es la medida de todas las cosas”, no es sorprendente que usemos un sistema de medidas con una unidad de longitud aproximadamente igual al tamaño de un ser humano. El sistema métrico, el cual fue propuesto por Gabriel Mouton, Vicario de Lyon, en 1670 y adoptado en Francia en 1795 subsiguiente a la Revolución Francesa, se fundamenta en dos unidades básicas: el metro y el kilogramo. Debido a que el sistema métrico es un sistema decimal, todas las unidades pueden ser extendidas en múltiplos de diez. Esto permite el uso de una colección de prefijos, cada uno de los cuales puede ser antepuesto a una unidad dada, que indica cada tercer orden de magnitud<sup>1</sup> como se muestra en la Tabla I.

Tabla I. Órdenes de magnitud en el sistema métrico decimal.

exa	$10^{18}$	1,000,000,000,000,000,000
peta-	$10^{15}$	1,000,000,000,000,000
tera-	$10^{12}$	1,000,000,000,000
giga-	$10^9$	1,000,000,000
mega-	$10^6$	1,000,000
kilo-	$10^3$	1,000
	$10^0$	1
mili-	$10^{-3}$	1/1,000
micro-	$10^{-6}$	1/1,000,000
<b>nano-</b>	<b><math>10^{-9}</math></b>	<b>1/1,000,000,000</b>
pico-	$10^{-12}$	1/1,000,000,000,000
femto-	$10^{-15}$	1/1,000,000,000,000,000
ato-	$10^{-18}$	1/1,000,000,000,000,000,000

El diámetro de un átomo es un poco más grande que un décimo de nanómetro. En consecuencia, las estructuras atómicas son razonablemente medidas con estas unidades. Ya que los átomos son increíblemente pequeños cómo se muestra en la Figura 1, en la última década tuvimos que construir herramientas no sólo para ver átomos individuales sino también manipularlos<sup>1</sup>.

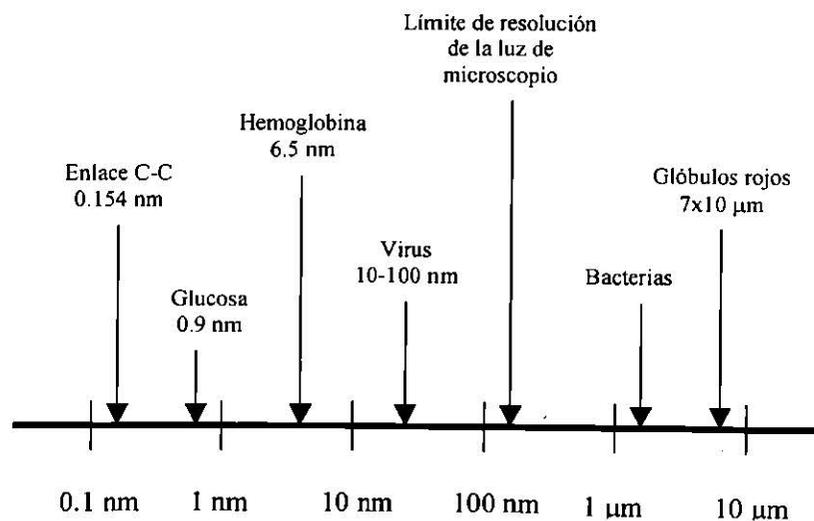


Figura 1. Tamaño relativo de átomos, biomoléculas, bacterias y células<sup>2</sup>.

## 1.2. Reseña histórica.

Uno de los desarrollos más importantes para el diseño y control de sistemas de tamaños inferiores a un micrón fue la invención del Microscopio de Tunelamiento (STM) en 1981. Este dispositivo diseñado por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, nos dio las primeras imágenes de átomos individuales<sup>3</sup>.

El STM, que les valió a Binnig y a Rohrer el Premio Nobel en física del año 1986, sólo obtenía imágenes de superficies conductoras, pero ésta limitación fue superada con el diseño del Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) en 1986, el cual puede obtener imágenes de superficies no conductoras con una resolución similar<sup>4</sup>.

En 1982, Eric Drexler introdujo el concepto de ingeniería molecular<sup>5</sup>.

En 1985 el descubrimiento de una nueva molécula de carbón sacudió a la comunidad científica. El carbono está presente en una amplia variedad de moléculas pero sólo se conocían dos formas puras de carbono, el grafito, que consta de capas bidimensionales y el diamante que es una red tridimensional de átomos entrelazados. En contraste, la molécula buckminsterfullereno contiene exactamente 60 átomos de carbono colocados en forma de un balón de fútbol cómo se muestra en la Figura 2.

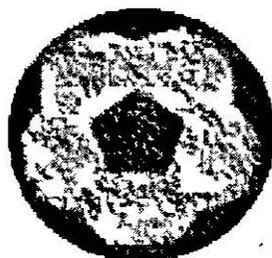


Figura 2. Balón de fútbol, la molécula tiene átomos de carbono en cada vértice.

Desde éste tiempo, varios investigadores empezaron a trabajar en ésta área.

En 1986, Eric Drexler publicó el primer libro sobre el potencial de la ingeniería molecular para una audiencia científica popular<sup>6</sup>.

En 1987, se desarrolló el primer trabajo de vida artificial en Los Alamos, Nuevo México, que reunió a 160 científicos de las áreas de computación, biología, física, antropología con el interés común de simular y sintetizar sistemas vivientes<sup>7</sup>.

En 1990, la primera conferencia internacional sobre nanotecnología fue expuesta en Palo Alto, California<sup>8</sup>.

En 1991, varias compañías anunciaron sus intenciones de invertir en la investigación de nanociencia. El vicepresidente de ciencia y tecnología de la IBM J. A. Armstrong escribió: “Creo que la nanociencia y la nanotecnología serán tema central en la siguiente era de la información y serán tan revolucionarias como la ciencia y la tecnología de la escala micrométrica lo han venido siendo desde los años 70...no sólo tenemos la habilidad de hacer nanoestructuras, sino que con la invención del microscopio de tunelamiento tenemos la habilidad mecánica de manipular, tanto como ver y medir estas estructuras...”<sup>9</sup>.

En 1991, el fullereno  $C_{60}$  fue nombrado “La molécula del año”, por la Asociación Americana por el Avance de la Ciencia, y apareció en la portada de Scientific American. En ese mismo año, los nanotubos fueron descubiertos por Iijima<sup>10</sup>.

Las propiedades tan interesantes de éstas moléculas han provocado que muchos investigadores se interesen en ellas, con lo cual, el avance tecnológico se da más rápidamente y las metas de la nanotecnología se van cumpliendo cada vez más pronto.

## CAPÍTULO II.

### MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

#### 2.1. Fundamentos de la Microscopía de Fuerza Atómica.

Debido a la necesidad de observar las cosas a niveles cada vez más pequeños, fue necesario desarrollar nuevas herramientas que permitieran dichas observaciones.

Como se mencionó en el capítulo I, en 1986 Binning en colaboración con Calvin Quate y Christopher Gerber desarrollaron la técnica de microscopía de fuerza atómica (MFA)<sup>6</sup>. Ésta técnica utiliza una punta, la cual no necesariamente tiene que ser conductora, cuya dirección es casi paralela a la superficie de tal forma que el borde es colocado justo arriba de la superficie, existiendo una fuerza entre la punta y la muestra.

La fuerza del microscopio donde ambas, fuerza normal y fuerza lateral, son medidas simultáneamente es llamada Fuerza de Fricción del Microscopio (FFM), y algunas veces también es llamada Fuerza Lateral del Microscopio (FLM)<sup>11</sup>.

La fuerza es un vector, así que en principio, deben medirse tres componentes. En la práctica, donde son usadas las puntas con fuerza anisotrópica constante, sólo son medidas dos componentes de la fuerza, la fuerza normal  $F_N$  y la fuerza lateral  $F_L$ . Para medir las fuerzas normal y lateral simultáneamente se implementan varios sensores de deflexión en los microscopios. Neubauer utiliza dos platillos sensores de capacitancia localizados cerca de la punta<sup>12</sup>. Marti<sup>11</sup> y Amer<sup>13</sup> han inventado una técnica de desviación de la viga óptica, donde doblando en dirección normal y con movimiento torsional de la punta son captadas simultáneamente en un detector de fotodiodo. Mc Clelland introdujo un interferómetro de doble fibra<sup>14</sup>. Este

microscopio usa dos interferómetros de fibra óptica del tipo desarrollado por Rugar<sup>15</sup> para medir la deflexión de la punta a lo largo de dos direcciones ortogonales que forman un ángulo de  $45^\circ$  con respecto a la normal de la superficie. La fuerza de fricción y la fuerza normal son medidas por la diferencia y la suma de las dos señales en los interferómetros. Recientemente, Brugger<sup>16</sup> y Kassing<sup>17</sup> presentaron puntas donde dos puentes de Wheatstone con sensores piezoresistivos son implementados a la base. La suma de las señales de ambos puentes da la fuerza normal, donde la diferencia de señal es proporcional a la torsión de la punta. Una implementación posible en alto vacío se muestra en la Figura 3, la cual está basada en el método de deflexión de la viga. Se utilizan motores esféricos para posicionar la viga del láser incidente en la punta y la viga reflejada en el fotodiodo.

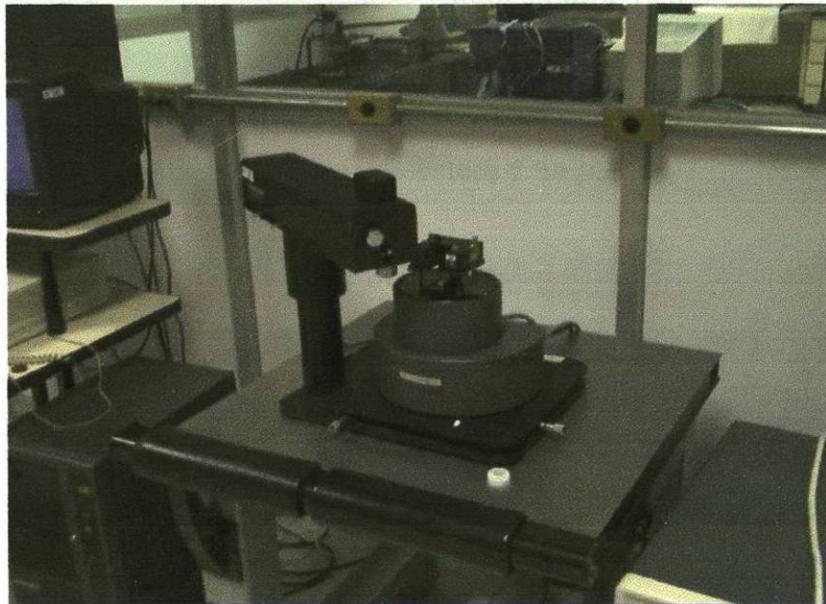


Figura 3. Microscopio de Fuerza Atómica.

En 1987 Mate demostró la primera observación de fricción a escala atómica<sup>18</sup>. Las fuerzas de fricción de 300 nm de radio grabadas en una punta de tungsteno sobre grafito en aire fueron medidas con un interferómetro de no fibra<sup>19</sup>.

## 2.2. Fuerzas en MFA.

El microscopio de fuerza atómica, se fundamenta en la medición de las fuerzas de repulsión o atracción entre la punta (que va montada en una viga flexible) y la muestra a analizar. La función de la viga es trasladar la fuerza que actúa sobre la punta, manifestando deflexiones que se pueden monitorear de diversas formas.

### a) Fuerzas de Van der Waals.

La fuerza asociada más comúnmente a la MFA es la fuerza interatómica de *Van der Waals*.

Para distancias por encima de un Å a cientos de Å las fuerzas de Van der Waals son significativas. Pueden ser usadas para medir la topografía de superficies con una resolución de unos cuantos nanómetros<sup>20</sup>. La interacción entre diferentes geometrías como plano contra plano, esfera contra plano y cilindros cruzados puede ser calculada por integración, asumiendo aditividad, la constante de Hamaker específica para cada material puede ser definida. Por ejemplo, la ecuación 1, muestra la fuerza entre una esfera y un plano

$$F(D) = -\frac{AR}{6D^2} \quad (1)$$

donde  $R$  es el radio,  $D$  la distancia entre la esfera y el plano y  $A$  la constante de Hamaker. La asunción de aditividad ignora la existencia de reflexiones múltiples. Las reflexiones múltiples ocurren cuando un átomo A induce un dipolo en el átomo B. Al mismo tiempo, el campo del átomo A polariza a otro átomo C. El dipolo inducido al átomo C, influencia al átomo B. Por consiguiente el campo del átomo A alcanza al átomo B y por reflexión desde el átomo C.

En la Figura 4 se presenta la dependencia de la fuerza de Van der Waals de la distancia entre la punta y la muestra.

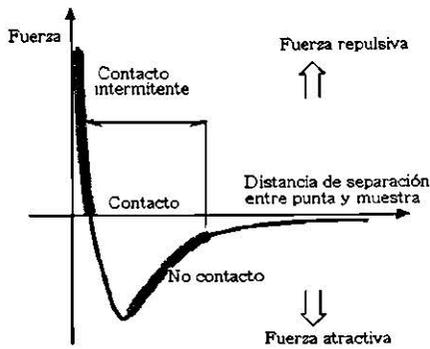


Figura 4. Fuerza interatómica vs. Distancia de separación entre punta y muestra.

En la Figura 4 se muestran dos modos en los cuales trabaja el microscopio de fuerza atómica, el modo de *contacto* y el modo de *no contacto*.

En el modo de contacto, la viga se posiciona a unos ángstroms de la superficie de la muestra y la fuerza entre la muestra y la viga es repulsiva. En el modo de no contacto, la viga se posiciona entre diez y cien ángstroms de la superficie de la muestra y la fuerza entre la muestra y la viga es atractiva.

Existe otro modo de trabajo del microscopio de fuerza atómica que es un modo intermedio entre el modo de contacto y el modo de no contacto, que se denomina modo intermitente. Actualmente, existen más modalidades de operación que se han desarrollado para lograr un mejor análisis superficial, entre ellas podemos mencionar, el modo de fuerza lateral, el modo de fuerza magnética y otras metodologías que se desarrollan para casos más específicos, principalmente en áreas como biomateriales, materiales semiconductores y catalizadores<sup>21</sup>.

## b) Fuerzas magnéticas.

La microestructura magnética juega un rol importante en la ciencia y la tecnología. Todo el almacenamiento de datos de las computadoras actuales está basado en medios de grabación magnética. Por consiguiente se ha realizado un gran esfuerzo por investigar las fuerzas magnéticas en MFA. Este tipo de fuerza de

microscopía fue descubierta en un campo independiente y es llamada fuerza magnética de microscopía (FMM). Básicamente, una punta ferromagnética examina la pared de la estructura de una muestra ferromagnética. En la actualidad, la mayoría de las mediciones se han realizado a una distancia de algunos cientos de ángstroms. Por consiguiente, podemos despreciar las mayoría de las fuerzas que decrecen más rápidamente. Debido al principio de superposición, las fuerzas magnéticas pueden ser sumadas y una teoría ha revelado que explica la mayoría de los resultados experimentales<sup>22</sup>.

#### **c) Fuerzas electrostáticas.**

De forma similar a las fuerzas magnéticas, podemos aplicar la teoría de Maxwell al tratamiento de la interacción entre la punta cargada y las regiones cargadas de un aislante. Stern<sup>23</sup> estudió la dispersión de cargas localizadas en una superficie de polímero las cuales pueden ser generadas por un pulso de voltaje. Se encontró una desviación de la proporción de dispersión de la carga de los valores macroscópicos. Terris<sup>24</sup> depositó cargas por contacto mecánico (sin pulsos de voltaje) entre la punta y la muestra y midió la distribución de carga, así como la proporción de la carga positiva y negativa cuando se colocaban lado a lado en la muestra. Otra aplicación es la observación del dominio de paredes ferroeléctricas por fuerzas electrostáticas<sup>25</sup>. El movimiento de cargas individuales fue estudiado por Schönenberger y Alvarado con experimentos de electrificación en PMMA<sup>26</sup>. Ellos pudieron demostrar que la sensibilidad de la fuerza era suficiente para detectar fuerzas electrostáticas de portadores de cargas individuales.

#### **d) Fuerzas capilares.**

Las fuerzas capilares juegan un rol esencial en mediciones de microscopía de tunelamiento y microscopía de fuerza atómica en aire. Una reducción de las fuerzas capilares se logra cubriendo la muestra hidrófila y la punta con moléculas que generan una superficie hidrófoba. Entonces las superficies no serán cubiertas

por láminas delgadas de agua y las fuerzas de capilaridad serán reducidas. Sumergiendo todo el sistema punta-muestra en el líquido se puede remover completamente la interacción capilar<sup>22</sup>.

#### **e) Fuerzas de corto alcance.**

Las fuerzas de Van der Waals, magnética, electrostática y capilar, tienen en común que todas son de largo alcance. Por lo tanto, una gran parte de la punta contribuirá a la fuerza. La definición de esta “punta efectiva” es algo arbitraria, pero normalmente se hace con una esfera con un radio de algunos cientos de ángstroms. Esta esfera corresponde a la parte homogéneamente magnetizada, polarizada y cargada de la punta. El tamaño de la punta se elige de modo que esté relacionada estrechamente con la resolución observada en MFA.

En el caso de las fuerzas de corto alcance, la “punta efectiva” es más pequeña. Para dar una resolución atómica real el tamaño de la punta debe ser comparable con las dimensiones atómicas. Para distancias menores a unos cuantos ángstroms la punta y la muestra están en contacto. Se asume que la fuerza del microscopio sigue estrechamente el contorno de la densidad de carga total. De esta manera las imágenes pueden ser identificadas con la topografía. Tenemos que tener en mente que la asunción es válida sólo cuando la superficie es suficientemente homogénea que la influencia de las variaciones locales de elasticidad no son fuertes<sup>22</sup>.

En escala atómica, varios efectos contribuyen al contraste de la imagen.

- *La repulsión de Pauli y la repulsión iónica* juegan un papel importante. Estas fuerzas impiden que la punta penetre en la muestra, y dan una explicación simple a las arrugas atómicas observadas, las cuales surgen de las variaciones de la densidad total de carga.
- *Adhesión metálica*. Esta interacción se vuelve importante cuando dos metales se acercan tanto uno al otro que sus funciones de onda se traslapan

y el intercambio de electrón se vuelve importante. Este es un efecto cuántico y conduce a una atracción que es exponencialmente dependiente de la distancia. La adhesión metálica fue estudiada teóricamente por Ferrante y sus colaboradores<sup>27</sup> quienes encontraron un comportamiento universal de la energía de adhesión para diferentes metales. Chen postuló que existe una estrecha relación entre la conductancia de tunelamiento y la fuerza<sup>28</sup>.

- ➔ *Fricción.* La componente de la fuerza paralela a la superficie llamada fuerza de fricción puede ser bastante grande. Mate<sup>18</sup> demostró que estas fuerzas de fricción varían en una escala atómica.
- ➔ *Elasticidad.* Las deformaciones elásticas pueden jugar un papel importante en el contraste de la imagen. La teoría de Tomanek<sup>29</sup> predice que en materiales formados por capas, cómo el grafito, se pueden observar las variaciones en la elasticidad local por medio de MFA.
- ➔ *Deformación plástica.* Landman ha estudiado la interacción punta-muestra en geometrías de MFA y STM mediante cálculos de dinámica molecular<sup>30</sup>. Sus simulaciones muestran fuertes deformaciones plásticas para algunos arreglos metal-metal y silicón-silicón frecuentemente acompañados por colapsos completos de las geometrías originales de la punta y la muestra. Estos resultados indican que hay límites en los materiales de la punta convenientes en las aplicaciones a los materiales de la muestra específicos. Estos cálculos proporcionan una de las más valiosas herramientas teóricas para entender los procesos en MFA y STM en escala atómica.

### **2.3. Puntas en MFA.**

Actualmente existen dos técnicas de producción de puntas. En la primera un alambre delgado o una lámina delgada es doblado y grabado electroquímicamente. Por medio de este método se pueden preparar puntas con un radio de curvatura menor a 1000 Å. Este es el método más común en el campo de la MFA donde se requiere de puntas ferromagnéticas.

El segundo método de preparación de puntas, que se muestra en la Figura 5, involucra técnicas de micro-fabricación. Existen varias generaciones de puntas generadas por éste método. La primera generación son puntas simples de forma rectangular o triangular. Se utilizan máscaras de fotografía normales para definir la forma de las puntas. Con excepción del espesor, las dimensiones geométricas como longitud y anchura son bien conocidas y altamente reproducibles, lo cual facilita la calibración de las puntas. Pequeños fragmentos de varios materiales como el diamante, son adheridos al final de estas puntas, proveyendo una buena punta para sondeo<sup>22</sup>. La pieza de diamante que se coloca puede ser formada por un tetraedro confinado por caras cristalográficas<sup>31</sup>. Se han logrado algunos progresos en el uso de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en lugar de  $\text{SiO}_2$ . Las puntas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  son menos frágiles y el grosor puede ser reducido desde  $1.5 \mu\text{m}$  a  $0.3 \mu\text{m}$ . La segunda generación son puntas con un radio de curvatura pequeño. En 1989 dos grupos tuvieron éxito al producir por primera vez estas puntas. Tom Albrecht de la Universidad Stanford ha descubierto un procedimiento donde se graban huecos piramidales en la oblea de silicón. Después se deposita una película de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , la cual sigue los contornos del silicón. Cuando el silicón es grabado a distancia en la región de la punta, los lugares libres tienen puntas piramidales las cuales son una réplica de los huecos previos en el silicón<sup>22</sup>.

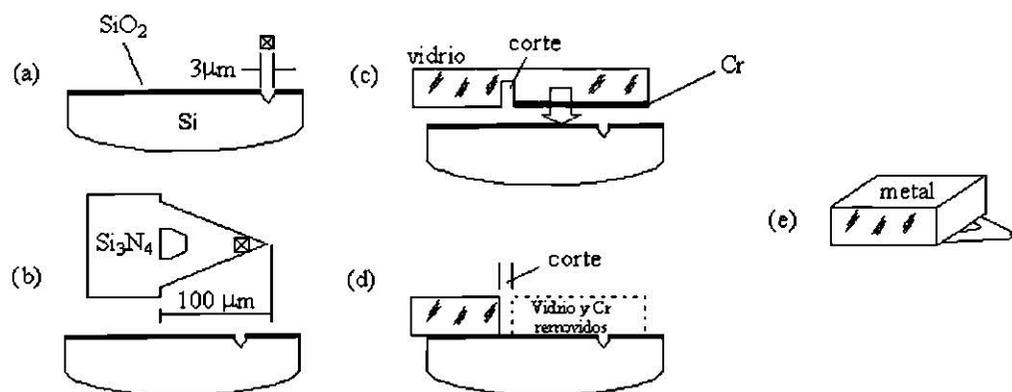


Figura 5. Microfabricación de puntas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con puntillas integradas<sup>32</sup>. (a) Un hueco piramidal es grabado en la oblea de silicón. (b) Se deposita una película de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (c) Una placa de vidrio se adhiere a la superficie de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (d) El corte libera las áreas cubiertas de Cr removidas de la placa de vidrio. (e) Una cubierta metálica es depositada sobre la parte trasera de la punta.

Este método proporciona puntas con una agudeza de menos de 300 Å.

En la actualidad hay una variedad de puntas microfabricadas con puntillas integradas que están comercialmente disponibles.

## CAPÍTULO III.

### FULLERENOS Y NANOTUBOS DE CARBONO.

#### 3.1. Formas alotrópicas del carbono.

Desde hace tiempo se conocen dos modificaciones fundamentales del carbono: el diamante y el grafito, cuyas estructuras se muestran en la Figura 6.

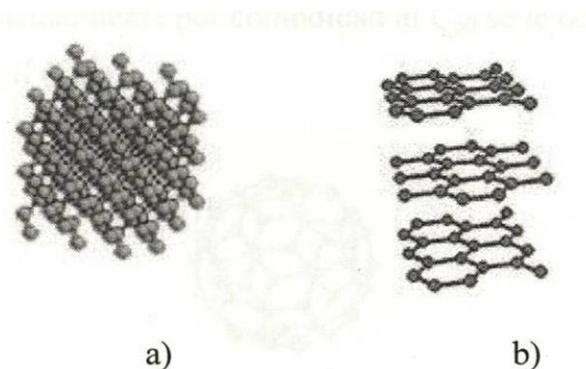


Figura 6. Formas alotrópicas del carbono; a) estructura del diamante, b) estructura del grafito.

El carbono es un elemento conocido desde tiempos prehistóricos y constituye el 0.20% de la corteza terrestre. Es un elemento abundante en el sol, las estrellas, los cometas y la atmósfera (de nuestro planeta y de otros más, en forma de  $\text{CO}_2$ ). Es un no-metal, inodoro e insípido, e insoluble en la mayoría de los disolventes, aunque puede disolverse en algunos metales fundidos tales como el hierro, el cobalto y el níquel.

Actualmente, podemos encontrarlo en la naturaleza en cuatro formas alotrópicas, que son: grafito, diamante, fullerenos y nanotubos; centraremos nuestra atención, a éstos dos últimos.

### 3.2. Estructura y propiedades de los fullerenos y los nanotubos.

Los fullerenos son formas sólidas de un número finito de átomos de carbono unidos entre sí para formar estructuras huecas cerradas. Destacan por su geometría tridimensional altamente simétrica. Los fullerenos fueron descubiertos por Richard Smalley<sup>33</sup>, Robert Curl<sup>34</sup> y Harold Kroto<sup>35</sup> en 1985. La forma más interesante y abundante es la del C<sub>60</sub> que posee una geometría idéntica a la de un balón de fútbol y conocida como Buckminsterfullerene en honor a Richard Buckminster Fuller (1895-1983) diseñador de los domos geodésicos los cuales son cúpulas esféricas de cristal fabricadas en base a láminas de vidrio en forma pentagonal y hexagonal, unidas por sus lados actualmente por comodidad al C<sub>60</sub> se le denomina únicamente Fullerenos<sup>36</sup> o buckyball (Figura 7).

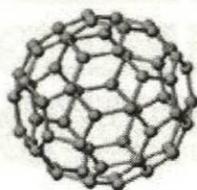


Figura 7. Estructura del C<sub>60</sub> o buckyball.

Su estructura cristalina es una red cúbica centrada en las caras en la que cada partícula dista de la contigua por algo más de 10 Å (Figura 8).

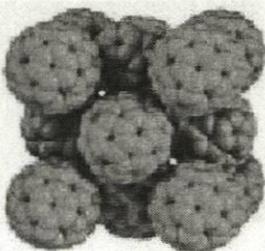


Figura 8. Estructura cristalina del C<sub>60</sub>.

El descubrimiento de las sorprendentes propiedades de estos compuestos, les valió la obtención del premio Nobel de Química a Harold Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl en 1996, porque ellos vieron la importancia que tenían estas nuevas partículas en el desarrollo de la tecnología.

Los fullerenos son más comunes de lo que podemos pensar, pues se han encontrado en el humo y hollín de combustiones, en las estrellas (como las gigantes rojas), y en los meteoros.

Los científicos han encontrado que la estructura de los fullerenos, puede extenderse, formando largos tubos de carbono, cuyo diámetro es del orden de nanómetros y son llamados nanotubos (Figura 9).

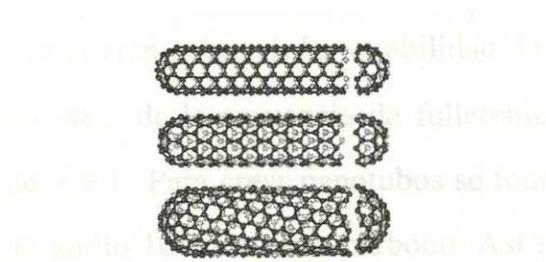


Figura 9. Estructura de un nanotubo.

Los nanotubos fueron descubiertos por el japonés Sumio Iijima en 1991<sup>37</sup> (Figura 10).

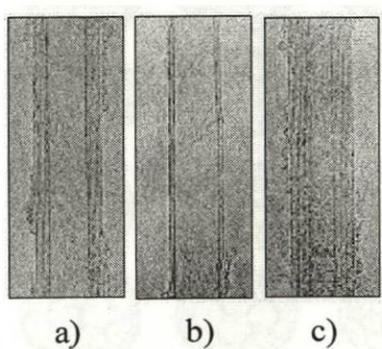


Figura 10. Imágenes de nanotubos obtenidas por Iijima usando Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM); a) y c) nanotubos de multicapa, b) nanotubos de monocapa.

Los fullerenos y los nanotubos satisfacen el teorema de Euler (1). El teorema relaciona el número de vértices ( $v$ ), enlaces covalentes o bordes ( $e$ ) y caras ( $f$ ):

$$v - e + f = 2 \quad (1)$$

Si el número de pentágonos es  $p$  y las otras caras,  $(f - p)$  son todas hexagonales, entonces el número duplicado de bordes (ya que cada uno pertenece a ambas caras) es:  $5p + 6(f - p)$  que también es igual al número de vértices triplicado por los átomos que se encuentran en la vecindad de tres caras. Esto nos lleva a que  $p = 12$  y un nanotubo sin imperfecciones debe tener 12 pentágonos, tal y como ocurre con el  $C_{60}$ . El patrón hexagonal en su superficie se debe al grafito en sí. La estructura obedece a la necesidad de crear elementos perfectamente simétricos. Las redes hexagonales se cierran sobre sí. La estabilidad de  $C_n^{2+}$  se ha encontrado para  $n = 74, 80, 82, 86, 88...$  de la secuencia de fullerenium con  $n = 60 + 6k$  con la condición de que  $k \neq 1$ . Para crear nanotubos se toma un  $C_{60}$ , se corta a la mitad y se inserta como anillo 10 átomos de carbono. Así se obtienen estructuras en incrementos de 10,  $C_{60}, C_{70}, C_{80}...$  etc.<sup>36</sup> (Figura 11).

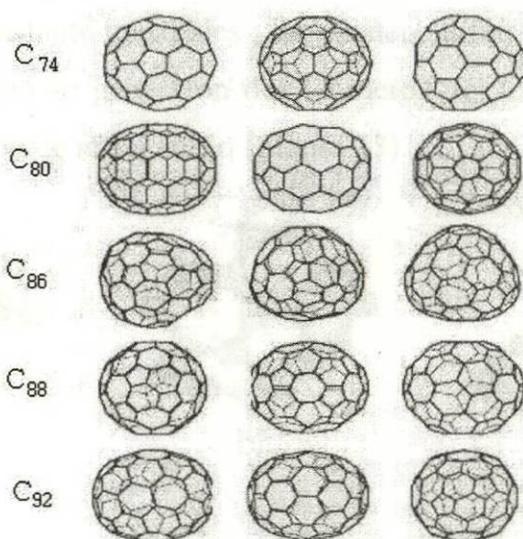


Figura 11. Secuencia de los fullerenos.

Además del  $C_{60}$ , también hay fullerenos de más carbonos como vimos anteriormente,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{86}$ , etc. y de menos carbonos como el  $C_{32}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{58}$ .

Algunos científicos de Estados Unidos y Alemania<sup>38</sup>, han logrado producir el fullereno más pequeño posible. Es una molécula de  $C_{20}$ , que consta solamente de 12 pentágonos.

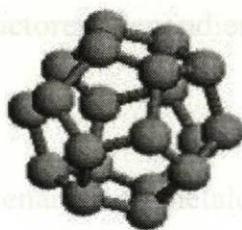


Figura 12. Estructura del  $C_{20}$ .

Para producirlo, se comenzó con una molécula de dodecahedrano  $C_{20}H_{20}$ . Primero se reemplazó el hidrógeno con bromo, pues éste último genera enlaces más débiles con el carbono, luego se retiró el bromo, quedando solamente  $C_{20}$ . Estas moléculas son bastante inestables y su existencia fue confirmada gracias a la espectroscopia. También se generaron dos isómeros del  $C_{20}$ , una es en forma de tazón, y la otra en forma de aro o anillo (Figura 13).

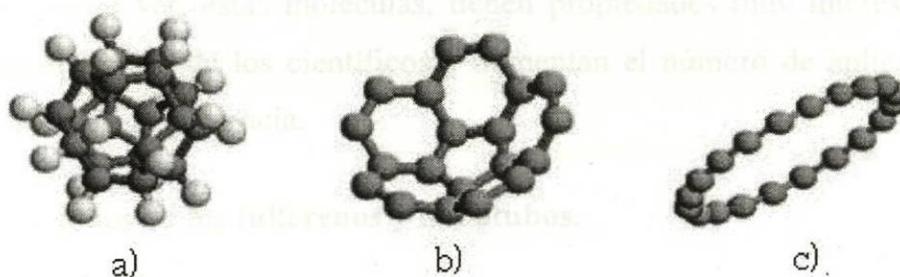


Figura 13. a) Estructura del dodecahedrano, b) Estructura del isómero de  $C_{20}$  en forma de tazón, c) Estructura del isómero de  $C_{20}$  en forma de anillo.

Ya que las estructuras del grafito y los nanotubos y fullerenos son muy diferentes, esto nos permite esperar que las propiedades sean diferentes.

Dentro de las propiedades de los nanotubos podemos mencionar:

- Son de color marrón oscuro.
- El grafito es semi-metal; los nanotubos y fullerenos tienen la capacidad de ser metales o semiconductores, dependiendo de su estructura, diámetro y helicidad.
- Son huecos y pueden rellenarse con metales.
- Son elásticos y resistentes.
- Tienen elevada relación radio/longitud que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes.
- Tienen elevada resistencia mecánica. Se ha comprobado que tienen mayor resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las fibras de carbono.

Como se puede ver, estas moléculas, tienen propiedades muy interesantes, que despiertan el interés de los científicos y aumentan el número de aplicaciones en diversos campos de la ciencia.

### **3.3. Aplicaciones de los fullerenos y nanotubos.**

Los fullerenos tienen múltiples aplicaciones. Por ejemplo, debido a que mecánicamente son más resistentes que el acero, el Centro de Investigación Paul Pascal (CRPP) de Burdeos, en colaboración con el Grupo de Dinámica de Fases Condensadas (GDPC-CNRS / Universidad Montpellier 2), ha desarrollado un procedimiento de puesta en forma en cintas y fibras de estos nanotubos de

carbono. Esta tecnología que permite pasar de una escala nanométrica a una escala micrométrica deja entrever numerosas aplicaciones, en particular la producción de textiles de alta resistencia con propiedades superiores a las fibras de carbono tejidas que sirven ya de refuerzo de estructura para las alas de aviones y los chalecos antibalas.

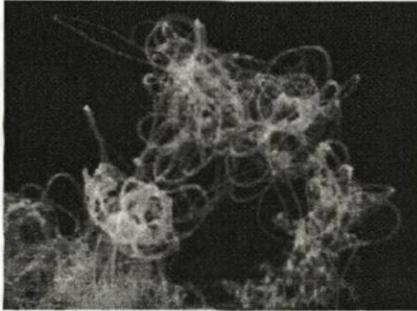


Figura 14. Fibras de carbono de solo 10-20 nanómetros de espesor y algunas micras de largo.

Además se están utilizando nanotubos para crear transistores que pueden dar pie a la creación de chips informáticos que sean más pequeños y más rápidos que los de silicio<sup>39</sup>.

Entre otras de las aplicaciones están los plásticos conductores de electricidad fabricados añadiéndole al plástico pequeñas cantidades de estas moléculas. Los plásticos conductores se utilizan en la industria automotriz para ahorrar pintura que antes se desperdiciaba y lograr capas más uniformes en procesos con pistola spray que se aplica por medio de gotitas de pintura electrónicamente cargadas sobre los plásticos conductores.

Los fullerenos y nanotubos no sólo tienen aplicaciones en nanotecnología, o electrónica, sino que también en otras ramas de la ciencia. En cuanto a medicina, predice que los fullerenos por ser tan pequeñitos, pueden introducirse en las células, para modificar sus módulos; y que en el futuro pueden ser aplicados en quimioterapia en oncología y en enfermedades virales. Se ha encontrado por

ejemplo, que un tipo de metanofullereno soluble en agua, es capaz de inhibir la proteasa del virus del SIDA.

También, el hecho de que los nanotubos puedan programarse para realizar toda clase de funciones y replicar procesos naturales, a dado pauta para que se pueda decir que son materiales inteligentes capaces de recrear el movimiento de un músculo. En recientes investigaciones, un grupo de personas, ha logrado diseñar un mecanismo compuesto por nanotubos que imita los movimientos de un músculo humano. Una aplicación más para los nanotubos, es como transportadores de hidrógeno. Aunque todavía no se sabe bien a bien como es que los nanotubos absorben hidrógeno, se piensa que pueden ser utilizados para transportarlo. El proyecto que se desea desarrollar implementando esta propiedad, es el de la creación de un automóvil ecológico que funcione en base a reacciones entre hidrógeno y oxígeno, cuyo residuo o desecho, sería simplemente agua.

Aunque todas estas aplicaciones todavía están lejos de ser producidas a gran escala para uso comercial, lo importante es que se ha despertado el interés en el estudio de estas moléculas, y que gracias a la investigación continua, podrían, en un futuro, dar soluciones a muchos problemas actuales.

Para poder dar solución a éstos problemas, numerosos investigadores se han preocupado por producir los nanotubos y fullerenos utilizando diferentes métodos, para lograr obtener ya sea nanotubos de mayor longitud o poblaciones más numerosas de nanotubos.

#### **3.4. Síntesis de fullerenos y nanotubos.**

Obtener los fullerenos, no es muy complicado, pues como se mencionó anteriormente, están presentes en el hollín y el humo de las combustiones; el problema es que al purificar el hollín, alrededor de un 1% es de fullerenos.

Actualmente existen diversos métodos que lo que buscan hacer es, más que producir los fullerenos, incrementar su población. Entre los métodos podemos citar<sup>36</sup>:

**a) Método de Smalley, Kroto y Curl.**

Este método, es denominado evaporación de grafito. Y consiste en calentar el grafito en una ampolla de cuarzo en un horno a 1200°C. Los fullerenos se forman cuando el carbón vaporizado se deposita y condensa en una atmósfera inerte. Generalmente se utiliza una mezcla de argón, ya que es un gas noble. Se dispara un láser específico del equipo. Cuando los átomos van perdiendo energía se forman aglomerados. El material se recolecta enfriando un ánodo de cobre.



Figura 15. Una ampolla con solución extraída del hollín de carbón.

**b) Método Kroto.**

Consiste en calentar dentro de una campana de cristal, unas varillas de carbón. Se utilizan placas de recolección del hollín, fabricadas de bromuro de potasio (KBr). La longitud de las varillas es de alrededor de 6 y 7 centímetros. La cámara se evacua y se deja ingresar helio. Se purga la cámara y se deja ingresar helio nuevamente. Con una fuente de poder de soldadura se calientan las varillas durante 15 a 20 segundos. Finalmente el carbón se depositará en forma de hollín, en la campana de cristal.

### c) Método de depositación termoquímica de vapor.

Los investigadores han desarrollado un método denominado CVD, por sus siglas en inglés “thermal chemical Carbon Vapor Deposition”, cuyo objetivo principal es mejorar la producción de nanotubos de carbono. El método CVD es superior a otros respecto a pureza, concentración y alineación controlada.

En el trabajo, se reportaron crecimientos de nanotubos bien alineados verticalmente en un área de cobalto y óxido de silicio como substrato, por CVD de acetileno. Antes del crecimiento de los nanotubos, las partículas catalíticas nanométricas de cobalto son formadas por ácido fluorhídrico líquido y subsecuentes emisiones de gas amoniaco de la superficie del cobalto depositado sobre el óxido de silicio, este paso es crucial para controlar el tamaño y el alineamiento vertical de los nanotubos de carbono. Después de preparar el substrato le suministraron gas acetileno a un flujo de 20-80 cm<sup>3</sup> estándar durante 10 a 20 minutos a la misma temperatura. Hicieron fluir argón dentro del reactor de CVD mientras se incrementaba y reducía la temperatura.

Lo que hallaron finalmente, fue una alta concentración de nanotubos en la superficie de cobalto; después de hacer los análisis microscópicos hallaron que todas las muestras de nanotubos presentaban una apariencia a plantas de bambú, o sea que el nanotubo aparecía seccionado a varios compartimentos.

Como se mencionó antes, desde que los nanotubos fueron descubiertos, muchos investigadores se han interesado en desarrollar nuevos métodos para producirlos. Se propone un método alternativo a los anteriormente mencionados, que es la producción de nanotubos vaporizando grafito por irradiación de microondas. Éste método, ya se había propuesto y llevado a cabo en dos ocasiones, pero ninguna de las dos reportó resultados favorables. La forma en que nosotros propusimos llevar a cabo éste método consistió en calentar grafito por medio de irradiación de microondas utilizando un vidrio de cuarzo como depósito para el vapor de grafito.

Propusimos éste método porque nos resultaba sencillo de reproducir, ya que contábamos con todos los elementos necesarios para llevar a cabo el experimento.

# CAPÍTULO IV.

## METODOLOGÍA.

### 4.1. Experimento.

Para el experimento se utilizó grafito con un 99.8% de pureza. El grafito se puso en un crisol y sobre él se colocó un vidrio de cuarzo recubierto con pintura de plata y se calentó en un horno de microondas tipo convencional que trabaja con una potencia de 800 W a una frecuencia de 2.45 GHz. El tiempo de calentamiento fue de 60 minutos. El modelo del experimento puede apreciarse en la Figura 16.

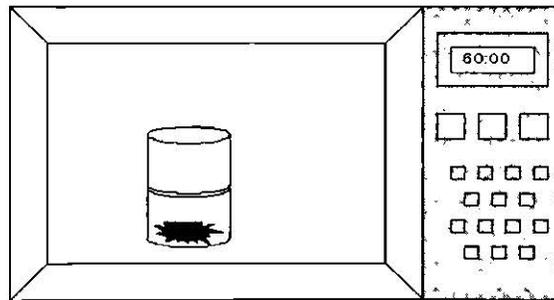


Figura 16. Modelo del experimento realizado.

### 4.2. Microscopía de fuerza atómica.

Para el análisis topográfico de las superficies de nanotubos se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica que trabaja en el modo de contacto en aire. Previo a esto fue necesario determinar las condiciones óptimas de operación de MFA.

Los barridos se realizaron en bajo voltaje ya que en este modo se tiene mayor sensibilidad.<sup>40</sup>

Se utilizó un escáner de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ , el cual posee una resolución atómica en la dirección X-Y y una resolución de menos de  $5\text{Å}$  en la dirección Z. El equipo del microscopio está integrado por el microscopio Auto Probe CP, una computadora, un microscopio óptico del CP y un monitor de televisión.

El microscopio Auto Probe CP se controla desde una estación de trabajo mediante los controles electrónicos y las imágenes obtenidas que son de  $512 \times 512$  pixeles, se revelan en la pantalla del monitor de la computadora. Dichas imágenes se analizaron mediante un software instalado en la estación de trabajo. El microscopio óptico, se utiliza para observar la muestra y la ubicación del cantilever.

El MFA está colocado sobre una base que lo aísla de las vibraciones con cuatro puntos de suspensión integral automática que operan a una presión de 80 Psi, sin la cual sería imposible estabilizar la señal cuando se trabaja en escalas muy pequeñas.

Para este análisis se utilizaron puntas “ultralever”. En la Figura 17 se muestra la imagen de la punta utilizada en este trabajo y en la Tabla II se muestran sus especificaciones.

Las imágenes que se obtuvieron, se realizaron variando la ganancia, la frecuencia, y el tamaño de barrido, el cual se hizo desde  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  hasta  $1\mu \times 1\mu$  en zonas diferentes seleccionadas aleatoriamente. Se trabajó a temperatura ambiente, que en este caso es de alrededor de  $20^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

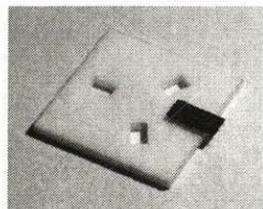


Figura 17. Imagen de una punta ultralever.

Tabla II. Especificaciones de las puntas utilizadas.

Tipo	A
Modo de operación	Contacto
Longitud	180 $\mu\text{m}$
Anchura	25 $\mu\text{m}$
Espesor	1 $\mu\text{m}$
Constante de fuerza	0.26 N/m
Frecuencia de resonancia	40 kHz

# CAPÍTULO V.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 5.1. Condiciones óptimas de operación para el MFA.

El MFA fue utilizado en su modalidad de contacto manteniendo la fuerza a la deflexión de la punta constante, a través de un lazo de retroalimentación que conecta el escáner con el diodo fotodetector de posición.

Fueron evaluados de manera cualitativa las condiciones de fuerza y frecuencia de barrido para el escáner, basándonos en la obtención de imágenes claras y nítidas, con la restricción de que las muestras no fueran dañadas por la punta. Para este propósito se usaron muestras en forma plana. Se encontró que con fuerza del orden de  $10^{-9}$ N y las frecuencias de barrido de 1 Hz se obtienen las mejores imágenes.

También fue observado que utilizando la punta nueva, las imágenes obtenidas eran de mayor calidad.

En la Figura 18 se muestra el efecto que produce el polvo depositado en la punta, el cual provoca que las imágenes disminuyan su calidad. Algo similar, fue reportado en un artículo de H.Y. Nie y N.S. McIntyre<sup>41</sup>.

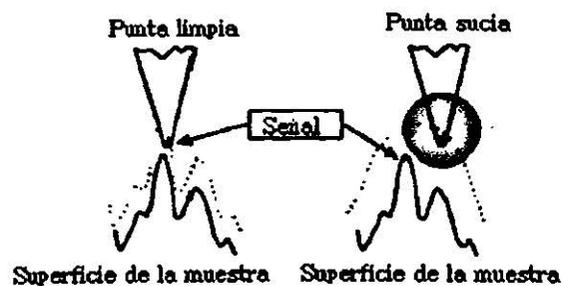


Figura 18. Efecto que produce una punta sucia al momento de hacer el barrido de superficie<sup>41</sup>.

## 5.2. Análisis de la superficie del vidrio de cuarzo antes del calentamiento.

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, un catalizador aumenta la velocidad del proceso. En nuestro trabajo utilizamos como catalizador pintura de plata.

Se obtuvieron imágenes tridimensionales que reflejan la microestructura de la superficie del vidrio recubierto con pintura de plata antes del calentamiento. En la Figura 19 se presentan dichas imágenes.

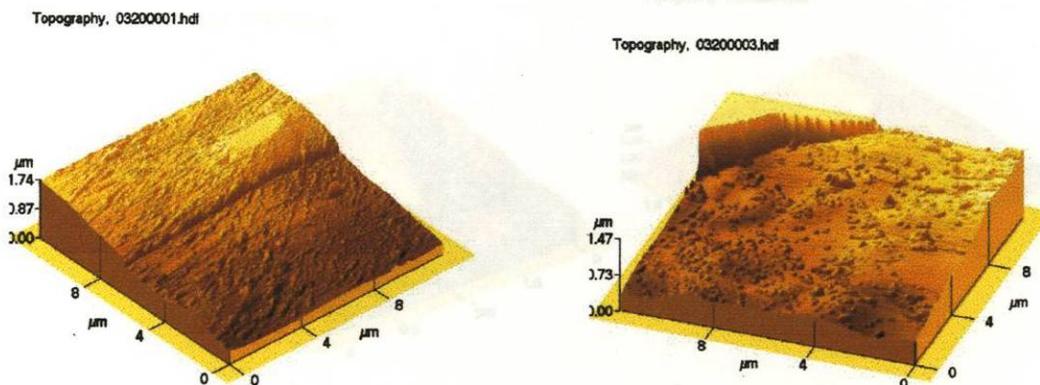


Figura 19. Imágenes tomadas en diferentes posiciones de la superficie del vidrio de cuarzo con recubrimiento de plata antes de calentar.

## 5.3. Análisis de la superficie del vidrio de cuarzo después del calentamiento con MFA.

Se realizó el calentamiento de las muestras por medio de microondas. En la Figura 20 se muestran las imágenes tridimensionales que se obtuvieron donde se aprecia de manera clara y nítida la morfología superficial con partículas alargadas. A medida que se disminuye el tamaño de barrido, se observan más detalles en la superficie en cuestión.

Debido a que los nanotubos tienen estructura alargada, se puede predecir que éstas partículas obtenidas pertenecen a nanotubos.

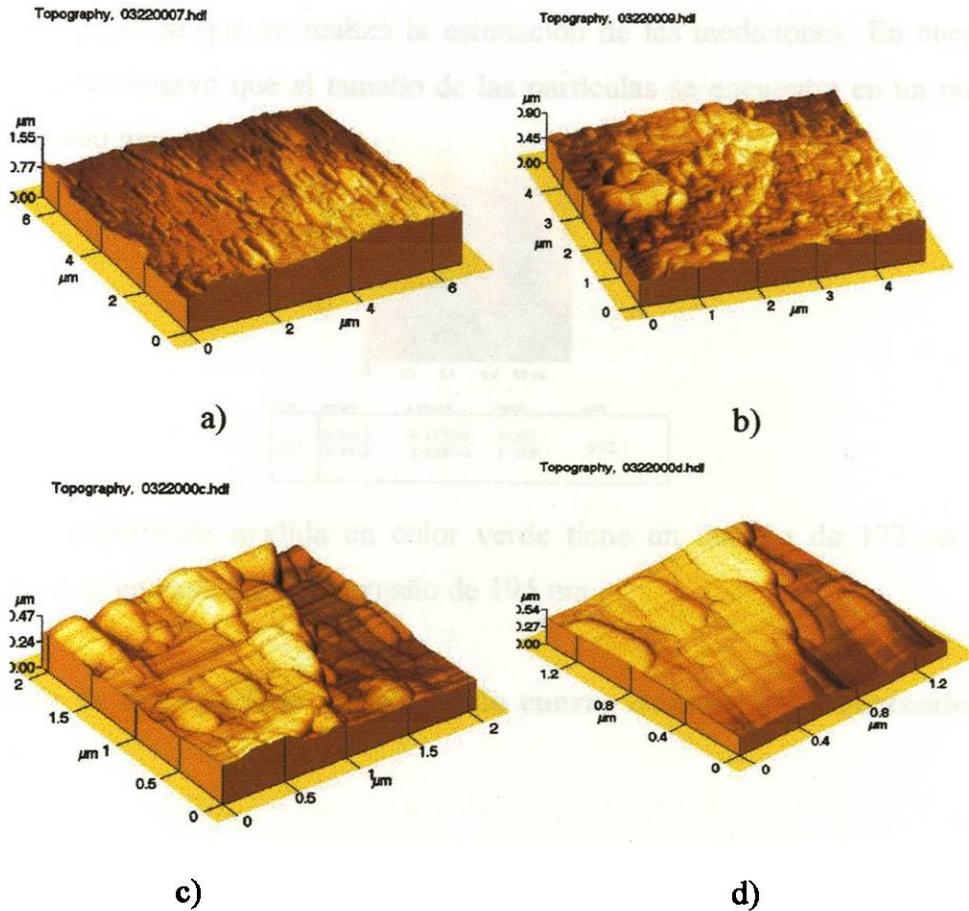


Figura 20. Imágenes de la superficie de vidrio de cuarzo después de calentamiento. a) barrido de 6x6 μm, b) barrido de 4x4 μm, c) barrido de 2x2 μm, d) barrido de 1.2x1.2 μm.

En la Figura 21, se muestra la imagen con el barrido de menor tamaño posible realizable con el escáner utilizado.

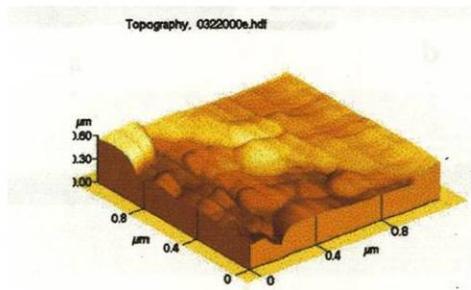


Figura 21. Imagen de la superficie de cuarzo después de calentamiento, con barrido de 1x1 μm.

En la Figura 22, se puede observar que no todas las partículas son del mismo tamaño y la forma en que se realizó la estimación de las mediciones. En nuestro experimento, se observó que el tamaño de las partículas se encuentra en un rango de 160 nm a 400 nm.

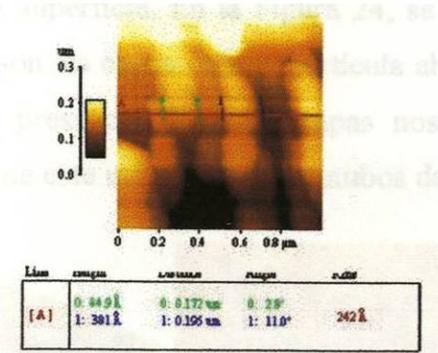


Figura 22. La partícula medida en color verde tiene un tamaño de 172 nm, la partícula medida en azul, tiene un tamaño de 195 nm.

#### 5.4. Análisis de la superficie del vidrio de cuarzo después del calentamiento con MET.

Para estar seguros de que se trata de nanotubos de carbono, se hicieron análisis con Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). En la Figura 23 se pueden observar los nanotubos de carbono de multicapa con claridad.

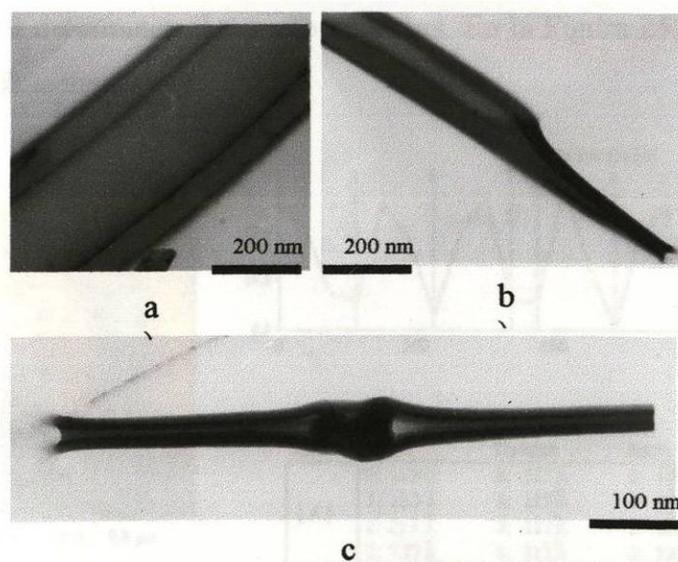


Figura 23. a) y b) Imagen en MET de un nanotubo de carbono de multicapa, c) Imagen en MET de un nanotubo de carbono con una partícula en su interior.

### 5.5. Análisis de las capas de nanotubos de carbono mediante MFA.

Como se dijo anteriormente, al efectuar un barrido más pequeño, se pueden apreciar más detalles de la superficie. En la Figura 24, se observa una especie de “surcos”. Estos “surcos”, son las capas de una partícula abierta sobre la superficie del vidrio de cuarzo. La presencia de estas capas nos permite decir que las partículas obtenidas mediante este método son nanotubos de carbono de multicapa.

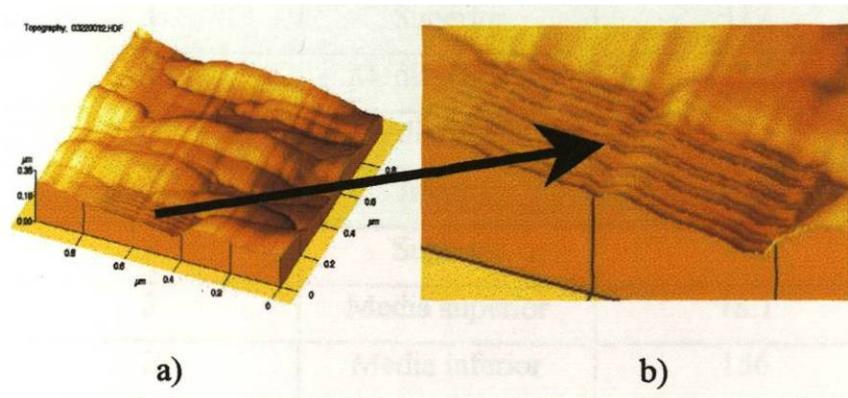


Figura 24. a) Imagen de la superficie con una partícula abierta, b) ampliación de la zona donde aparece la partícula abierta.

Se realizaron mediciones en diversas posiciones de la región mostrada en la Figura 24 b) para determinar el tamaño de capas. En la Figura 25, se muestra como se realizaron dichas mediciones.

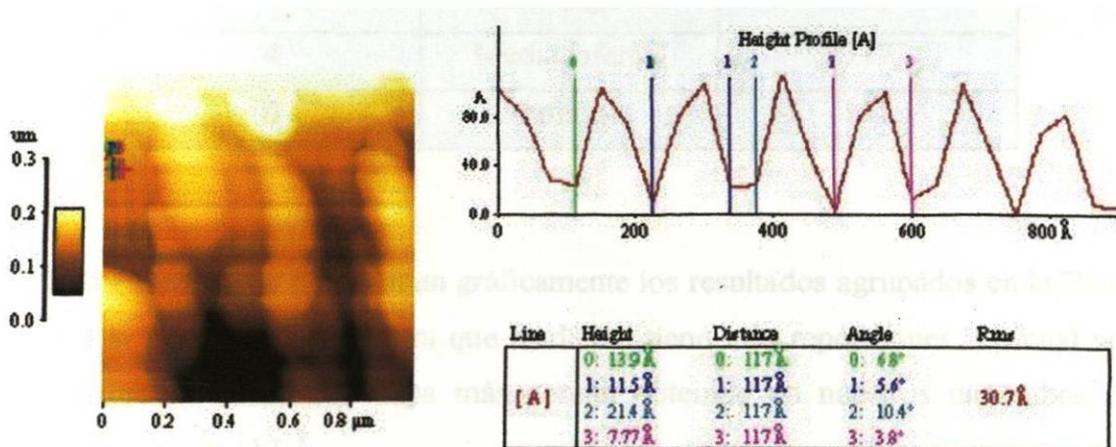


Figura 25. Imagen que muestra las mediciones de tamaños de capas.

Como se mencionó, se realizaron mediciones en diferentes posiciones de la región con capas. Las mediciones, se agrupan en la Tabla III.

Tabla III. Mediciones de tamaños de capas.

Capa	Posición	Distancia (Å)
1	Superior	117
1	Media superior	117
1	Media inferior	78.1
1	Inferior	117
2	Superior	117
2	Media superior	78.1
2	Media inferior	156
2	Inferior	117
3	Superior	117
3	Media superior	156
3	Media inferior	117
3	Inferior	117
4	Superior	117
4	Media superior	117
4	Media inferior	117
4	Inferior	117

En la Figura 26 se representan gráficamente los resultados agrupados en la Tabla III. En la Figura 27 se muestra que medición tiene más repeticiones. Lo cual nos indica que el tamaño de capa más común obtenido en nuestros nanotubos de carbono es el de 117 Å.

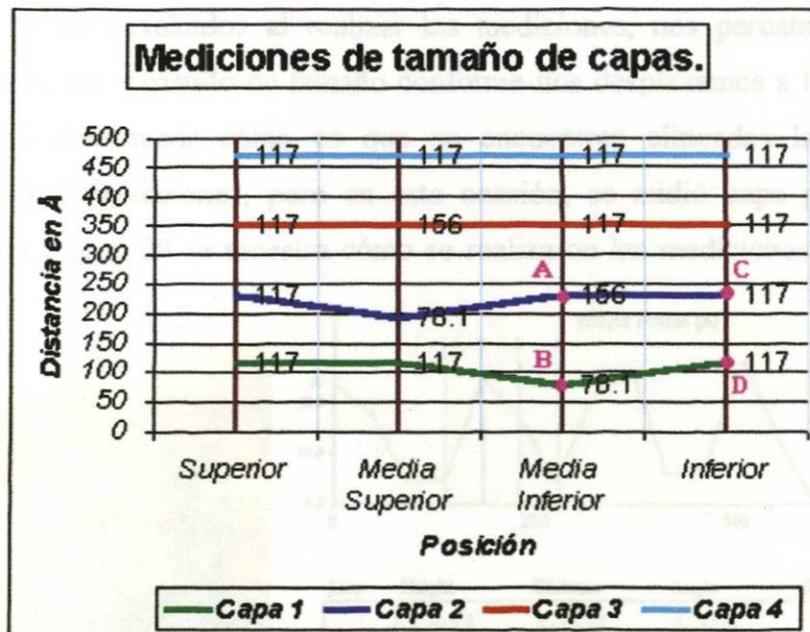


Figura 26. Gráfico de mediciones de tamaños de capas. (La medición de cada capa se realiza tomando como referencia la capa anterior. De esta forma, la distancia entre el punto A y B es de 156 Å, y la distancia entre el punto C y D es de 117 Å, aún y cuando el punto A y el punto C coincidan en la misma línea).

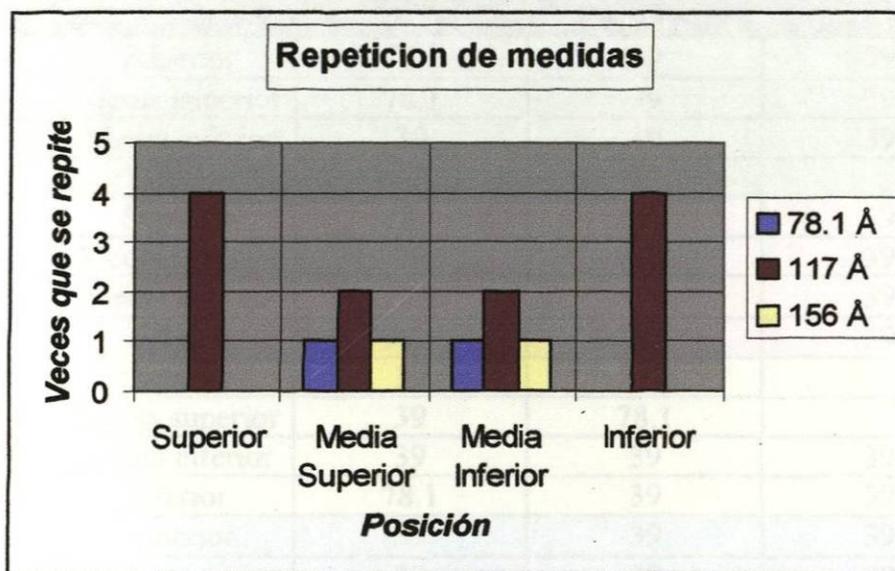


Figura 27. Gráfico de frecuencias de mediciones.

Al analizar los resultados al realizar las mediciones, nos percatamos de que algunas capas van variando de tamaño conforme nos desplazamos a lo largo de la región. Para determinar cómo es que se encuentran alineadas las capas, se realizaron otras mediciones, pero en esta ocasión, se midió capa por capa, en partes. En la Figura 28 se muestra cómo se realizaron las mediciones de capa por partes.

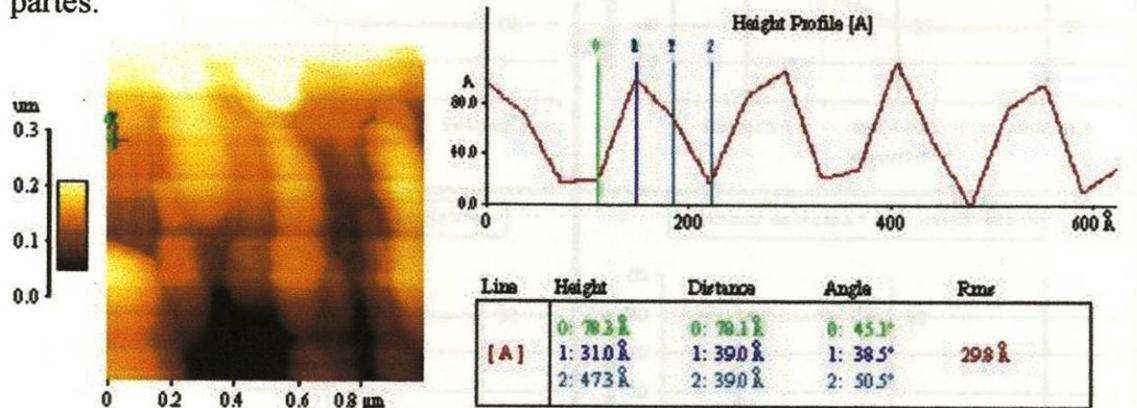


Figura 28. Mediciones de capas por partes.

Los resultados de todas las mediciones, se agrupan en la Tabla IV.

Tabla IV. Mediciones de capas por partes en diferentes posiciones.

Capa	Posición	Distancia 1 (Å)	Distancia 2 (Å)	Distancia 3 (Å)
1	Superior	78.1	39	39
1	Media superior	78.1	39	39
1	Media inferior	39	39	39
1	Inferior	39	39	
2	Superior	78.1	39	39
2	Media superior	39	78.1	39
2	Media inferior	78.1	39	39
2	Inferior	78.1	39	39
3	Superior	39	78.1	
3	Media superior	39	78.1	
3	Media inferior	39	39	39
3	Inferior	78.1	39	39
4	Superior	39	39	39
4	Media superior	39	39	39
4	Media inferior	39	39	39
4	Inferior	39	39	

En la Figura 29 a 32, se muestran representados gráficamente las mediciones para las capas 1, 2, 3 y 4.

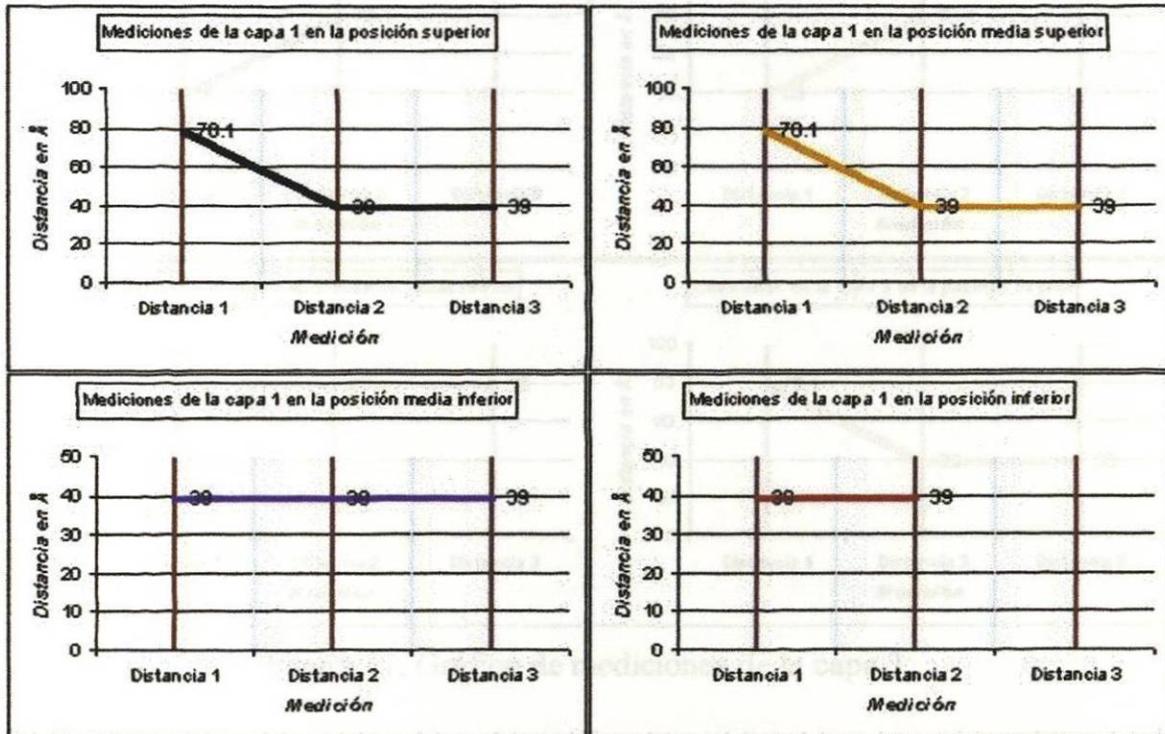


Figura 29. Gráfico de mediciones de la capa 1.

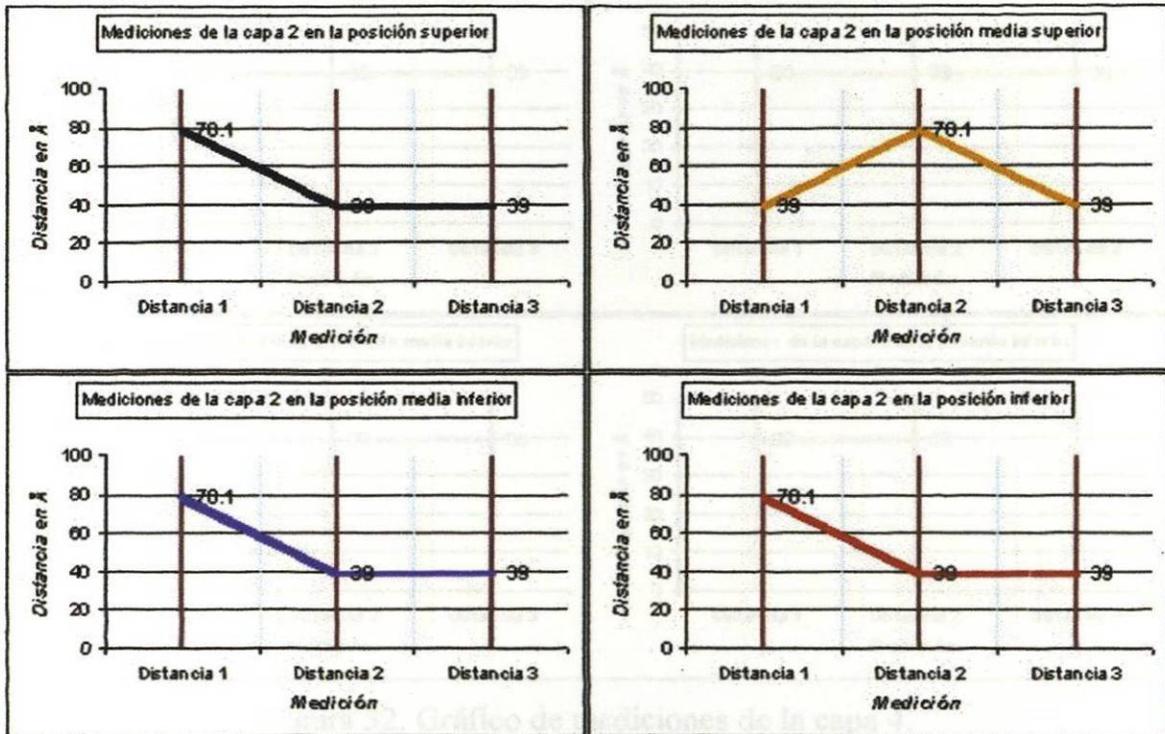


Figura 30. Gráfico de mediciones de la capa 2.

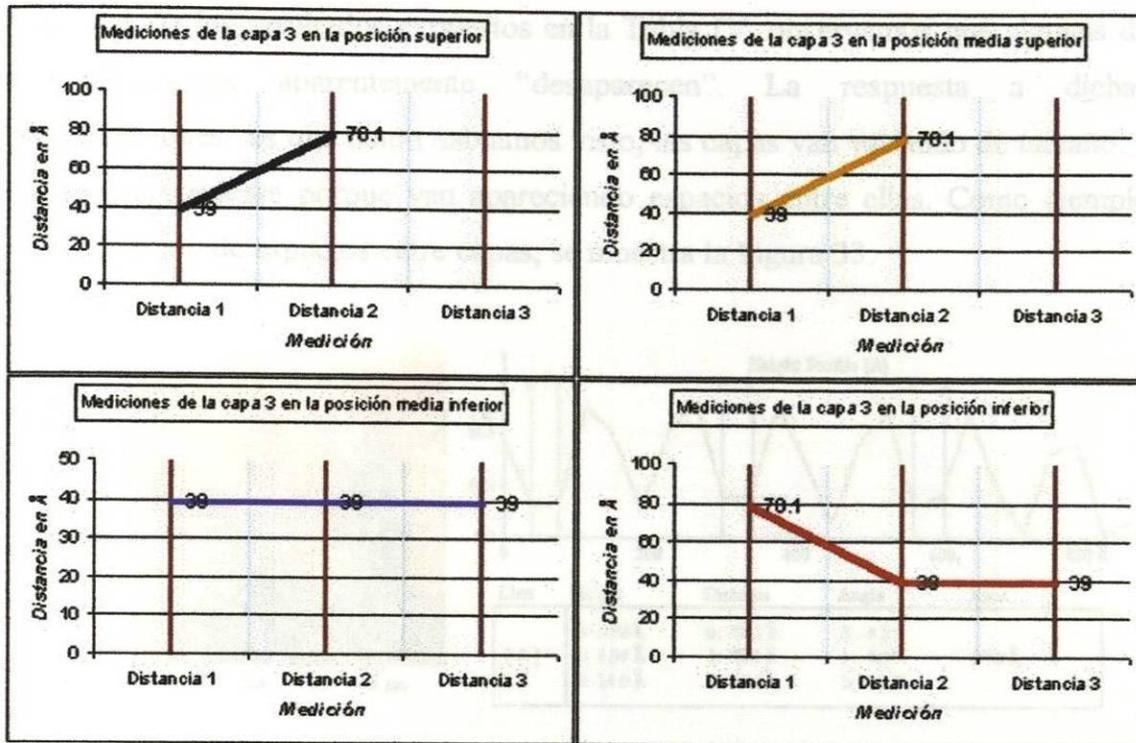


Figura 31. Gráfico de mediciones de la capa 3.

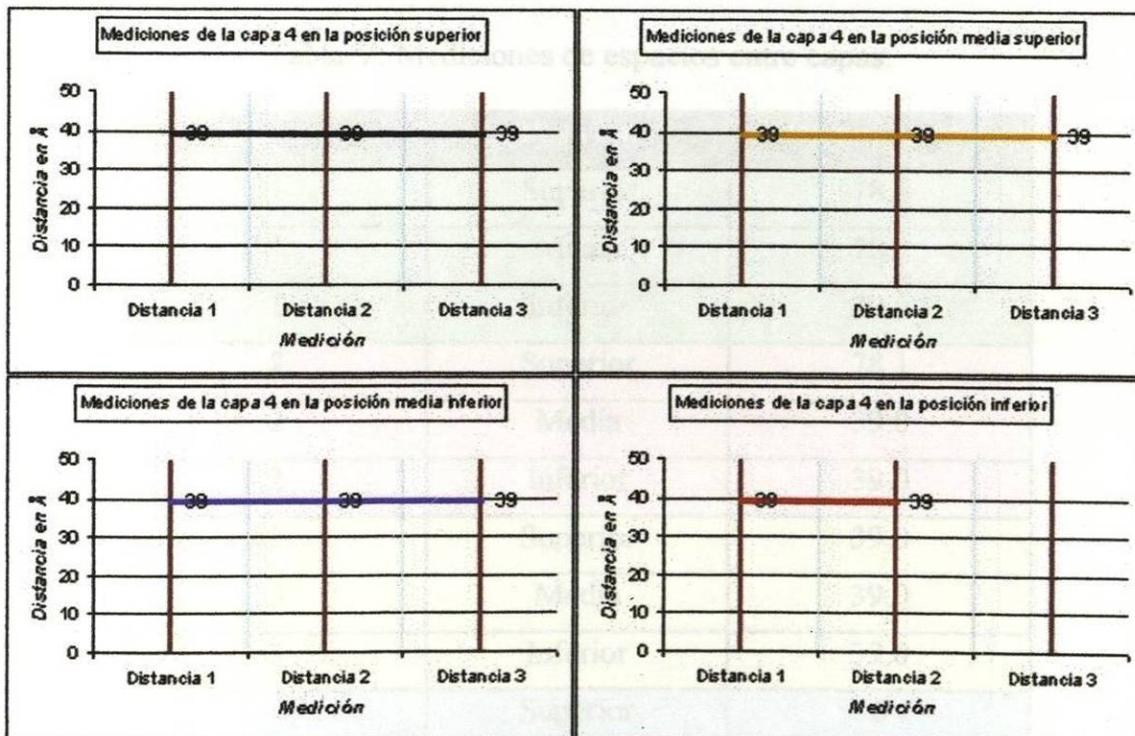


Figura 32. Gráfico de mediciones de la capa 4.

Al analizar los resultados expuestos en la Tabla IV, observamos que algunas de las mediciones aparentemente “desaparecen”. La respuesta a dichas “desapariciones” es que como habíamos visto, las capas van variando de tamaño, y varían precisamente porque van apareciendo espacios entre ellas. Como ejemplo de la medición de espacios entre capas, se muestra la Figura 33.

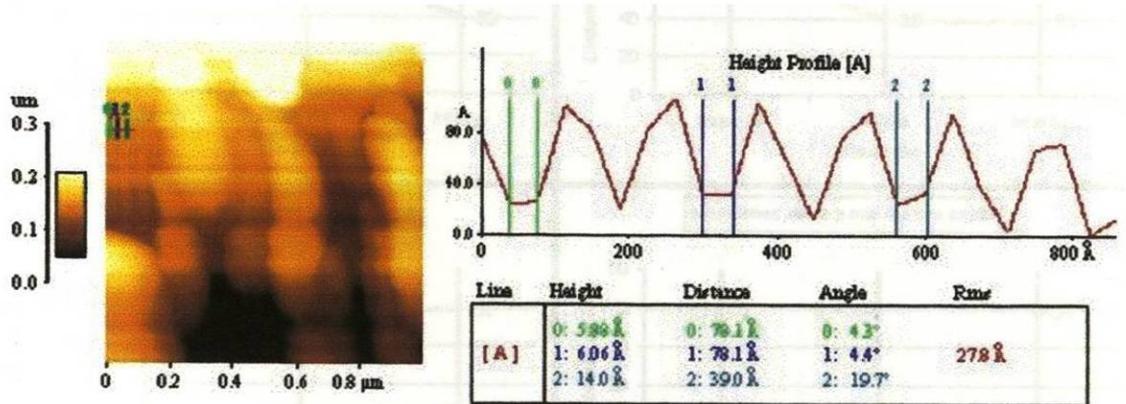


Figura 33. Mediciones de espacios entre capas.

Las mediciones realizadas, se agruparon en la Tabla V.

Tabla V. Mediciones de espacios entre capas.

Espacio	Posición	Distancia (Å)
1	Superior	78.1
1	Media	78.1
1	Inferior	39.0
2	Superior	78.1
2	Media	39.0
2	Inferior	39.0
3	Superior	39.0
3	Media	39.0
3	Inferior	39.0
4	Superior	0
4	Media	0
4	Inferior	39.0

En la Figura 34, se representan gráficamente los resultados de la Tabla V.

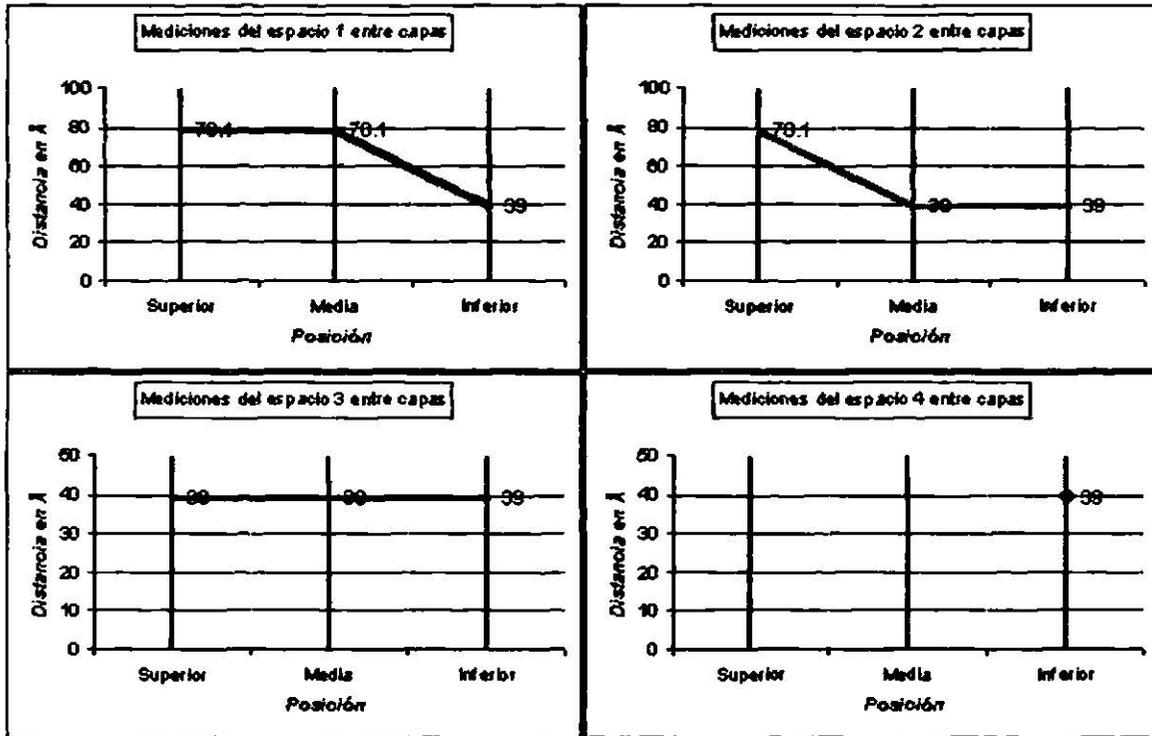


Figura 34. Representación gráfica de la Tabla V. (En la gráfica de mediciones del espacio 4, solo se aprecia un punto porque en la parte superior y media, no existen espacios).

### 5.6. Análisis de los ángulos de las capas de nanotubos de carbono con MFA.

Como se observó en el apartado 4 de este capítulo, algunas capas varían su tamaño, y notamos que surgen espacios entre ellas. Al analizar más a fondo las capas, vemos también que cada una de ellas va variando sus ángulos dependiendo de la posición en que se realiza la medición. Al tiempo que se hicieron las mediciones de capas por partes, se realizaron las mediciones de los ángulos de cada una de dichas partes en cada una de las capas. En la Figura 35, se muestra un ejemplo de la medición de ángulos con MFA.

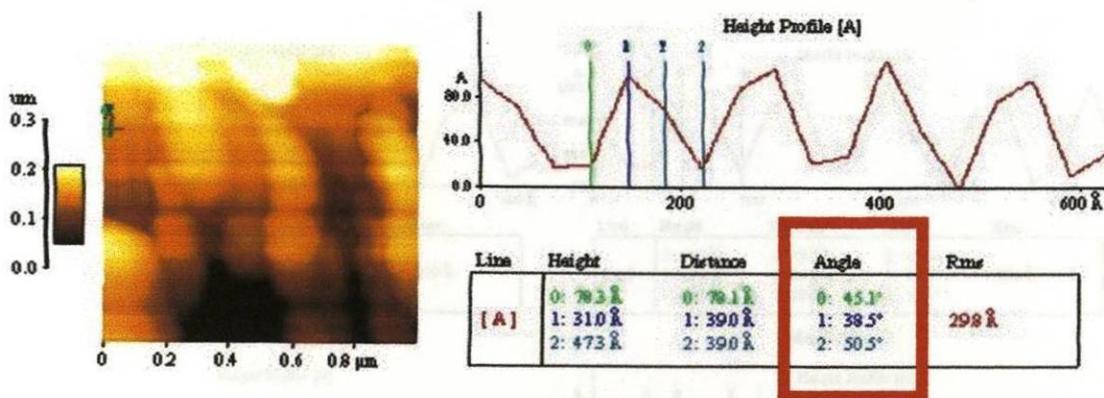


Figura 35. En el recuadro rojo se muestran las mediciones de ángulos.

Se realizaron mediciones a cada parte de cada una de las capas, los resultados se agrupan en la siguiente Tabla.

Tabla VI. Mediciones de ángulos en las capas.

#deMedición	Capa	Posición	Ángulo 1 (°)	Ángulo 2 (°)	Ángulo 3 (°)
1	1	Superior	45.1	38.5	50.5
2	1	Media superior	45.5	27.1	57.4
3	1	Media inferior	54.8	34.7	42.1
4	1	Inferior	54.9	58.8	
5	2	Superior	41.5	22.5	64.4
6	2	Media superior	61.8	16.5	66.7
7	2	Media inferior	39.0	3.8	60.6
8	2	Inferior	42.1	25.5	58.9
9	3	Superior	64.8	55.4	
10	3	Media superior	66.7	58.1	
11	3	Media inferior	61.5	61.7	37
12	3	Inferior	51.1	66.9	17.2
13	4	Superior	63.4	23.6	65.0
14	4	Media superior	67.7	10.8	68.2
15	4	Media inferior	65.9	31.2	62.2
16	4	Inferior	69.5	72.3	

Para apreciar mejor dichos resultados, en las Figuras 36 a 43, se muestran representados gráficamente.

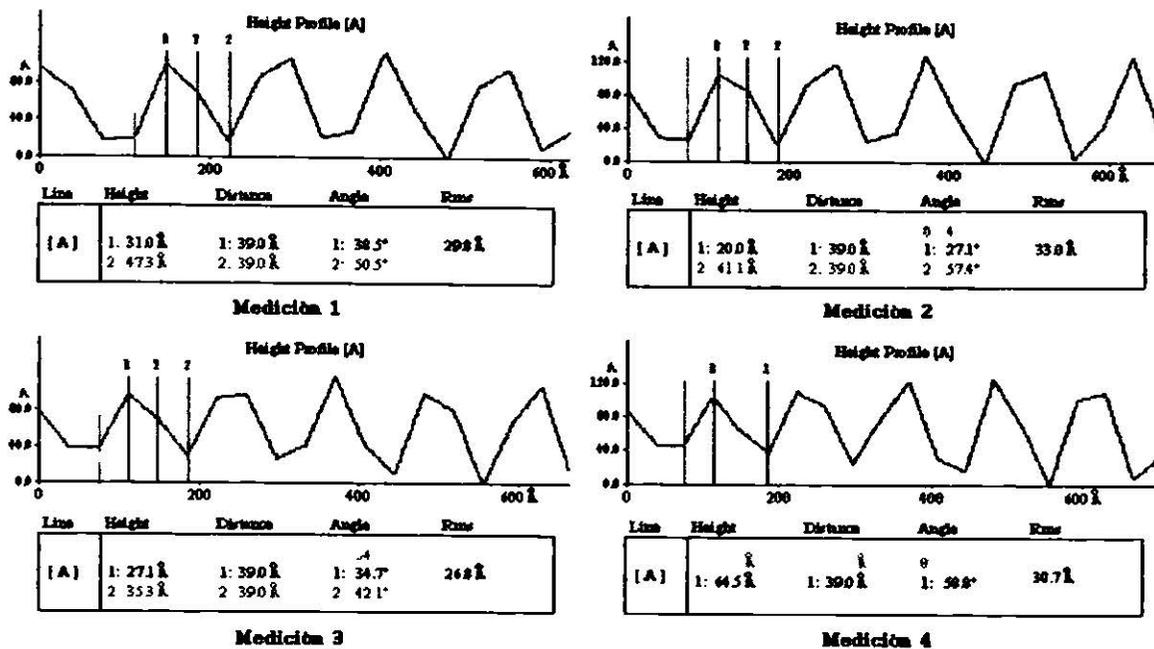


Figura 36. Serie de mediciones realizadas a la capa 1. En esta imagen se muestra como varía la capa conforme se avanza en la región donde se realizaron las mediciones.



Figura 37. Gráfico de mediciones de ángulos en la capa 1.

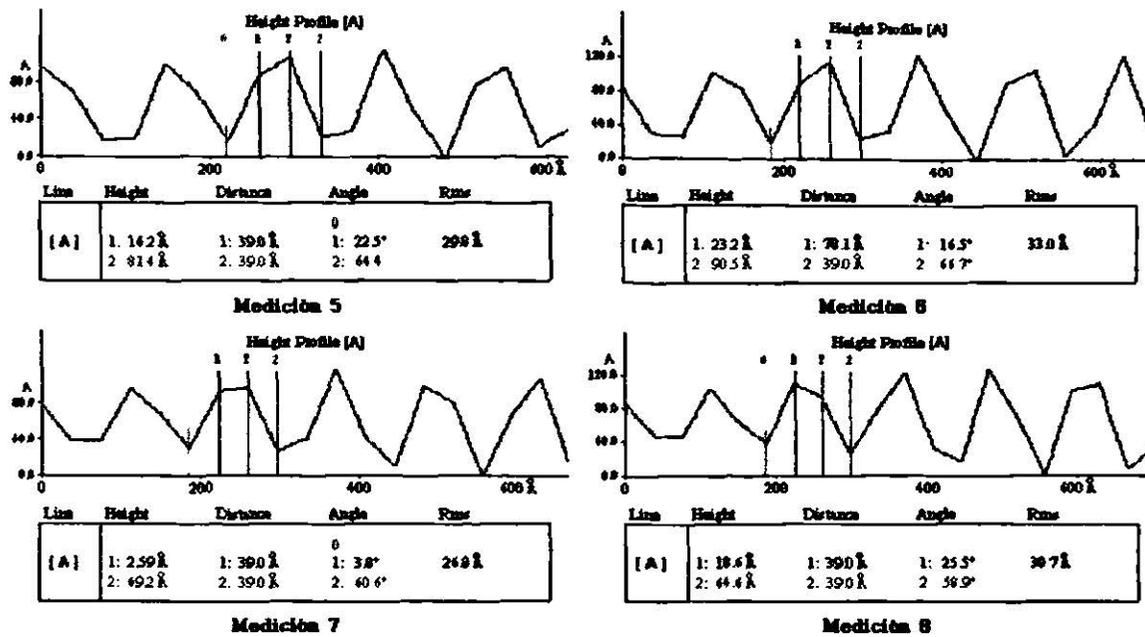


Figura 38. Serie de mediciones realizadas a la capa 2. En esta imagen se muestra como varía la capa conforme se avanza en la región donde se realizaron las mediciones.



Figura 39. Gráfico de mediciones de ángulos en la capa 2.

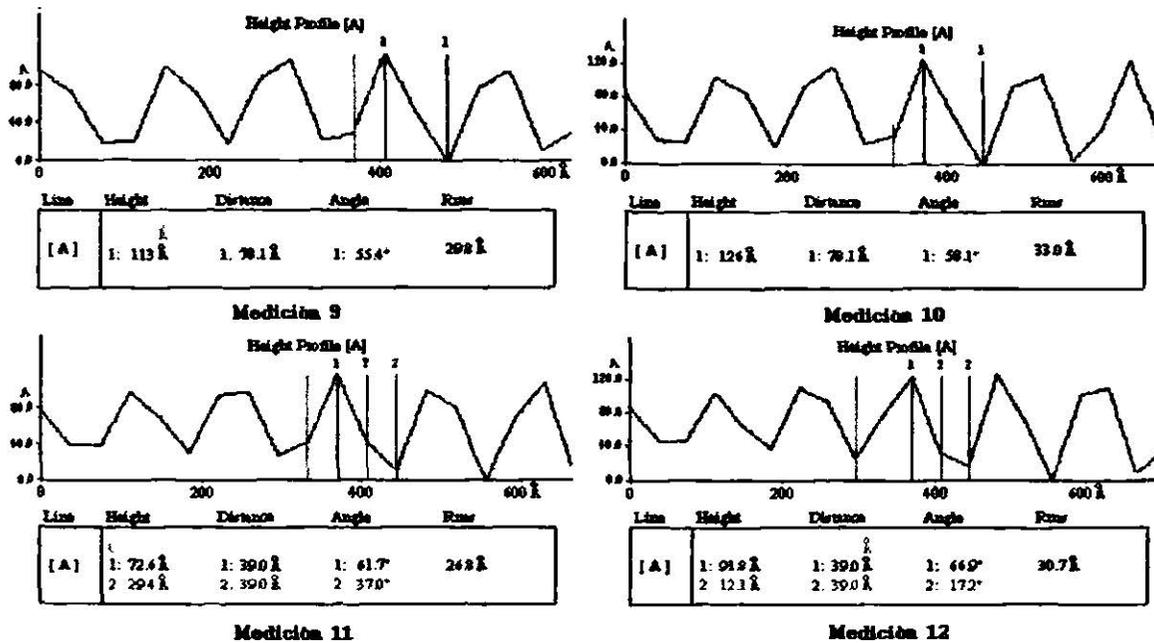


Figura 40. Serie de mediciones realizadas a la capa 3. En esta imagen se muestra como varía la capa conforme se avanza en la región donde se realizaron las mediciones.

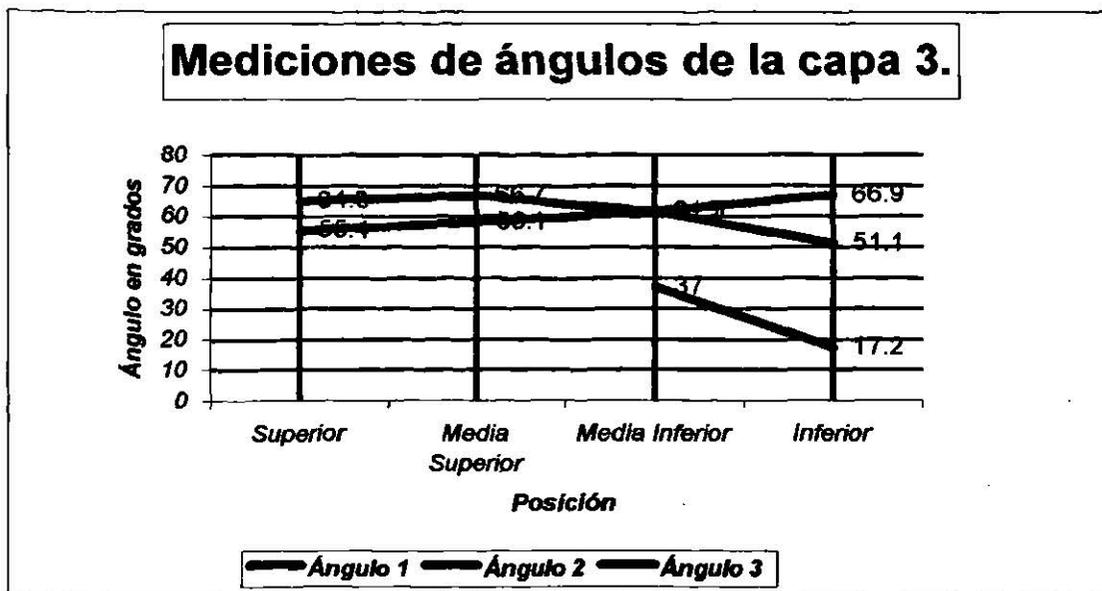


Figura 41. Gráfico de mediciones de ángulos en la capa 3.

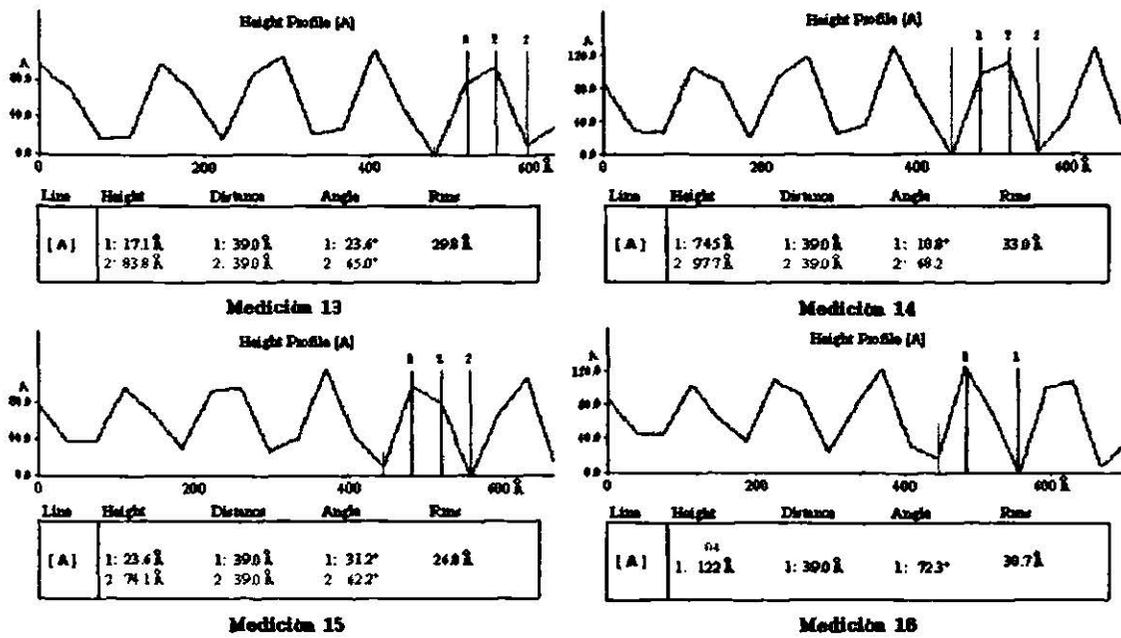


Figura 42. Serie de mediciones realizadas a la capa 4. En esta imagen se muestra como varía la capa conforme se avanza en la región donde se realizaron las mediciones.

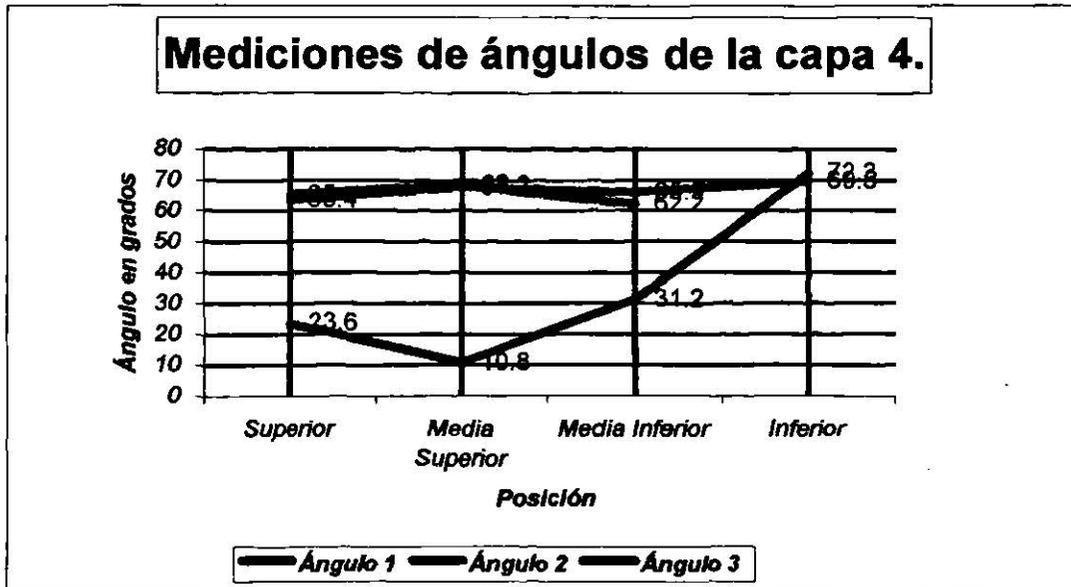


Figura 43. Gráfico de mediciones de ángulos en la capa 4.

El propósito principal del análisis de los ángulos en las capas, es el poder tener la capacidad de predecir en primer instancia qué tipo de estructura es la que conforman nuestros nanotubos de carbono de multicapa.

Al observar las Figuras 36 a 43, notamos que cuando la distancia de una parte de las capas aumenta, el ángulo en ella disminuye y viceversa. Y que cuando las distancias se mantienen iguales, los ángulos permanecen similares. Ejemplo de ello, puede observarse en la Tabla VII en la sección remarcada en rojo.

Tabla VII. Relación de distancias y sus ángulos correspondientes.

Capa	Posición	Angulo 1 (°)	Distancia 1 (Å)	Angulo 2 (°)	Distancia 2 (Å)	Angulo 3 (°)	Distancia 3 (Å)
1	Superior	45.1	78.1	38.5	39	50.5	39
1	½ superior	45.5	78.1	27.1	39	57.4	39
1	½ inferior	54.8	39	34.7	39	42.1	39
1	Inferior	54.9	39	58.8	39		
Capa	Posición	Angulo 1 (°)	Distancia 1 (Å)	Angulo 2 (°)	Distancia 2 (Å)	Angulo 3 (°)	Distancia 3 (Å)
2	Superior	41.5	78.1	22.5	39	64.4	39
2	½ superior	61.8	39	16.5	78.1	66.7	39
2	½ inferior	39.0	78.1	3.8	39	60.6	39
2	Inferior	42.1	78.1	25.5	39	58.9	39
Capa	Posición	Angulo 1 (°)	Distancia 1 (Å)	Angulo 2 (°)	Distancia 2 (Å)	Angulo 3 (°)	Distancia 3 (Å)
3	Superior	64.8	39	55.4	78.1		
3	½ superior	66.7	39	58.1	78.1		
3	½ inferior	61.5	39	61.7	39	37	39
3	Inferior	51.1	78.1	66.9	39	17.2	39
Capa	Posición	Angulo 1 (°)	Distancia 1 (Å)	Angulo 2 (°)	Distancia 2 (Å)	Angulo 3 (°)	Distancia 3 (Å)
4	Superior	63.4	39	23.6	39	65.0	39
4	½ superior	67.7	39	10.8	39	68.2	39
4	½ inferior	65.9	39	31.2	39	62.2	39
4	Inferior	69.5	39	72.3	39		

Otro caso que podemos observar, es el remarcado en azul en la Tabla VII. En dicho caso, observamos que para los ángulos 22.5° y 25.5° (que son similares), las distancias son iguales, de 39 Å, y cuando el ángulo disminuye a 16.5°, la distancia aumenta a 78.1 Å, lo cual corrobora nuestra primera observación; pero hay un ángulo muy pequeño, que reporta una distancia de 39Å. Esto nos haría suponer

que lo que hemos planteado acerca de la relación distancia-ángulo es incorrecto. Pero lo cierto es que ese ángulo puede variar sin alterar mucho nuestra estructura, porque corresponde a la distancia central de cada capa. El efecto que produce, no es una alteración fuerte a nuestra estructura mientras los ángulos y distancias laterales, se mantengan casi constantes. Para entender mejor lo expuesto anteriormente, observemos la Figura 44. En este caso, la variación del ángulo se debe a que la distancia central cambia su orientación conforme nos movemos en la región.

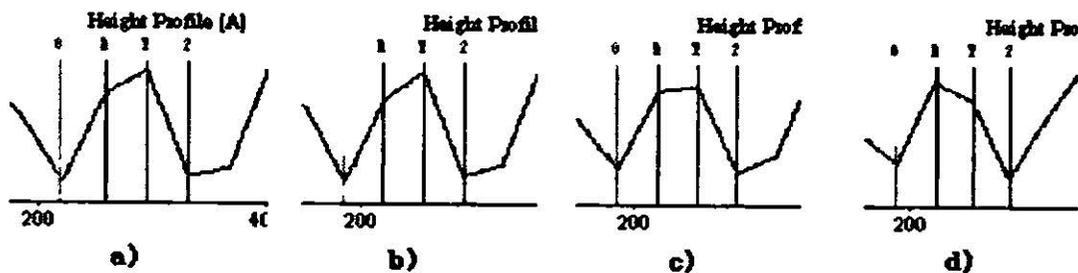


Figura 44. Variación de la capa en diferentes posiciones. En apariencia nuestra capa, se mantiene casi constante, excepto por el hecho de que en a) y b), la distancia central tiene una orientación diferente a la que tiene d), y en c) es casi plana.

En el caso de la sección remarcada en verde en la Tabla VII, notamos que sucede lo mismo que en la sección azul, el ángulo disminuye mientras que la distancia se mantiene igual; pero además observamos que uno de los ángulos aumenta considerablemente, mientras que la distancia permanece igual. La explicación a este fenómeno, es que como pudimos observar en la Figura 42, una de las distancias desaparece, lo cual hace que el ángulo de la distancia que se conserva, aumente. Observemos detalladamente la Figura 45.

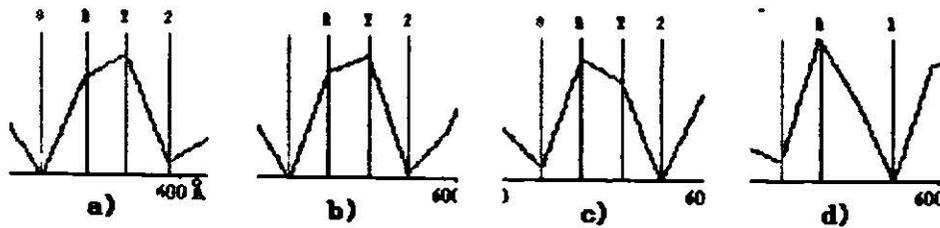


Figura 45. Variaciones de la capa en diferentes posiciones. En b) el ángulo disminuye con respecto a a), en c), notamos que la orientación es contraria a las anteriores, y en d), vemos como desaparece una de las distancias, provocando que el ángulo aumente considerablemente.

Ahora bien, se dijo anteriormente, que el propósito de este análisis, era el poder predecir a que tipo de estructura pertenecen nuestros nanotubos.

Los nanotubos pueden tener tres posibles estructuras, que son conocidas como armchair (sillón), zigzag, y helicoidal. En el primer y segundo caso, es decir, en los nanotubos de tipo armchair y tipo zigzag, si realizamos un corte transversal, esperamos que la mayoría de los ángulos en las capas sean casi de la misma magnitud. Mientras que en el nanotubo de tipo helicoidal, encontraremos que los ángulos varían. En la Figura 46, se muestran las imágenes correspondientes a cada tipo de estructura y su corte transversal

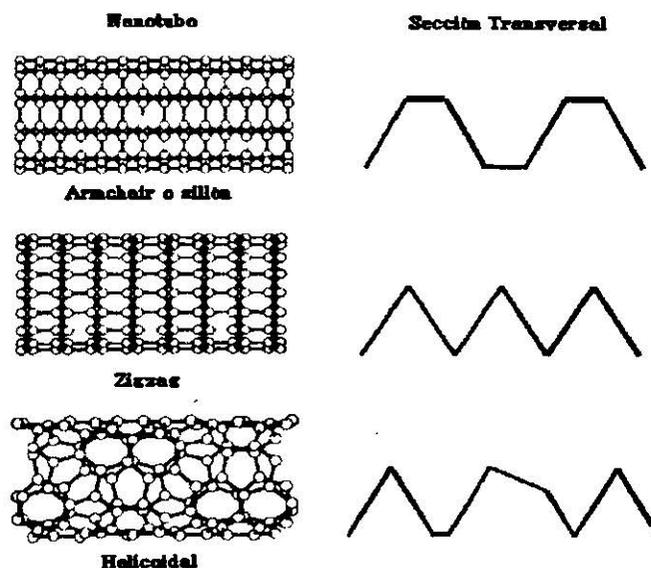


Figura 46. Diferentes estructuras de los nanotubos y sus correspondientes cortes transversales.

En la Figura 46, observamos que la sección transversal del nanotubo helicoidal, es una combinación de las secciones trasversales de los nanotubos armchair y zigzag, es por ello que los ángulos tienen más variación en esta estructura.

Habiendo realizado el análisis de ángulos, observamos que tenemos variaciones en las mediciones reportadas, lo cual nos permite pensar que nuestro nanotubo es de tipo helicoidal.

Se ha reportado que los nanotubos tipo sillón (armchair) son conductores, los nanotubo tipo zigzag, pueden comportarse como conductores o semiconductores y los tipo helicoidal o quiral, se comportan como semiconductores<sup>42</sup>.

Por lo tanto en nuestro caso, al predecir que los nanotubos procesados mediante calentamiento por irradiación de microondas son de tipo helicoidal, esperamos que sus propiedades sean semiconductoras.

Cuando se juntan varios nanotubos de tipo helicoidal, se obtiene una fibra de carbono con torceduras.

Finalmente, para confirmar que nuestros nanotubos son de tipo helicoidal, se realizaron análisis a las muestras con SEM, donde podemos apreciar que se forman fibras “torcidas”.

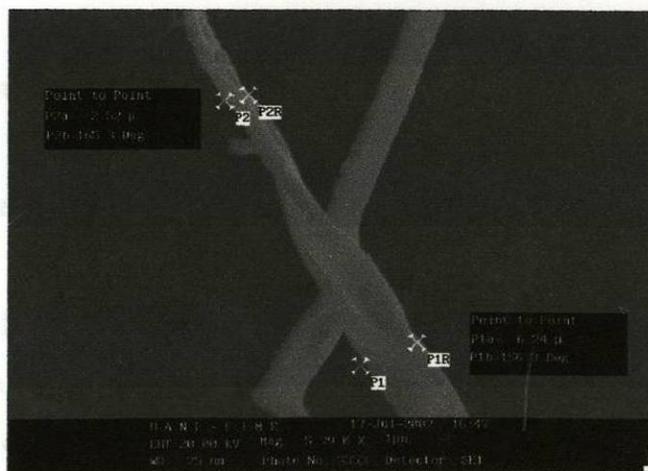


Figura 47. Imagen de una fibra de nanotubos de carbono “torcida”. Esta imagen nos permite corroborar nuestras suposiciones acerca de la relación ángulo-estructura que hemos establecido.

# CAPÍTULO VI.

## CONCLUSIONES.

Después de analizar nuestros resultados, podemos hacer las siguientes conclusiones.

- Calentando el grafito mediante microondas durante 60 minutos y condensando el vapor sobre superficie de cuarzo se obtienen nanopartículas de tamaño entre 160nm y 400nm.
- Las nanopartículas están formadas por varias capas; esto nos permite decir que por este método de calentamiento se producen nanotubos de carbono de multicapa.
- El tamaño de la capa obtenida por vaporización de grafito calentado con microondas varía entre 78.1 Å y 156 Å, siendo el tamaño más común, el de 117 Å. Esta variación de las capas se debe a la aparición de espacios entre las capas.
- El crecimiento de las partículas está bien estructurado, es decir, con este método, hemos encontrado que las partículas crecen alineadas y con espacio entre las capas de 39 Å a 78.1 Å. El tamaño más común es de 39 Å.
- Analizando los ángulos de las capas, se puede predecir a qué tipo de estructura corresponde el nanotubo estudiado. Mediante el método de calentamiento del grafito y vaporización por microondas, se pueden obtener nanotubos de tipo helicoidal o quiral, con propiedades semiconductoras.

## **CAPÍTULO VII.**

### **RECOMENDACIONES.**

Es preciso tomar en cuenta las siguientes recomendaciones al momento de trabajar con materiales de dimensiones nanométricas con el microscopio de fuerza atómica.

- Hay que trabajar con puntas nuevas cada vez que sea posible. Al hacer el barrido de superficies, el polvo e impurezas se van adhiriendo a las puntas, lo cual provoca que la calidad de las imágenes empeore, porque la punta no puede percibir una señal correcta de la superficie analizada.

# CAPÍTULO VIII.

## REFERENCIAS.

1. Crandall, BC; Nanotechnology: Molecular speculations on global abundance, pp. 1-4.
2. W.H. Freeman and Company; After Stryer, Biochemistry, New York, 1988.
3. Binnig, Gerd; Rohrer, Heinrich; Gerber C.; Weibel E.; Surface studies of scanning tunneling microscopy, Physical Reviews Letters, 49, 1982, pp. 57-61.
4. Chen, Julian; Introduction to scanning Tunneling Microscopy, Oxford University Press, 1993.
5. Drexler, Eric; When molecules will do the work, Smithsonian, 1982.
6. Drexler, Eric; Engines of creation: challenges and choices of the last technological revolution, Anchor Press/Doubleday, 1986.
7. Christopher Langton, ed.; Artificial Life: the proceedings of an interdisciplinary workshop in the synthesis and simulation of living systems held september, 1987 in Los Alamos, New Mexico, Addison-Wesley, 1989.
8. Crandall BC; Lewis, James; Nanotechnology: Research and perspectives, Cambridge:the MIT Press, 1992.
9. Armstrong, J. A.; New frontiers in computing and telecommunications, Creativity!, 1991, pp. 1-6.
10. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 1991, pp. 354-356.
11. Marti, O.; Colchero, J.; Mlynek, J.; Nanotechnology, 1, 1990, pp. 141.
12. Neubauer, G.; Cohen S.R.; McClelland, G.M.; Horn, D.E.; Mate, C.M.; Rev. Sci. Instrum. 61, 1990, pp.2296.
13. Meyer, G.; Amer, N.; Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical beam deflection atomic force microscope, Appl. Phys. Lett. 57, 1990, pp.2089.
14. McClelland G.M.; Glosli, J.N.; Friction at the atomic scale, in Fundamentals of friction: Macroscopic and microscopic processes, edited by I.L. Singer and H.M. Pollock, 1992, pp.405-425.
15. Rugar, D.; Mamin, H.J.; Gütthner, P.; Improved fiber optic interferometer for atomic force microscopy, Appl. Phys. Lett. 55, 1989, pp. 2588-2590.
16. Brugger, J.; Burger, J.; Binggeli, M.; Imura, R.; de Rooij, N.F.; Lateral force measurements in a scanning force microscope with piezoresistive sensors, Proceedings of the 8th International Conference on Solid State Sensors and Actuators and Eurosensors IX, Stockholm, Sweden, June 25-29,1995, pp.636-639.
17. Kassing, R.; Oesterschulze, E.; Sensors for scanning probe microscopy, in Micro/Nanotribology and its applications, edited by B. Bhushan, Kluwer Academic Publishers, 1997, pp. 35-54.

18. Mate, C.M.; McClelland, G.M.; Erlandsson, R.; Chiang, S.; Atomic scale friction of a tungsten tip on a graphite surface, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1987, pp. 1942-1945.
19. McClelland, G.M.; Erlandsson, R.; Chiang, S.; Atomic force microscopy: general principles on a new implementation, in *Review of progress in quantitative non-destructive evaluation*, edited by D.O. Thompson and D.E. Chimenti, Vol. 6B, 1987, pp. 1307-1314.
20. Martin, Y.; Williams, C.C.; Wickramasinghe, H.K.; Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100 angstroms scale, *J. Appl. Phys.* 95, 1987, pp. 4723-4729.
21. Kharissova, O.V.; Tesis doctoral: Influencia del Hierro en la estructura del espinel en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado en horno convencional y mediante microondas, 2001, pp. 57-59.
22. Meyer, E.; Overney R.M.; Dransfeld, K.; Gyalog, T.; Nanoscience: Friction and Rheology on the nanometer scale, 2002, pp. 101-103, pp. 340-342.
23. Stern, J.E.; Terris, B.D.; Mamin, H.J.; Rugar, D.; *Appl. Phys. Lett.*, 53, 1988, pp. 2717.
24. Terris, B.D.; Stern, J.E.; Rugar, D.; Mamin, H.J.; *Appl. Phys. Lett.*, 63, 1989, pp. 2669.
25. Saurenbach, F.; Terris B.D.; *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1990, pp. 1703.
26. Schönenberger, C.; Alvarado, S.; *Phys. Rev. Lett.*, 65, 1990, pp. 3162.
27. Ferrante, J.; Smith, J.R.; *Phys. Rev. B*, 31, 1985, pp. 3427.
28. Chen, C.J.; *J. Phys. Cond. Matter*, 3, 1985, pp. 1227-1245.
29. Tomanek, D.; Overney, G.; Miyasaki, H.; Mahanti, S.D.; Güntherodt, H.J.; Theory for the atomic force microscopy of deformable surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 1989, pp. 876-879.
30. Landman U.; Luedtke, W.D.; Burnham, N.A.; Colton, R.J.; *Science*, 248, 1990, pp. 454.
31. Meyer, E.; Heinzelmann, H.; Grütter, P.; Jung, T.; Weisskopf, T.; Hidber, H.R.; Lapka, R.; Rudin H.; Güntherodt, H.J.; Comparative study of lithium fluoride and graphite by atomic force microscopy (AFM), *J. of microscopy*, 152, 1988, pp. 269-280.
32. Albrecht, T.; Akamine, S.; Carver, T.E.; Qate, C.F.; *J. Vac. Sci. Techn. A*, 8, 1990, pp. 3386.
33. Smalley, Richard E., Nobel Lecture: Discovering the fullerenes, *Rev. Mod. Phys.*, 1997, 69, pp.723.
34. Curl, Robert F., Nobel Lecture: Dawn of the fullerenes, experiment and conjecture, *Rev. Mod. Phys.*, 1997, 69, pp.691.
35. Kroto, Harold, Nobel Lecture: Symmetry, space, stars and C<sub>60</sub>, *Rev. Mod. Phys.*, 1997, 69, pp.703.
36. Kharissova, O.V.; Zavala, E.; Síntesis de nanotubos y fullerenos, *Ingenierías*, 2002, Vol. V, No. 14, pp.7.
37. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, pp. 354-356.
38. Prinzbach H.; Weiler A.; Landenberger P.; Wahl F.; Wirth J.; Scott L.T.; Gelmont M.; Olevano D.; Issendorff B.V.; Producción de fase de gas y espectroscopía de fotoelectrón del más pequeño de los fullerenos C<sub>20</sub>, *Nature*, 2000, Vol. 407, pp. 60-63.

39. Robledo, C.L.; Kharissova O.V.; Estudio de superficies de nanotubos por medio de microscopía de fuerza atómica, Tercer Foro de Investigación UDEM 2002.
40. Sarid, D.; Scanning force microscopy, Oxford University Press, Inc. 1994.
41. Nie, H.Y.; McIntyre, N.S.; A simple and effective method of evaluating atomic force microscopy tip performance, Surface Science Western, Ontario Canada. 2000.
42. Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A.; New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, Phys. Rev. Lett., 68, 1579-1581, 1992.

# CAPÍTULO IX.

## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>	<b>Capítulo</b>
I	Órdenes de magnitud en el sistema métrico decimal.	4	I
II	Especificaciones de las puntas utilizadas.	28	IV
III	Mediciones de tamaños de capas.	34	V
IV	Mediciones de capas por partes en diferentes posiciones.	36	V
V	Mediciones de espacios entre capas.	39	V
VI	Mediciones de ángulos en las capas.	41	V
VII	Relación de distancias y sus ángulos correspondientes.	46	V

# CAPÍTULO X.

## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura	Descripción	Página	Capítulo
1	Tamaño relativo de átomos, biomoléculas, bacterias y células.	4	I
2	Balón de fútbol, la molécula tiene átomos de carbono en cada vértice.	5	I
3	Microscopio de Fuerza Atómica.	8	II
4	Fuerza interatómica vs. Distancia de separación entre punta y muestra.	10	II
5	Microfabricación de puntas de $\text{Si}_3\text{N}_4$ con puntillas integradas <sup>40</sup> . (a) Un hueco piramidal es grabado en la oblea de silicón. (b) Se deposita una película de $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (c) Una placa de vidrio se adhiere a la superficie de $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (d) El corte libera las áreas cubiertas de Cr removidas de la placa de vidrio. (e) Una cubierta metálica es depositada sobre la parte trasera de la punta.	14	II
6	Formas alotrópicas del carbono; a) estructura del diamante, b) estructura del grafito.	16	III
7	Estructura del $\text{C}_{60}$ o buckyball.	17	III
8	Estructura cristalina del $\text{C}_{60}$ .	17	III
9	Estructura de un nanotubo.	18	III
10	Imágenes de nanotubos obtenidas por Iijima usando Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM); a) y c) nanotubos de multicapa, b) nanotubos de monocapa.	18	III
11	Secuencia de los fullerenos.	19	III
12	Estructura del $\text{C}_{20}$ .	20	III
13	a) Estructura del dodecahedrano, b) Estructura del isómero de $\text{C}_{20}$ en forma de tazón, c) Estructura del isómero de $\text{C}_{20}$ en forma de anillo.	20	III
14	Fibras de carbono de solo 10-20 nanómetros de espesor y algunas micras de largo.	22	III
15	Una ampolla con solución extraída del hollín de carbón.	24	III
16	Modelo del experimento realizado.	26	IV
17	Imagen de una punta ultralever.	27	IV

18	Efecto que produce una punta sucia al momento de hacer el barrido de superficie.	29	V
19	Imágenes tomadas en diferentes posiciones de la superficie del vidrio de cuarzo con recubrimiento de plata antes de calentar.	30	V
20	Imágenes de la superficie de vidrio de cuarzo después de calentamiento. a) barrido de 6x6 $\mu\text{m}$ , b) barrido de 4x4 $\mu\text{m}$ , c) barrido de 2x2 $\mu\text{m}$ , d) barrido de 1.2x1.2 $\mu\text{m}$ .	31	V
21	Imagen de la superficie de cuarzo después de calentamiento, con barrido de 1x1 $\mu\text{m}$ .	31	V
22	La partícula medida en color verde tiene un tamaño de 172 nm, la partícula medida en azul, tiene un tamaño de 195 nm.	32	V
23	a) y b) Imagen en TEM de un nanotubo de carbono de multicapa, c) Imagen en TEM de un nanotubo de carbono con una partícula en su interior.	32	V
24	a) Imagen de la superficie con una partícula abierta, b) ampliación de la zona donde aparece la partícula abierta.	33	V
25	Imagen que muestra las mediciones de tamaños de capas.	33	V
26	Gráfico de mediciones de tamaños de capas. (La medición de cada capa se realiza tomando como referencia la capa anterior. De esta forma, la distancia entre el punto A y B es de 156 Å, y la distancia entre el punto C y D es de 117 Å, aún y cuando el punto A y el punto C coincidan en la misma línea).	35	V
27	Gráfico de frecuencias de mediciones.	35	
28	Mediciones de capas por partes.	36	V
29	Gráfico de mediciones de la capa 1.	37	V
30	Gráfico de mediciones de la capa 2.	37	V
31	Gráfico de mediciones de la capa 3.	38	V
32	Gráfico de mediciones de la capa 4.	38	V
33	Mediciones de espacios entre capas.	39	V
34	Representación gráfica de la Tabla V. (En la gráfica de mediciones del espacio 4, solo se aprecia un punto porque en la parte superior y media, no existen espacios).	40	V
35	En el recuadro rojo se muestran las mediciones de ángulos.	41	V
36	Serie de mediciones realizadas a la capa 1. En esta imagen se muestra como varía la capa conforme se avanza en la región donde se realizaron las mediciones.	42	V
37	Gráfico de mediciones de ángulos en la capa 1.	42	V

38	Serie de mediciones realizadas a la capa 2. En esta imagen se muestra como varía la capa conforme se avanza en la región donde se realizaron las mediciones.	43	V
39	Gráfico de mediciones de ángulos en la capa 2.	43	V
40	Serie de mediciones realizadas a la capa 3. En esta imagen se muestra como varía la capa conforme se avanza en la región donde se realizaron las mediciones.	44	V
41	Gráfico de mediciones de ángulos en la capa 3.	44	V
42	Serie de mediciones realizadas a la capa 4. En esta imagen se muestra como varía la capa conforme se avanza en la región donde se realizaron las mediciones.	45	V
43	Gráfico de mediciones de ángulos en la capa 4.	45	V
44	Variación de la capa en diferentes posiciones. En apariencia nuestra capa, se mantiene casi constante, excepto por el hecho de que en a) y b), la distancia central tiene una orientación diferente a la que tiene d), y en c) es casi plana.	47	V
45	Variaciones de la capa en diferentes posiciones. En b) el ángulo disminuye con respecto a a), en c), notamos que la orientación es contraria a las anteriores, y en d), vemos como desaparece una de las distancias, provocando que el ángulo aumente considerablemente.	48	V
46	Diferentes estructuras de los nanotubos y sus correspondientes cortes transversales.	48	V
47	Imagen de una fibra de nanotubos de carbono "torcida". Esta imagen nos permite corroborar nuestras suposiciones a cerca de la relación ángulo-estructura que hemos establecido.	49	V

# **CAPÍTULO XI.**

## **RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.**

*Claudia Lizeth Robledo Jiménez.*

Candidata para la obtención del título de Licenciada en Física.

### **Título de la tesis.**

ESTUDIO DE SUPERFICIES DE NANOTUBOS POR MEDIO DE  
MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

### **Datos personales.**

**Lugar de nacimiento:** Monclova, Coahuila, México.

**Fecha de nacimiento:** 05 de noviembre de 1980.

### **Estudios preliminares.**

**Primaria:** Escuela Moderna Venustiano Carranza, T.M. , Monclova, Coahuila.

**Secundaria:** Instituto Central Coahuila, Monclova, Coahuila.

**Preparatoria:** Centro de Bachillerato Tecnológico industrial y de servicios No. 36., Monclova, Coahuila.

**Licenciatura:** Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León., Nuevo León, México.

### **Estancias en el extranjero.**

Intercambio académico entre la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León (México) y la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Concepción (Chile).

Período Agosto – Diciembre 2001.

### **Exposiciones.**

Segunda semana nacional de cristalografía. *Equipo y experimentos de ciencias Física y Matemáticas*. Claudia L. Robledo. Biblioteca Universitaria “Raúl Rangel Frías”, 20-24 Noviembre, 2000, Monterrey, N.L.

### **Congresos Nacionales.**

Tercer Foro de Investigación UDEM. *Estudio de superficies de nanotubos por medio de microscopía de fuerza atómica*. Claudia L. Robledo. 17-18 Octubre, 2002, Monterrey, N.L.

XLIV Congreso Nacional de Física, *Evaluación de riesgos por dispersión lateral de rayos-x en radiografía dental intraoral*. B. Rodríguez, C. Robledo, J. López. Octubre 2001, Morelia, Michoacán, México.

### **Congresos Internacionales.**

XXIV Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, *“Síntesis de los nanotubos mediante microondas”*, O.V. Kharissova, C. Robledo, A. Hernández, U. Ortiz. Artículo 28. Noviembre 6-8, 2002. Saltillo, Coahuila, México.

XXIV Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, “*Análisis de superficies de nanotubos por microscopía de fuerza atómica*”, C. Robledo, O.V. Kharissova, Poster. Noviembre 6-8, 2002. Saltillo, Coahuila, México.

International Conference “ Cristallization in Nano-Systems ”, *Microestructural AFM analysis of nano-particles obtained by microwave treatment*. O.V. Kharissova, U. Ortiz Méndez, C. Robledo Jiménez. September 10-12, 2002. Moscú.

XI International Materials Research Congress 2002, *AFM Study of multiwalled carbon nanotubes obtained by Mw heating*. Oxana V. Kharissova, Claudia Robledo Jiménez, Moisés Hinojosa. August 25-29, 2002. Cancún, Quintana Roo, México.

### **Reconocimientos.**

Primer lugar de la carrera Licenciatura en Física de la generación 1998 – 2003. En la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
SOCIEDAD MEXICANA DE CRISTALOGRAFÍA, A.C.

**SMC**  
Sociedad Mexicana  
de Cristalografía A.

OTORGA EL PRESENTE

# RECONOCIMIENTO

A  
*Clayton Smith Roberto Jiménez*

POR HABER PARTICIPADO COMO RESPONSABLE DE LA EXPOSICIÓN:

**"Equipo y Experimentos de Ciencias  
Física y Matemáticas"**

DURANTE LA SEGUNDA SEMANA NACIONAL DE CRISTALOGRAFÍA  
EN LA BIBLIOTECA UNIVERSITARIA "RAUL RANGEL FRIAS"  
DEL 20 AL 24 DE NOVIEMBRE DEL 2000.

**"ALERE FLAMMAM VERITATIS"**

*Dr. Jesús Palacios Gómez*

DR. JESÚS PALACIOS GÓMEZ  
PRESIDENTE DE LA SMC

*Dr. José Oscar Recio Cantú*

DR. JOSÉ OSCAR RECIO CANTÚ  
DIRECTOR DE FCFM.

**FCO**  
U A N L

**FCFM**  
U A N L

Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. A 24 de Noviembre del 2000



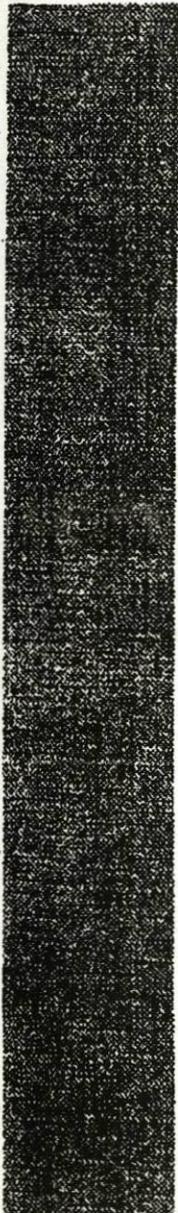
UNIVERSIDAD  
DE MONTERREY

III Foro de Investigación UDEM 2002

Presentaciones : *Arquitectura, Diseño e Ingeniería*

09:30am - 11:15am

**TERCER FORO**  
**INVESTIGACIÓN**  
**UDEM 2002**



Otorga la presente Constancia a

**Claudia L. Robledo Jiménez**

por haber participado como ponente en el Tercer  
Foro de Investigación UDEM 2002

Dr. Juan Sillero Pérez  
Vicerrector de Educación Superior

Dr. José de Jesús García Vega  
Presidente del Comité Organizador

San Pedro Garza García, N.L. México a 18 de octubre de 2002

## III Foro de Investigación UDEM 2002

**Mesa de Presentaciones :**     *Arquitectura, Diseño e Ingeniería*

**Sesión :** 09:30am – 11:15am

**Sala:** 4413

**Moderador:**     **Ing. Eduardo Auces**

**9:30 Demófilo Maldonado Cortés**

**Ponencia:** Determinación del torque retenido en boquillas de baja tensión de polímero para transformadores de distribución tipo poste.

**Institución:** Departamento de Ingeniería.  
Universidad de Monterrey

**10:00 Miguel Angel Ruiz Silva**

**Francisco Eugenio López Guerra**

**Raúl Cavazos Flores**

**Mario Delgado Acosta**

**Ponencia:** Caracterización de superficies maquinadas por medio de parámetros de rugosidad.

**Institución:** Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.  
Universidad Autónoma de Nuevo León.

**10:30 Claudia L. Robledo Jiménez.**

**Oxana Vasilievna Kharissova**

**Ponencia:** Estudio de superficies de nanotubos por medio de microscopía de fuerza atómica.

**Institución:** Facultad de Ciencias Físico Matemáticas.  
Universidad Autónoma de Nuevo León.

# ESTUDIO DE SUPERFICIES DE NANOTUBOS POR MEDIO DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

Claudia L. Robledo Jiménez\*, Oxana Vasilievna Kharissova\*.

\*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL  
zethrob@hotmail.com, okhariss@ccr.dsi.uanl.mx

## Introducción.

Los científicos Richard E. Smalley<sup>1</sup>, Robert F. Curl<sup>2</sup> y Harold Kroto<sup>3</sup> descubrieron los fullerenos en el año 1985. Desde estos años los investigadores trabajaron con este material y han encontrado que la estructura de los fullerenos, puede extenderse, formando largos tubos de carbono, cuyo diámetro es del orden de nanómetros y son llamados *nanotubos*.

Los nanotubos fueron descubiertos por el japonés Sumio Iijima en 1991<sup>4</sup>. En la Fig.1, se muestran los nanotubos obtenidos por este científico.

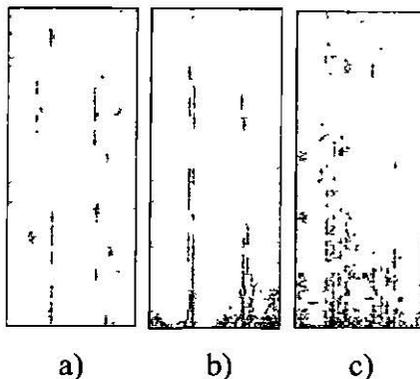


Fig.1. “Fotos” a nanotubos hechas por Iijima usando Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM).

Los nanotubos, pueden ser multicapa, Fig.1a, y 1c y monocapa, Fig.1b. Estas partículas han sido de gran interés para los científicos, debido a sus propiedades, lo cual ha incrementado en gran medida su estudio. Las propiedades de estos nanotubos, han dado la pauta para su aplicación en diversos ramos de la ciencia.

Entre sus aplicaciones más comunes, podemos contar con la creación de transistores y chips informáticos de dimensiones pequeñas y mayor eficiencia que los de silicio. Además, debido a que mecánicamente son más resistentes que el acero se ha desarrollado un procedimiento de puesta en forma en cintas y fibras de estos nanotubos de carbono. Esta tecnología que permite pasar de una escala nanométrica a una escala micrométrica deja entrever numerosas aplicaciones, en particular la producción de textiles de alta resistencia con propiedades superiores a las fibras de carbono tejidas que sirven ya de refuerzo de estructura para las alas de aviones, los chalecos antibalas; sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales gases en su interior, llegando a obtener nanocables eléctricos o magnéticos. Pueden utilizarse para almacenamiento de hidrógeno o en sistemas de separación de gases. También pueden utilizarse en pantallas planas por su buena capacidad como emisores de electrones.

Pero como se ha mencionado, estas partículas tienen tamaños nanométricos que oscilan entre los 10nm y los 500nm; por esta razón, son invisibles para la microscopía óptica.

Entonces es necesario utilizar otro tipo de microscopios para su estudio. En 1986 Gerd Binnig, Calvin Quate y Christopher Gerber desarrollaron la técnica de *Microscopía de Fuerza Atómica* (MFA)<sup>5</sup>. Estos microscopios se utilizan para estudiar la superficie de los materiales a nivel atómico.

### **Principios de la Microscopía de Fuerza Atómica.**

El microscopio de fuerza atómica, se fundamenta en la medición de las fuerzas de repulsión o atracción entre una punta (que va montada en una viga flexible) y la muestra a analizar. La función de la viga es trasladar la fuerza que actúa sobre la punta, manifestando deflexiones que se pueden monitorear de diversas formas.

La fuerza asociada generalmente con la MFA es la fuerza interatómica de *Van der Waals*. En la Fig.2 se presenta la dependencia de la fuerza de Van der Waals de la distancia entre la punta y la muestra.

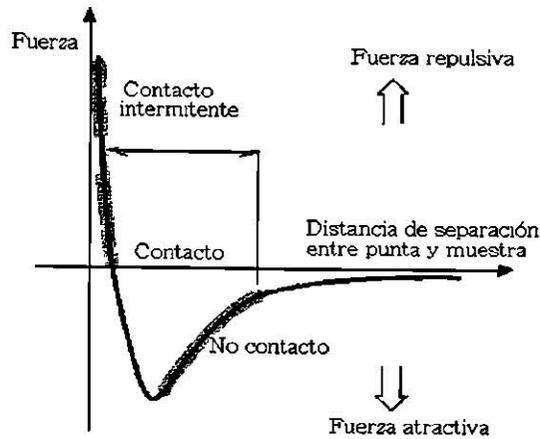


Fig.2. Fuerza interatómica vs. Distancia de separación entre punta y muestra.

En la Fig.2 se muestran dos modos en los cuales trabaja el microscopio de fuerza atómica, el modo *contacto* y el modo *no contacto*.

En el modo de contacto, la viga se posiciona a unos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza entre la muestra y la viga es repulsiva. En el modo no contacto, la viga se posiciona entre diez y cien angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza entre la muestra y la viga es atractiva<sup>5</sup>.

La MFA permite obtener imágenes tridimensionales que ayudan a obtener más información sobre la topología de las superficies estudiadas.

El objetivo de nuestro estudio era, el determinar la presencia de nanopartículas obtenidas mediante la vaporización de grafito calentado por irradiación de microondas y estudiar la topografía de ellas mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica.

### Experimentación.

Las muestras fueron calentadas en un microondas tipo doméstico con frecuencia 2.45GHz y potencia de trabajo de 800W, durante una hora. Las muestras fueron analizadas por MFA en modo de contacto a temperatura ambiente, variando la ganancia, la frecuencia, la fuerza y el tamaño de escaneo de las imágenes.

Las puntas utilizadas para el análisis, fueron puntas ultralever, cuyo espesor es de  $1\mu\text{m}$ , la fuerza varía entre  $1.6\text{N/m}$  y  $2.1\text{N/m}$  y la frecuencia entre  $140\text{KHz}$  y  $160\text{KHz}$ .

Se tomaron diferentes magnificaciones de las imágenes, desde  $10 \times 10\mu\text{m}$  hasta  $1 \times 1\mu\text{m}$ .

### Resultados y Discusión.

Al sinterizar, se utilizó como depósito para el vapor de grafito, un vidrio de cuarzo recubierto con pintura de plata. En la Fig.3a, se presenta una imagen tridimensional del análisis de la superficie del vidrio recubierto, antes de ser sinterizado.

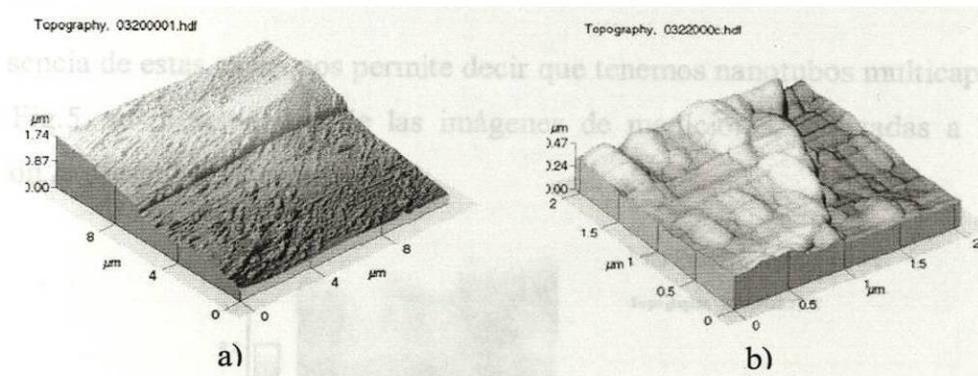


Fig.3. (a) Superficie del vidrio de cuarzo antes del calentamiento por microonda, (b) El mismo vidrio después de vaporización de grafito calentado por 60 minutos en microondas.

Después de vaporizar el grafito mediante calentamiento por irradiación de microondas, encontramos que sobre las superficies de las muestras, se formaron partículas de tamaño nanométrico, Fig.3b. El tamaño del diámetro de las nanopartículas varía en nuestro caso de  $160\text{nm}$  a  $500\text{nm}$ . En trabajos anteriores el tamaño del diámetro de las nanopartículas varía entre  $10\text{nm}$  y  $30\text{nm}$ . Si se cubre la superficie con cobalto se logra un tamaño de hasta  $0.5\mu\text{m}^6$ .

En la Fig.4a, se presenta la imagen tridimensional de una de las muestras analizadas, en la cual aparece una partícula abierta y se pueden observar capas. En la Fig.4b, se presenta una ampliación de dicha zona.

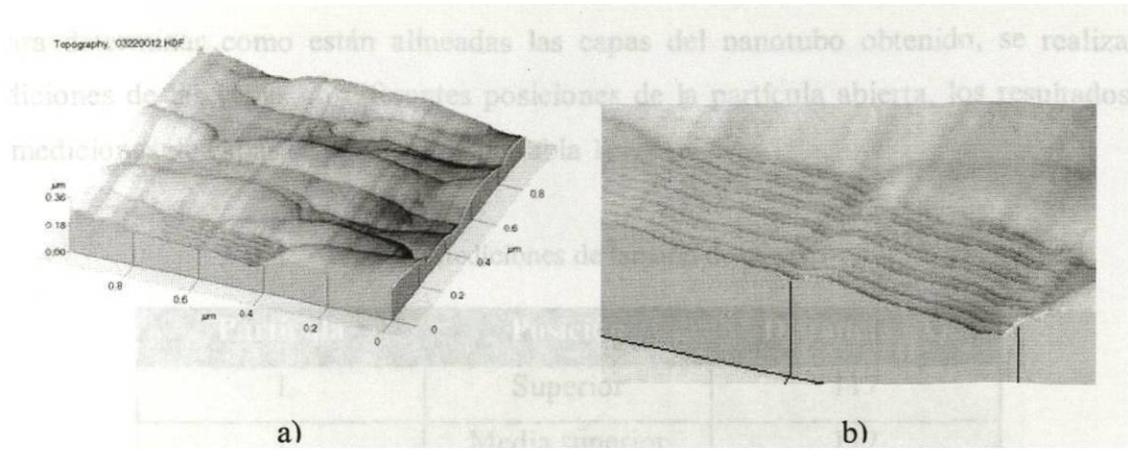


Fig.4. (a) Imagen de MFA de las partículas nanométricas con una partícula abierta, (b) Imagen de la partícula abierta.

La presencia de estas capas nos permite decir que tenemos nanotubos multicapa.

En la Fig.5, se presenta una de las imágenes de mediciones realizadas a la partícula abierta con la presencia de capas.

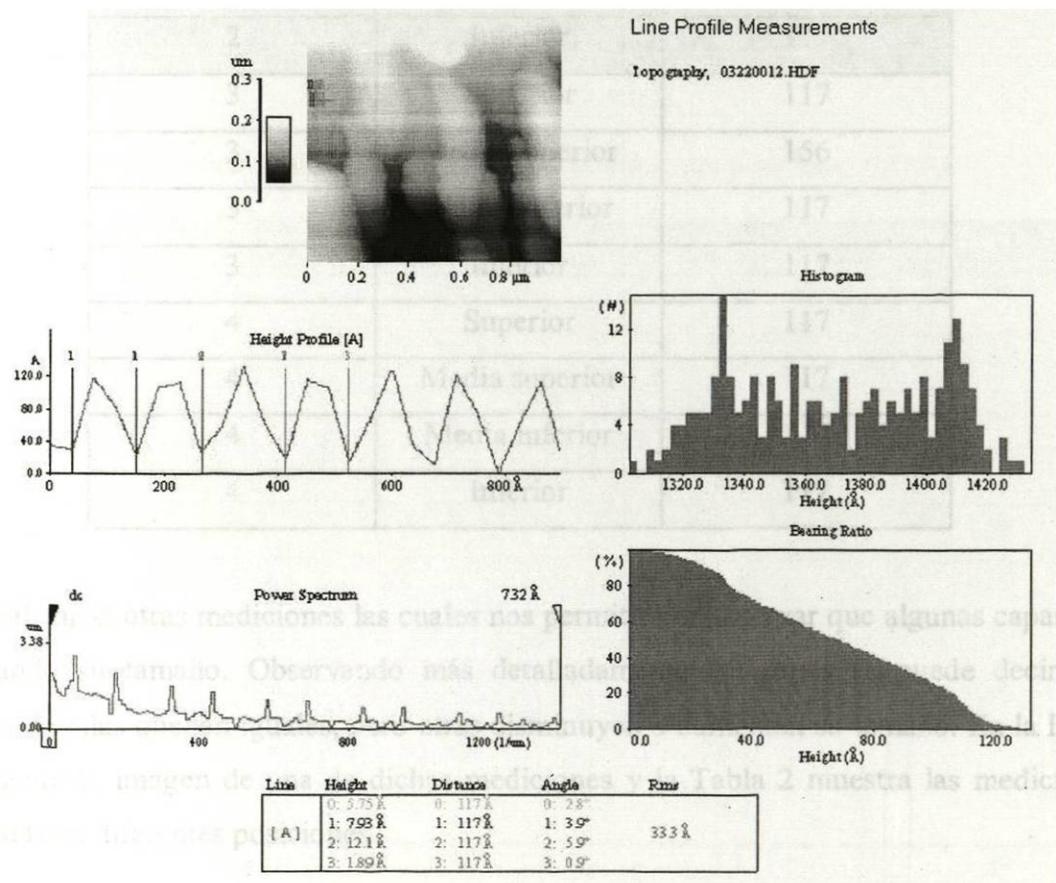


Fig.5. Mediciones de tamaño de capas.

Para determinar como están alineadas las capas del nanotubo obtenido, se realizaron mediciones de las capas en diferentes posiciones de la partícula abierta, los resultados de las mediciones de capas se agrupan en la Tabla 1.

Tabla 1. Mediciones de tamaño de capas.

Partícula	Posición	Distancia (Å)
1	Superior	117
1	Media superior	117
1	Media inferior	78.1
1	Inferior	117
2	Superior	117
2	Media superior	78.1
2	Media inferior	156
2	Inferior	117
3	Superior	117
3	Media superior	156
3	Media inferior	117
3	Inferior	117
4	Superior	117
4	Media superior	117
4	Media inferior	117
4	Inferior	117

Se realizaron otras mediciones las cuales nos permitieron observar que algunas capas van cambiando su tamaño. Observando más detalladamente las capas se puede decir que algunas de ellas quedan iguales, pero otras disminuyen o aumentan su tamaño. En la Fig.6, se presenta la imagen de una de dichas mediciones y la Tabla 2 muestra las mediciones realizadas en diferentes posiciones.

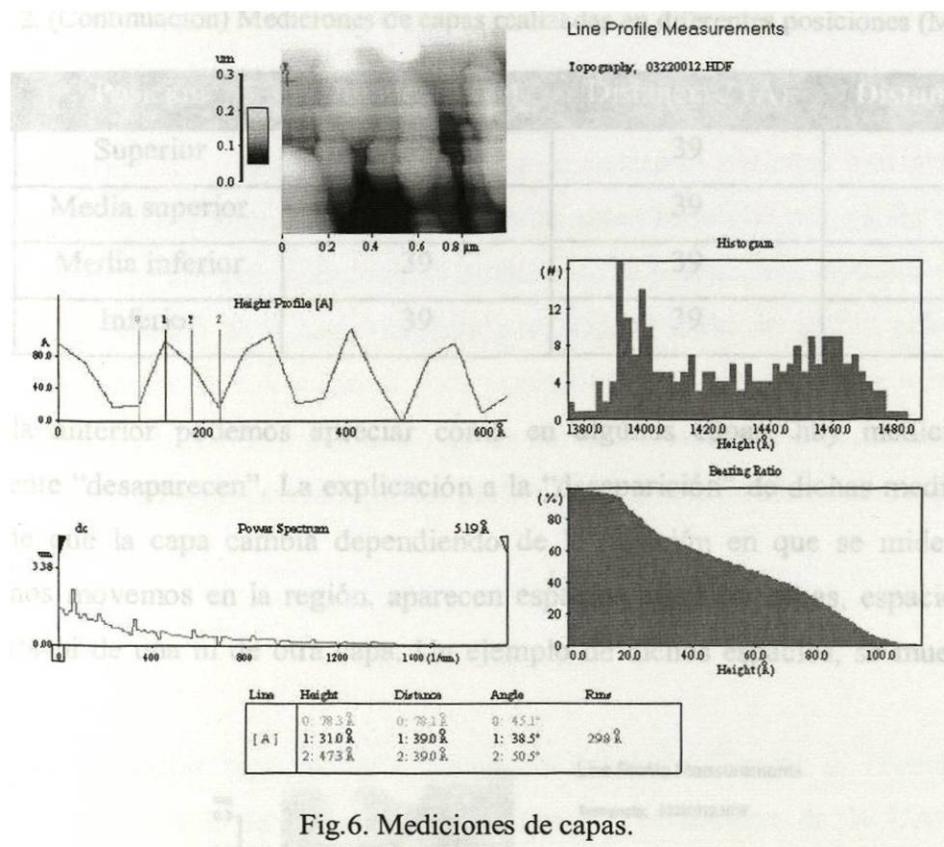


Fig.6. Mediciones de capas.

Tabla 2. Mediciones de capas realizadas en diferentes posiciones (MFA).

Partícula	Posición	Distancia 1 (Å)	Distancia 2 (Å)	Distancia 3 (Å)
1	Superior	78.1	39	39
1	Media superior	78.1	39	39
1	Media inferior	39	39	39
1	Inferior	39	39	
2	Superior	78.1	39	39
2	Media superior	39	78.1	39
2	Media inferior	78.1	39	39
2	Inferior	78.1	39	39
3	Superior	39	78.1	
3	Media superior	39	78.1	
3	Media inferior	39	39	39
3	Inferior	78.1	39	39

Tabla 2. (Continuación) Mediciones de capas realizadas en diferentes posiciones (MFA).

Partícula	Posición	Distancia 1 (Å)	Distancia 2 (Å)	Distancia 3 (Å)
4	Superior	39	39	39
4	Media superior	39	39	39
4	Media inferior	39	39	39
4	Inferior	39	39	

De la tabla anterior podemos apreciar como en algunas capas, hay mediciones que aparentemente “desaparecen”. La explicación a la “desaparición” de dichas mediciones, es el hecho de que la capa cambia dependiendo de la posición en que se mide. Esto es, conforme nos movemos en la región, aparecen espacios entre las capas, espacios que no forman parte ni de una ni de otra capa. Un ejemplo de dichos espacios, se muestra en la Fig.7.

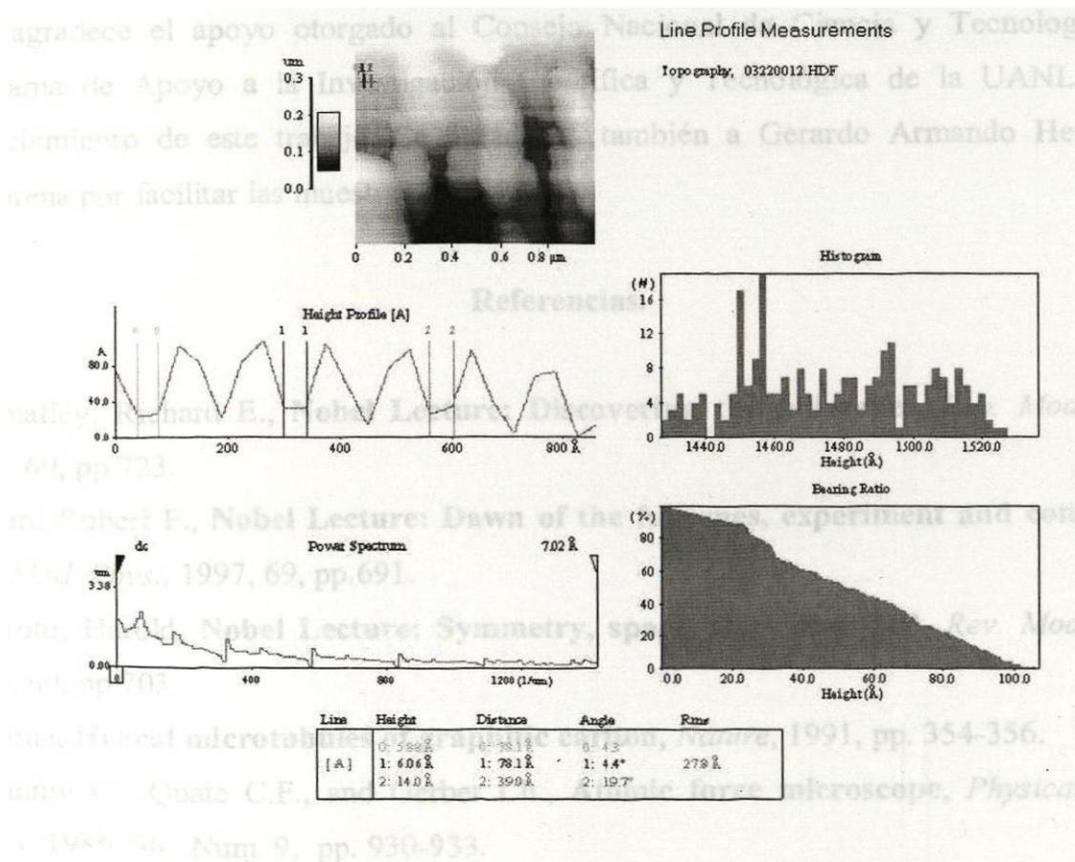


Fig.7. Mediciones de espacios entre capas.

### **Conclusiones.**

Al concluir se puede decir que calentando el grafito mediante microondas durante 60 minutos y condensando el vapor sobre superficie de cuarzo se obtienen nanopartículas de tamaño entre 160nm y 400nm. Estas nanopartículas están formadas por varias capas; esto nos permite decir que por este método de calentamiento se producen nanotubos de carbono de multicapa. El tamaño de la capa obtenida por vaporización de grafito calentado con microondas varía entre 78.1 Å y 156 Å. Esta variación de las capas se debe a la aparición de espacios entre las capas. El crecimiento de las partículas está bien estructurado, es decir, con este método, hemos encontrado que las partículas crecen alineadas y con espacio entre las capas de 39 Å.

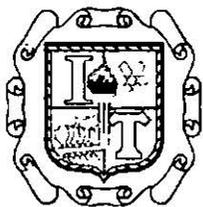
### **Agradecimientos.**

Se agradece el apoyo otorgado al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la UANL por el financiamiento de este trabajo. Se agradece también a Gerardo Armando Hernández Castorena por facilitar las muestras sinterizadas.

### **Referencias.**

1. Smalley, Richard E., **Nobel Lecture: Discovering the fullerenes**, *Rev. Mod. Phys.*, 1997, 69, pp.723.
2. Curl, Robert F., **Nobel Lecture: Dawn of the fullerenes, experiment and conjecture**, *Rev. Mod. Phys.*, 1997, 69, pp.691.
3. Kroto, Harold, **Nobel Lecture: Symmetry, space, stars and C60**, *Rev. Mod. Phys.*, 1997, 69, pp.703.
4. Iijima, **Helical microtubules of graphitic carbon**, *Nature*, 1991, pp. 354-356.
5. Binnig G., Quate C.F., and Gerber Ch., **Atomic force microscope**, *Physical review letters*, 1986, 56, Num. 9, pp. 930-933.

6. Ivanov, V., Fonseca A., Nagy J.B., Lucas A., Lambin P., Bernaerts D. and Zhang X.B., **Catalytic production and purification of nanotubos having fullerene-scale diameters**, *Carbon*, 1995, 33, pp. 1727.



INSTITUTO TECNOLÓGICO  
de saltillo

**XXIV  
CONGRESO  
INTERNACIONAL DE  
METALURGIA Y MATERIALES**

ARTICULO 28

**SÍNTESIS DE LOS NANOTUBOS MEDIANTE  
MICROONDAS**

*O. Vasilievna<sup>1</sup>, C. Robledo<sup>1</sup>, A. Hernández<sup>1</sup>, U. Ortiz<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS, UANL

<sup>2</sup> FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA, UANL

SALTILLO, COAHUILA 6, 7 Y 8 DE NOVIEMBRE DEL 2002.

# SÍNTESIS DE LOS NANOTUBOS MEDIANTE MICROONDAS

Oxana Vasilievna Kharissova\*, Claudia L. Robledo Jiménez \*, Armando G. Hernández  
Castorena\*, Ubaldo Ortiz Méndez\*\*

*\*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL*

*\*\*Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL*  
okhariss@ccr.dsi.uanl.mx

## Resumen

Se obtuvieron nanotubos mediante calentamiento por irradiación de microondas. La vaporización de grafito se llevó a cabo en un horno de microondas tipo doméstico con una potencia de trabajo 800W y frecuencia 2.45Gz, variando la potencia y el tiempo de calentamiento desde 20 hasta 60 minutos. Las muestras se prepararon desde el grafito en polvo (99%). Se utilizó vidrio de cuarzo como portamuestras para la condensación del vapor de carbono y la acumulación de los nanotubos pues éste permite el calentamiento hasta 1200°C. Para mejorar la condensación se utilizó un catalizador el cual mejoró el proceso y permitió la obtención de nanotubos en menos de 30 minutos.

Las muestras obtenidas se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y Difractometría de rayos-X. Los resultados obtenidos permiten asegurar que este método permite el crecimiento de nanotubos de carbono alineados y en multicapas.

## Abstract

This work is devoted to microwave heating of graphite for studying the processing of carbon nanotubes by vaporization. We have applied heating by microwaves (power 800W, frequency 2.45GHz) in air at 20-60 min. The condensed material was collected on a quartz target. The oven temperature was approximately 1200°C.

The samples were characterized and studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray diffraction. As a result, the samples were found to contain nanotubes, which appeared to be highly graphitized and structurally perfect. It was observed that multiwalled nanotubes can be produced in this way.

## Introducción

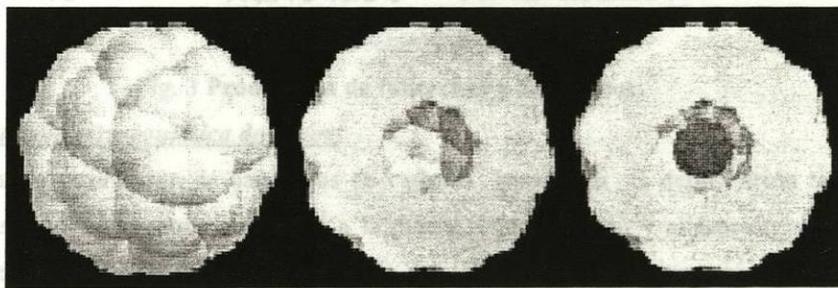
Los nanotubos de carbono constituyen una nueva clase de materiales con un amplio rango de posibles aplicaciones. Desde el descubrimiento de los tubos de carbono de tamaño nanométrico por Iijima en 1991<sup>1</sup>, muchos han sido los progresos

que se han realizado tanto en su producción como en la comprensión de sus propiedades<sup>2</sup>. Estas nanoestructuras gráficas tienen alto interés tecnológico por sus posibles aplicaciones la cuales están relacionadas con las siguientes propiedades:

1. Elevada relación radio/longitud que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes.
2. Electrónicamente pueden comportarse como metálicos, semimetálicos o aislantes dependiendo de su diámetro y helicidad.
3. Elevada resistencia mecánica. Se ha comprobado que tienen mayor resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las fibras de carbono por lo que se podrían utilizar en compuestos (Tabla I).
4. Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales o gases en su interior , llegando a obtener nanocables eléctricos o magnéticos (Fig.1).
5. Pueden utilizarse para el almacenamiento de hidrógeno o como sistema de separación de gases.
6. Pueden ser utilizados en pantallas planas por su buena capacidad como emisores de electrones.

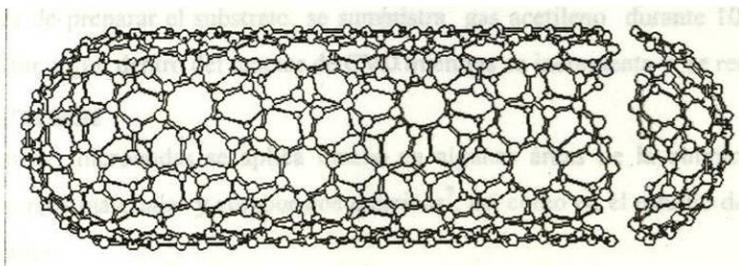
**Tabla I Propiedades de los materiales a base de fibras**

Material	Ruptura Pa	Modulo de Young GPa	Densidad kg m <sup>3</sup>	Velocidad del sonido ms <sup>-1</sup>
Acero	1-5	200	7900	5000
Fibra de boro	3.5	400	2450	12778
Espectro 1000	3.0	170	970	13234
Fibra de carbono	2-5	250	1850	11600
<b>Nanotubos</b>	<b>150</b>	<b>630</b>	<b>1300</b>	<b>22014</b>



**Fig. 1 Estructura hueca de la C<sub>60</sub> y un átomo de helio atrapado en la C<sub>60</sub>.**

Un nanotubo es un fullereno muy grande en forma lineal<sup>3-5</sup> como se ve en la Fig.2.



**Fig.2 La estructura de un nanotubo.**

Los nanotubos tienen una conductividad eléctrica entre las mejores a nivel nanoescala, su conductividad térmica a lo largo del eje del tubo es comparable a la del diamante. Es probablemente la fibra más fuerte conocida con perfección molecular y con fuerzas de Van der Waals que llevan a su reforzamiento espontáneo <sup>2</sup>.

## La producción de los fullerenos y nanotubos

Desde la primera observación de los nanotubos su obtención ha experimentado un proceso de perfeccionamiento que ha llevado a diferentes métodos de producción (Fig.3).

Diversos métodos evidencian la obtención del hollín con fullerenos. Sin embargo en el proceso de purificación del hollín común solo es posible encontrar fullerenos en cantidades menores al 1%. Así los nuevos métodos buscan incrementar la población de fullerenos en el hollín. El método de Rice produce mayores poblaciones de fullerenos y menores subproductos sin embargo es muy costoso debido a las especificaciones técnicas del equipo.

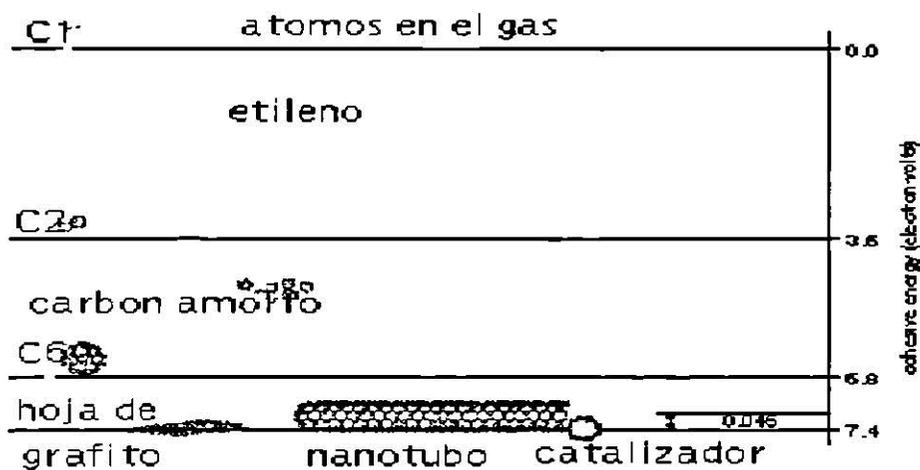


Fig. 3 Producción de fullerenos y nanotubos.

### 1. Método de depositación termoquímica de vapor

Existe el método para la producción de nanotubos de carbono basado en la depositación termoquímica de vapor (CVD). El método CVD es superior a otros en cuanto a la pureza, concentración y alineación controlada, por lo que la atención de algunos científicos se ha enfocado al desarrollo de técnicas para preparar nanotubos de carbono alineados verticalmente usando el método de CVD <sup>5</sup>. Antes del crecimiento de nanotubos, partículas catalíticas nanométricas de cobalto son formadas con ácido fluorhídrico líquido y subsecuentes emisiones de gas amoníaco en la superficie de cobalto depositado sobre óxido de silicio. Este paso es crucial para poder controlar el tamaño y el alineamiento vertical de los nanotubos de carbono. Después de preparar el sustrato, se suministra gas acetileno durante 10 a 20 minutos a la misma temperatura. También se hace fluir argón dentro del reactor de CVD mientras se incrementa y se reduce la temperatura.

### 2. El método usando microondas

El método de la irradiación de microondas se aplica mucho en algunas áreas de la química <sup>6</sup> y en la tecnología para la producción y destrucción de diversos materiales y compuestos químicos <sup>7</sup>, así como en el estudio de procesos físico-químicos. Las ventajas de su uso son las siguientes:

- 1) se logra de manera sencilla el calentamiento rápido,
- 2) se produce acumulación de energía dentro del material sin las limitaciones debidas a efectos superficiales,

- 3) se logra ahorro de energía debido a que no se requiere calentar el ambiente,
- 4) no hay un contacto directo entre la fuente de energía y el material,
- 5) fácil calentamiento y posibilidad de ser automatizado.

Algunos investigadores en 1995 <sup>8</sup> probaron calentar el grafito mediante microondas, pero como éste al ser calentado forma los gases CO y CO<sub>2</sub> dejaron de estudiar este método. En 1999 se obtuvieron algunos resultados calentando cloroformo en presencia del argón por microondas <sup>9</sup>.

Los materiales absorben las microondas de manera diferente, en trabajos anteriores <sup>10,11</sup> se pudo ver que el grafito es un material que absorbe las microondas sin necesidad de calentamiento previo. Esto nos da la posibilidad de decir que este material puede ser calentado por irradiación de microondas ( Fig.4).

El objetivo de este trabajo fue la obtención de nanotubos mediante calentamiento por irradiación de microondas y su caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y difracción de rayos-X.

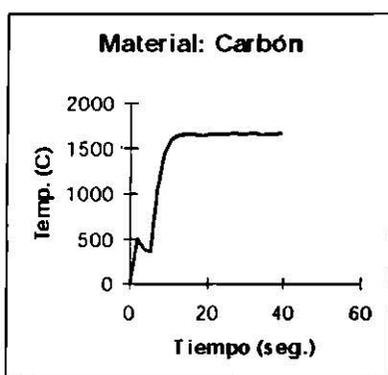
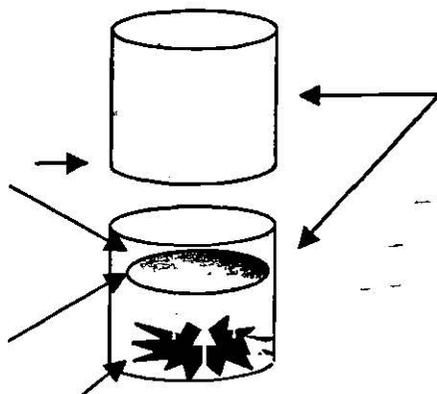


Fig.4 El gráfico del calentamiento del grafito mediante microondas

## Experimentación

La obtención de los nanotubos se llevó a cabo en un horno de microondas tipo doméstico con una potencia de trabajo de 800W y frecuencia 2.45Gz. La acción de las microondas permite el calentamiento del material sin contacto directo con la fuente de energía: el control del proceso se logra variando la potencia y el tiempo de calentamiento desde 20 hasta 60 minutos.

Las muestras se prepararon desde el grafito en polvo (99%). Se utilizó como portamuestras vidrio de cuarzo, que permite el calentamiento hasta 1200°C y la condensación del vapor de carbono y la acumulación de los nanotubos. Para facilitar el proceso de condensación sobre la superficie del vidrio de cuarzo se utilizó como catalizador pintura de plata (Tab.II). En la Fig.5 se muestra el esquema del experimento.



**Fig.5 Esquema del experimento.**

Las muestras se caracterizaron usando: Difractometría de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

## **Resultados y Discusión**

Se calentaron varias muestras con peso de 8g de grafito a varios tiempos: 20 , 30 , 40 y 60 minutos. Como se muestra la Tabla II la condensación hecha por la vaporización de carbón es más completa a 60 minutos .La observación de las muestras obtenidas por MEB permite constatar que el tamaño y la aparición de los nanotubos aumenta con el tiempo de calentamiento por microondas (Fig. 6).

**Tab.II Los tiempos de calentamiento de las muestras durante la experimentación.**

<b>Número de muestra</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>portamuestra</b>	<b>observación</b>
1	20	Vidrio de cuarzo	No aparecen NT
2	20	Vidrio + pintura de Ag	Aparecen NT
3	30	Vidrio de cuarzo	Aparecen NT
4	30	Vidrio + pintura de Ag	Nanotubos
5	40	Vidrio de cuarzo	Nanotubos
6	40	Vidrio + pintura de Ag	Nanotubos
7	60	Vidrio de cuarzo	Nanotubos
8	60	Vidrio + pintura de Ag	Nanotubos

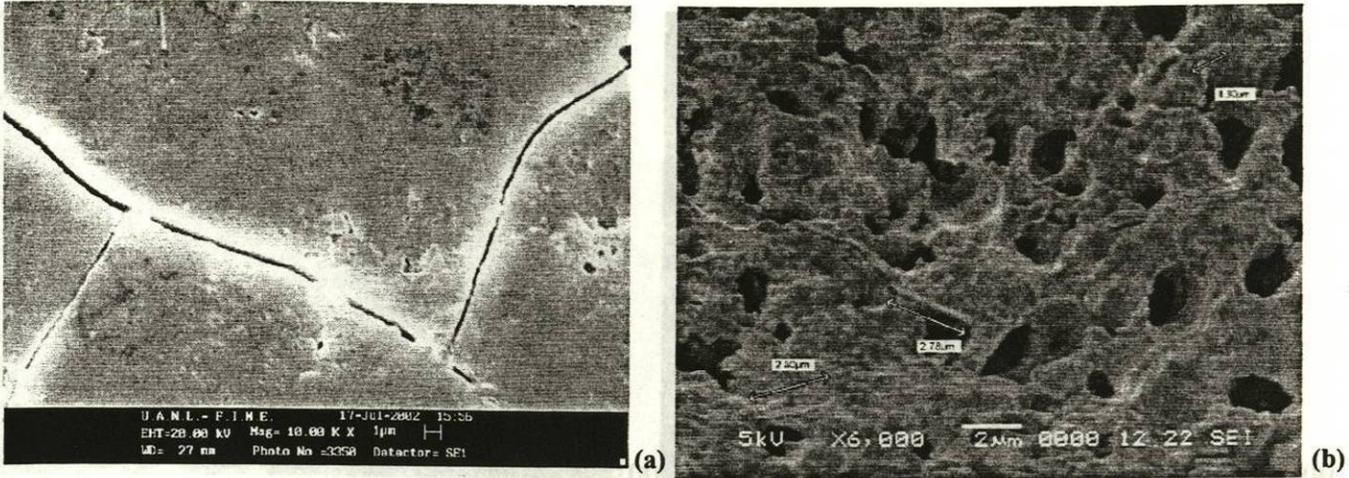
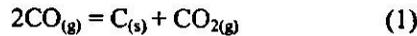


Fig. 6 (a) Imagen de la muestra #1 calentada durante 20 minutos  
(b) Imagen de la muestra #7 calentada durante 60 minutos.

Al calentar durante 20 minutos en algunos lugares de la superficie del vidrio de cuarzo aparecen fracturas hasta destruir dicha superficie cuando el calentamiento dura hasta 60 minutos. Esto permite afirmar que para tiempos de calentamiento mayores de 60 minutos puede aparecer fusión del vidrio de cuarzo. Las muestras se calentaron a la atmósfera. En estas condiciones el carbón reacciona con el oxígeno formando el gas CO y con el tiempo pasa la siguiente reacción:



Como ya se ha dicho<sup>12</sup> esta reacción empieza ocurrir a temperaturas mayores de 550°C. El tamaño del diámetro de las partículas de alrededor de 10nm. Con un recubrimiento de Co/SiO<sub>2</sub> se logra hasta 0.5µm<sup>13</sup>. En nuestro caso recubrimos la superficie con plata y el diámetro aumenta desde 168 nm hasta 400nm(Fig.7 y Fig.8). Como se ve el catalizador aumenta la cantidad de los nanotubos.

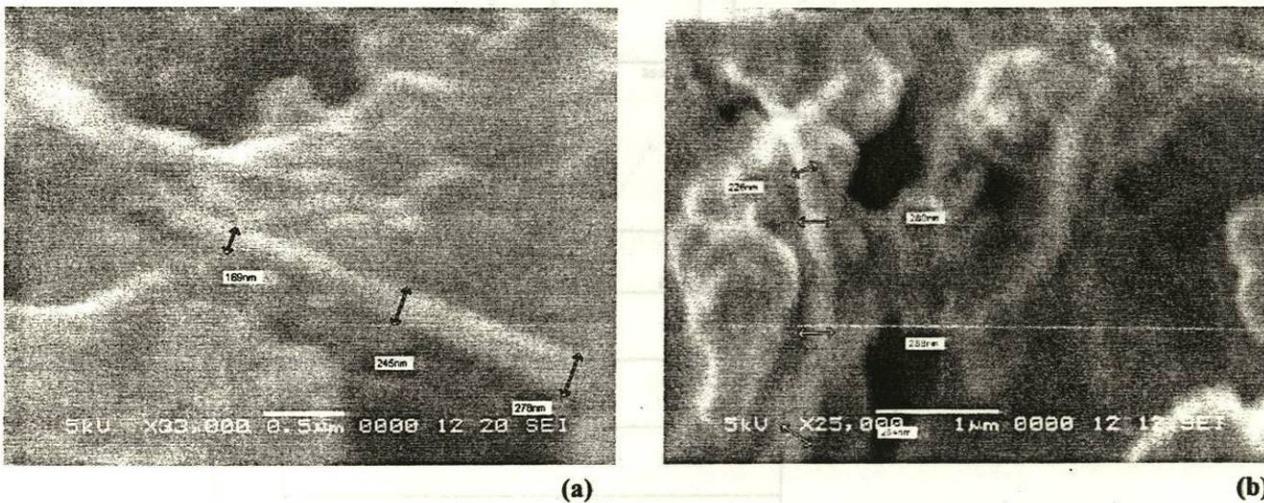


Fig.7 (a) Imagen y tamaño de los nanotubos en la muestra # 2 por MEB;(b)Tamaño de los nanotubos en la muestra #4

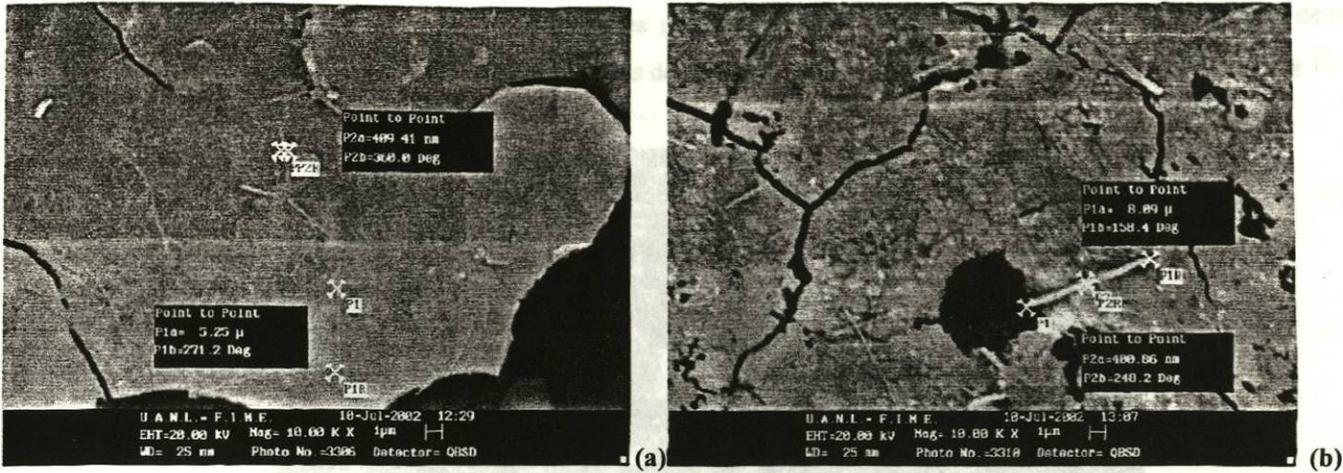


Fig.8 (a)Imagen y tamaño de los nanotubos en la muestra # 6 por MEB;(b)Tamaño de los nanotubos en la muestra #8.

Caracterizando las muestras por MFA se observó que por la vía de vaporización del carbón por calentamiento mediante irradiación de microondas aparecen los nanotubos de multicapa. Con ayuda de la MFA se midió el tamaño de las capas de los nanotubos y estas tienen un espesor de 156Å (Fig.9).

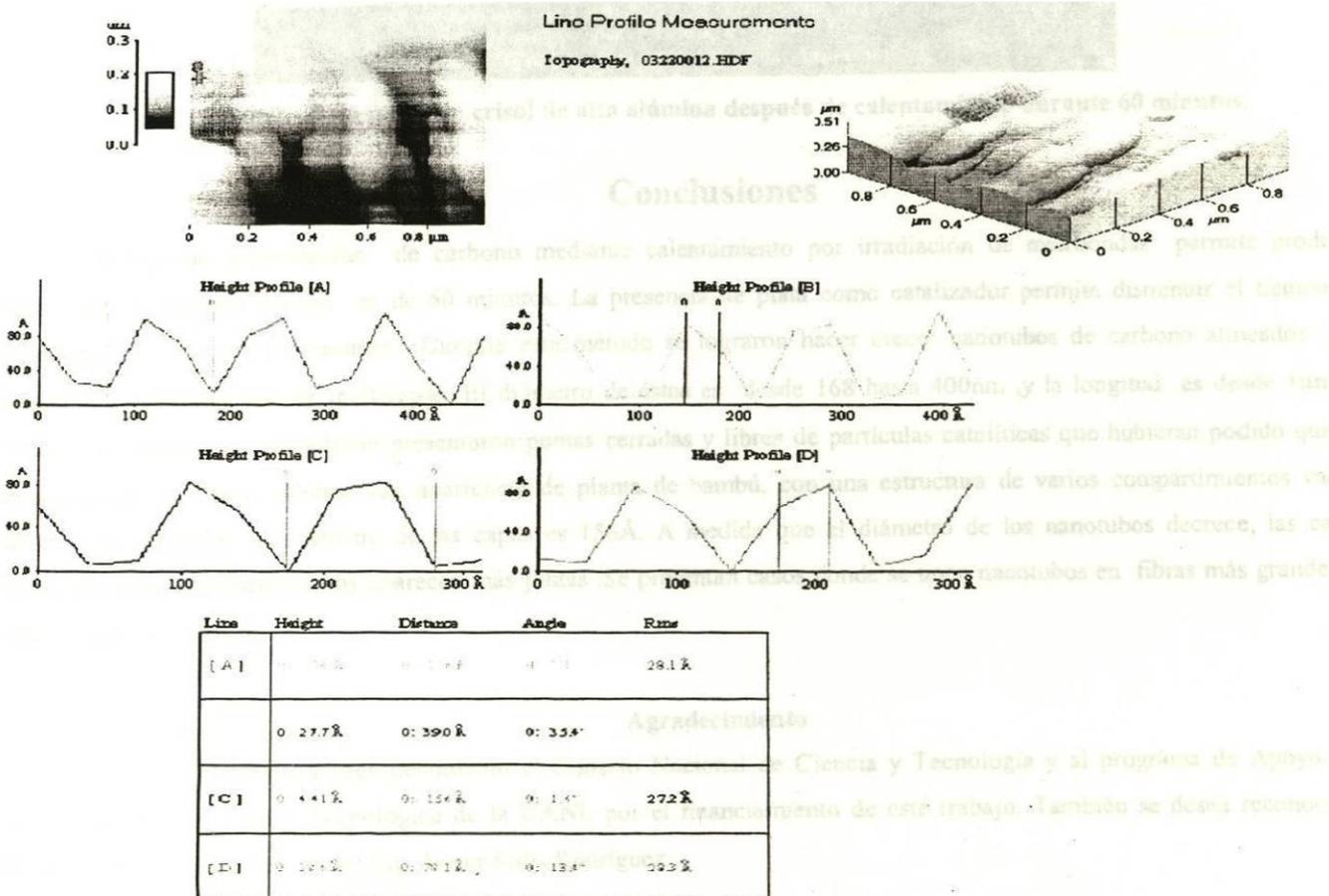


Fig.9 Imagen de la muestra #6 y tamaño de las capas de nanotubos hecha por MFA a 1μm X 1μm.

El análisis con MEB de las superficies de los crisoles permitió observar que el calentamiento durante 60 minutos de la parte interior del crisol provoca la formación de fibras de carbón con diámetros de hasta  $24\mu\text{m}$  como se ve en la Fig.10 .

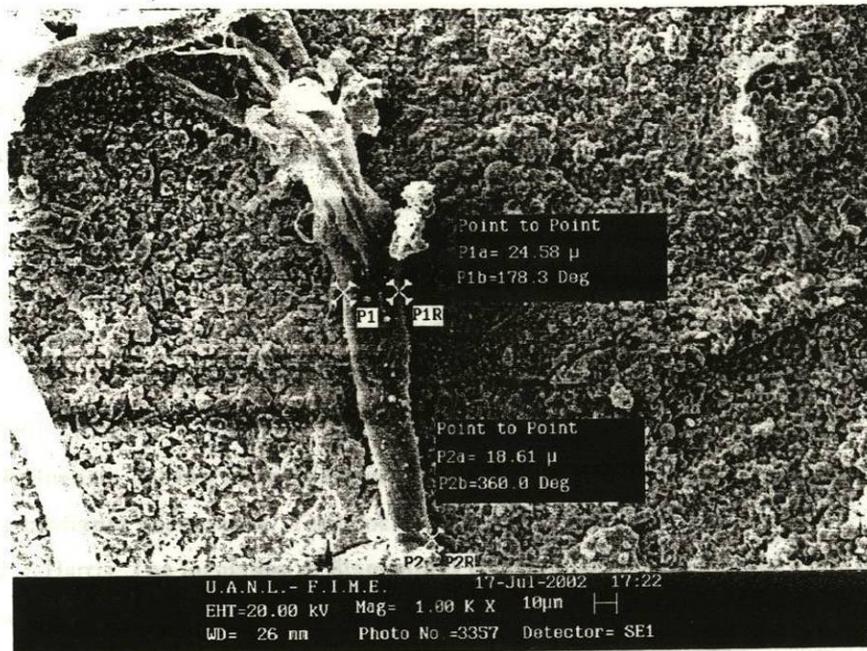


Fig. 10 Imagen de la parte de crisol de alta alúmina después de calentamiento durante 60 minutos.

## Conclusiones

El método de vaporización de carbono mediante calentamiento por irradiación de microondas permite producir nanotubos. El tiempo óptimo es de 60 minutos. La presencia de plata como catalizador permite disminuir el tiempo de calentamiento hasta 30 minutos. Durante este método se lograron hacer crecer nanotubos de carbono alineados. Los nanotubos obtenidos son de multicapas. El diámetro de éstos es desde 168 hasta  $400\text{nm}$  , y la longitud es desde  $1\mu\text{m}$  a  $10\mu\text{m}$ . Los nanotubos de carbono presentaron puntas cerradas y libres de partículas catalíticas que hubieran podido quedar encapsuladas, además, exhiben una apariencia de planta de bambú, con una estructura de varios compartimientos vacíos dentro del nanotubo. El tamaño de las capas es  $156\text{Å}$ . A medida que el diámetro de los nanotubos decrece, las capas divisoras entre compartimientos aparecen más juntas .Se presentan casos donde se unen nanotubos en fibras más grandes de hasta  $24\mu\text{m}$  de diámetro .

## Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la UANL por el financiamiento de este trabajo. También se desea reconocer el apoyo de Magnekon a través del Ing. Javier Solís Rodríguez.

## Referencias

1. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 1991, 354 ,56
2. Curl, R.F., Smalley, R.E., Fullerenes, Scientific American, 1991, vol.265,no.4, pp.54
3. Smalley, R.,Yacobson, B., Fullerene Nanotubes: C1000000 and Beyond., American Scientist, 1997

4. Jin Lee, Cheol and Park, Jeunghee. **Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition.** , School of Electrical Engineering, Kunsan National University, Kunsan, 2000, pp.573-701
5. Byszewski, P and Klusek, Z, **Some properties of fullerenes and carbon nanotubes**, Optoelectronics Review, 2001, no.9, pp.203-210
6. Fowler, P.W.; Manolopoulos, D.E., **Magic Numbers and Stable Structures for Fullerenes, Fullerides and Fullerenium Ions.** Nature, vol.355, no.6559, pp.428-430
7. Gunnarsson, O., **Superconductivity in fullerides**, Reviews of Modern Physics, 1997, vol.69, no.2, pp.575
8. Ikeda, Tetsuya; Kamo, Toshihiro; Danno, Minoru, **New synthesis method of fullerenes using microwaves-induced naphthalene-nitrogen plasma at atmospheric pressure**, Applied physics letters, 1995, vol.67, no.7, pp.900.
9. Xie, Su-yuan; Huang, Rong-bin; Zheng, Lan-sun, **Microwave synthesis of fullerenes from chloroform**, Applied physics letters, 1999, vol.75, no.18, pp.2764
10. Kharissova, O.V., Ortiz, U., Hinojosa, M., **Influence of Fe on the morphology of spinel in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Mat. Res. Soc., 2001, vol.654.
11. Kharissova, O.V, **Influencia del hierro en la estructura del espinel en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado en horno convencional y mediante microondas**, Tesis doctorado UANL, 2001
12. R.T.K.Baker and P.S.Harris, **The formation of filamentous carbon**, Chem. Phys. Carbon, 1978, 14, pp.83
13. V.Ivanov, A.Fonseca, J.B.Nagy, A.Lucas, P.Lambin, D.Bernaerts and X.B.Zhang, **Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene- scale diameters**, Carbon, 1995, 33, pp.1727

Российская академия наук  
Научный совет по теоретическим основам  
химической технологии  
Институт химии растворов РАН  
Ивановский государственный  
химико-технологический университет  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

Международная научная конференция  
**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В НАНОСИСТЕМАХ**

**С б о р н и к т е з и с о в**  
**10 – 12 сентября 2002 г.**

**Иваново**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

1.	<b>Кутепов А.М., Мелихов И.В.</b> Технологические аспекты нанокристаллизации.....	12
2.	<b>Ляхов Н.З., Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г.</b> Особенности формирования дисперсных частиц, получаемых золь-гель и механохимическим методами.....	13
3.	<b>Первов В.С., Михейкин И.Д., Буцкий В.Д., Махонина Е.В., Доброхотова Ж.В., Кузнецов М.Ю., Киреева Н.В.</b> Кристаллизация систем из несоответствующих взаимодействующих элементов.....	14
4.	<b>Цветков Ю.В.</b> Плазменная металлургия как способ получения наносистем: состояние, проблемы, перспективы.....	15
5.	<b>Иевлев В.М.</b> Ориентированная кристаллизация наноструктур.....	16
6.	<b>Бердонос С.С.</b> Твердые дисперсные фазы, состоящие из полых агрегатов первичных нано- и микрочастиц.....	17
7.	<b>Николаев А.Л.</b> Использование нанокристаллизации в медицине.....	18
8.	<b>Кутепов А.М., Блиничев В.Н.</b> Газофазные методы получения нанокристаллов.....	19
9.	<b>Кульков С.Н., Дедов Н.В., Андриец С.П.</b> Формирование наноструктур при плазмохимическом разложении водных растворов солей металлов.....	20
10.	<b>Рашкович Л.Н.</b> Механизм кристаллизации белков.....	21
11.	<b>Ковнеристый Ю.К.</b> Зарождение и рост нанокристаллов в аморфных металлических сплавах.....	22

## УСТНЫЕ СООБЩЕНИЯ 1

1.	<b>Вукович Ж.</b> Особенности кристаллизации в водно-солевых наносистемах.	24
2.	<b>Божевольнов В.Е.</b> Вероятностная модель кристаллизации ультрадисперсного вещества.....	25
3.	<b>Khanna P.K., R.M.Gorte, R.Gokhale, V.V.V.S.Subbarao, C.P.Morley.</b> In-situ formation of cadmium selenide nanoparticles via reduction of cadmium chloride in DMF.....	26
4.	<b>Жариков Е.В., Царева С.Ю., Коваленко А.Н.</b> Изучение возможности контролируемого роста углеродных нанотрубок при каталитическом разложении жидких углеводородов.....	27
5.	<b>Усольцева Н.В., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Груздев М.С.</b> Индукция мезоморфного состояния у немезоморфного производного полипропилена первой генерации.....	28
6.	<b>Воротынцев В.М., Малышев В.М., Тарабунов П.Г., Козырев И.В.</b> Физико-химические основы разделения газовых систем с использованием нанокристаллических газовых гидратов.....	29
7.	<b>Gogosov V.V., Brusentsova T.N., Brusentsov N.A., Shumakov L.I., Bayburtstkiy F.S.</b> Nanoparticles activation by ac magnetic field.....	30
8.	<b>Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Козловская Э.Д., Каменская А.Н., Мелихов И.В.</b> Агломерационная сокристаллизация в многокомпонентных наносистемах.....	31

9.	<b>Знаменская И.В., Бердоносова Д.Г., Бердоносков С.С.</b> Упорядоченное агрегирование при формировании частиц ватерита в условиях УЗ- воздействия на раствор.....	32
10.	<b>Мелихов И.В.</b> Кристаллизационный маршрут эволюции наносистем.....	33
11.	<b>Щелькалов Ю.Я., Перминов С.М.</b> Условия работы магнитных коллоидов в электромеханических устройствах промышленного назначения.....	34
12.	<b>Воротынцев В.М., Малышев В.М.</b> Захват субмикронных твердых частиц поверхностью растущего кристалла.....	35
13.	<b>Виноградов А.В., Боковой Т.Н., Грабовский Ю.П.</b> Некоторые проблемы формирования наночастиц магнетита при синтезе магнитных коллоидов (Россия, Краснодар).....	36
14.	<b>Ломова Т.Н., Андрианова Л.Г.</b> Оригинальный способ получения растворов фталоцианина в органических растворителях.....	37
15.	<b>Байбуртский Ф.С., Сенатская И.И., Семенова Г.М., Брусенцов Н.А., Разумовский В.А.</b> Получение биодоступных магнитных носителей.....	38
16.	<b>Диканский Ю.И., Нечаева О.А.</b> Процессы структурной самоорганизации в тонких слоях магнитных коллоидов в электрическом и магнитном полях.....	39
17.	<b>Шейнин В.Б., Симонова О.Р.</b> Порфириновые губки: термодинамика образования в системе $H_2TPP-CH_3OH$ .....	40
18.	<b>Симонов Е.Ф., Божевольнов В.Е.</b> Возможности диагностики процессов кристаллизации в наносистемах на основе хемореактивного движения.....	41

## УСТНЫЕ СООБЩЕНИЯ 2

1.	<b>Аввакумов Е.Г., Каракчиев Л.Г.</b> Сравнение мягкого механохимического и золь-гель методов получения дисперсных оксидных материалов.....	42
2.	<b>Малышев Р.М., Бомштейн В.Е., Золотников А.Н., Круглик А.Е., Седов А.А.</b> Пульсационные технологии и аппаратура в процессах экстракции, концентрирования и кристаллизации.....	43
3.	<b>Таран А.Л., Носов Г.А., Таран А.В.</b> Универсальная методика экспериментального определения скоростей зарождения и роста центров фазовых превращений.....	44
4.	<b>Лилин С.А.</b> Электрохимический синтез ультрадисперсных порошков металлов и сплавов.....	45
5.	<b>Мясников С.К., Утешинский А.Д.</b> Разделение смесей эвтектического состава в совмещенных кристаллизационно-испарительных процессах.....	46
6.	<b>Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З.</b> Особенности механохимического получения нанокompозитов в несмешиваемых металлических системах.....	47
7.	<b>Супрунов Н.А., Лабутин А.Н., Сливченко Е.С., Лубянецкая Е.А.</b> Оптимизация непрерывного процесса кристаллизации химико-фармацевтических продуктов.....	48
8.	<b>Воротынцев В.М., Захарычев А.А.</b> Технология получения ультрадисперсных порошков.....	49

## УСТНЫЕ СООБЩЕНИЯ 3,4

1. **Орлов Л.К., Воротынцев В.М.** Проблемы эпитаксии гетеро- и наноконпозиций на кремнии с применением высокочистых гидридов..... 50
2. **Kharissova O.V., Mendez U. Ortiz, Jimenez C. Robledo.** Microstructural AFM analysis of micro- and nanoparticles obtained by microwave treatment.... 51
3. **Андрусевич Д.Е., Шведов Е.В., Иевлев В.М.** Кинетика образования металлических кластеров в процессе вакуумной конденсации из двухкомпонентного пара..... 52
4. **Боровков Н.Ю., Блохина С.В., Лебедева Н.Ш., Валькова Л.А., Глибин А.С.** Количественный подход к формированию гетероструктур на основе фуллерена C<sub>60</sub>..... 53
5. **Комаров В.Ф.** Нанокристаллизация фосфатов кальция в присутствии коллагена..... 54
6. **Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Гребенников Е.П., Гурьянов А.В.** Бактериородопсин – основа молекулярной сверхбыстродействующей наноэлектроники..... 55
7. **Титов А.Т., Ларионов П.М., Иванова А.С., Зайковский В.И.** Микроструктура гидроксилapatита в крови человека и синтезированных аналогах 56
8. **Марченко А.А., Письменский М.А., Сысоев И.А.** Перспективы получения наноструктур методом ионно-локального осаждения..... 57
9. **Соколов В.И., Плотников В.В., Пилюгина Ю.А.** Нанокристаллические кремниевые включения в пленках термического окисла на кремнии..... 58

## УСТНЫЕ СООБЩЕНИЯ 5,6

1. **Горбачевский А.Я., Чурбанов А.Г.** Моделирование тепло-массопереноса и кристаллизации..... 59
2. **Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Дронников В.В.** Эффекты кристаллизации при растекании микрокапель по поверхности твердого тела..... 60
3. **Овсяк Н.Н.** Исследование нанокристаллов с помощью низкочастотного комбинационного рассеяния (КР)..... 61
4. **Сливченко Е.С., Федосов С.В., Супрунов Н.А., Исаев В.Н.** Анализ метастабильной области кристаллизуемой системы..... 62
5. **Дмитриев А.А., Евтеев А.В., Косилов А.Т.** Молекулярно-динамическое исследование кинетики и структуры монослоя Ni/Pd (001)..... 63
6. **Падохин В.А., Зуева Г.А.** Марковские модели механоструктурных превращений в твердых телах..... 64
7. **Носков А.В., Балмасов А.В., Козлова Н.Б., Лилин С.А., Зданович С.А.** Оценка фрактальной размерности поверхности вольфрама импедансным методом..... 65
8. **Кольцова Э.М., Рацин А.Ю.** Исследование и моделирование процесса получения наночастиц оксида титана золь-гель методом (Россия, Москва). 66
9. **Ненаглядкин И.С., Раков Э.Г., Жариков Е.В., Кольцова Э.М.** Математическое моделирование получения углеродных нанотрубок методом каталитического разложения углеводородов..... 67

# MICROSTRUCTURAL AFM ANALYSIS OF MICRO- AND NANOPARTICLES OBTAINED BY MICROWAVE TREATMENT

*Kharissova O.V., Mendez U. Ortiz, Jimenez C. Robledo*

Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Monterrey, Mexico.

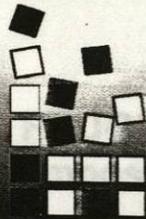
E-mail: ovkharissova@yahoo.com

Microwave (MW) treatment is widely used in various areas of chemistry and technology, in particular to produce or destroy diverse chemical compounds and materials. Materials absorb MW in different manner, with or without preliminary "conventional" heating. It is known that the graphite absorbs MW without preliminary conventional heating and it, so, can be evaporated forming aggregates, such as fullerenes, in vapor phase at appropriate conditions: corresponding temperature and absence of oxygen to avoid oxidation. To obtain fullerenes from other carbon-containing precursors, the MW heating of chloroform in argon atmosphere was reported (1999).

The objective of the present work was the MW-processing and characterization of fullerene nanoparticles. The fullerenes were produced in evacuated and sealed quartz ampoules, put in a MW-oven (800 W; 2.45 Hz). The samples were prepared from: a) pressed graphite powder (99%); b) the same precursor, which was collocated into an ampoule, whose internal surface was covered by thin layer of silver to serve as a source of nuclei to facilitate further formation of fullerene aggregates. The duration of MW-heating varied from 20 min to 1 h. The reached temperature (1100°C) was measured by thermocouple.

The obtained products were analyzed by SEM and AFM techniques. The AFM images were made in contact mode at room temperature, varying frequency and force. Generally, the ellipse-form particles {5x(1.5-2.5) mcm} are formed. At present, their other physico-chemical properties are being studied in our laboratories.

The authors are grateful to CONACyT (Mexican *National Agency for Science & Technology*, project No.39207-U) and to *Universidad Autonoma de Nuevo Leon* for financial support.



ACADEMIA MEXICANA DE CIENCIA  
DE MATERIALES, A.C.

# INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2002

## PROGRAM

II NACE  
MEXICAN SECTION CORROSION CONGRESS



AUGUST 25 - 29, 2002

MARRIOTT CASAMAGNA, CANCÚN, MÉXICO

## PROGRAMA Simposium 15

Miércoles 28, Sala Maya III

Orden	Autores	Titulo
9:00	<u>P.D. Rack</u> , Christopher Burns, Yuepeng Deng, Y. Choi, and David C. Joy	Nanoscale Electron Beam Stimulated Processing
9:20	<u>Vlasova M.</u> , Kakazey M, Gonzales-Rodriguez J.G., <u>Tomila T.</u> , Myratov A.	The Processes of the Phase-Formation in SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C Nano-Dispersed System
9:40	<u>H. B. Liu</u> , J. A. Ascencio, R. Pérez, S. Tehuacanero, and M.J. Yacaman	Coalescence of Faceting Clusters under Heating
10:00	<u>E. C. Samano</u> , Bruce E. Koel	Chemisorption Studies of Oxygen and Carbon Monoxide on Gold
10:20	<u>A. Olivas</u> and S. Fuentes	Characterization of Nested-Fullerene Nanoparticles (Onions) And Nanotubes of W-Ni Sulfides
11:00	J. García-Serrano and <u>U. Pal</u>	Study of the Infrared Absorption of Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanocomposite Films
11:20	Oxana V. Kharissova, <u>Claudia Robledo Jimenez</u> , Moisés Hinojosa.	AFM Study of Multiwalled Carbon Nanotubes Obtained by Mw Heating
11:40	<u>U. Pal</u> , G. Casarrubias-Segura, O. Vázquez-Cuchillo, J. García-Serrano, N. Koshizaki, T. Sasaki and Jong-Won Yoon	Photoelectrochemical Behavior of the Cu/ZnO Nanocomposite Electrodes Prepared by Co-Sputtering Technique
12:00	W. de la Cruz, <u>L. Cota</u> , O. Contreras, C. Song and H. Poppa	Study of Iron Nanoparticles Deposited on Dimpled (0001) Sapphire Disc Substrates by Pulsed Laser Deposition
12:20	<u>Y. Nahmad-Molinari</u> , J. C. Ruiz-Suarez	Epitaxially Grown Single-Crystal Granular Assemblies
12:40	M. Pérez-Álvarez and P. Santiago	Different Multi-Twined, Octahedral and Icosahedral Models for one Dimensional Layered Nano-Rods of Pb

on a clean Au(211) surface at 85 K in a high vacuum system. The oxidation of CO was also studied at several dosages of oxygen. The system is equipped with LEED, TPD and IRAS. LEED was used to observe any ordered structure due to the adsorption of O<sub>3</sub> and CO. Clear evidence of CO<sub>2</sub>, due to oxidation of CO, was observed by infrared, IRAS, and mass spectrometry, TPD.

#### 15-5

### 10:20-10:40 CHARACTERIZATION OF NESTED-FULLERENE NANOPARTICLES (ONIONS) AND NANOTUBES OF W-Ni SULFIDES

A. Olivas and S. Fuentes; Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM, Ensenada, B.C., México

There is no doubt about the practical application of tungsten and molybdenum sulfides. Molybdenum applications are well known. The sulfides of tungsten have also found some use as hydrotreating catalysts. The Ni-W hydrodesulfurisation catalysts show greater activity and selectivity towards the hydrogenation of aromatic molecules than molybdenum analogues. Recent interest in the tungsten-sulfur system has arisen by the discovery of tungsten disulfide with inorganic fullerene-like structures. These materials have potential applications as solid lubricants where is either impractical or inadequate the use of liquid lubricants, such as vacuum, space technology or automotive transport. Here we show W-Ni sulfides with structures similar to those of nested-fullerenes and a new type of bymetallic sulfide nanotube formed at room temperature. The nanoparticles were characterized by several techniques including HRTEM, XRD and surface area measurements.

#### 10:40-11:00 COFFEE BREAK

#### 15-6

### 11:00-11:20 STUDY OF THE INFRARED ABSORPTION OF Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOCOMPOSITE FILMS

J. García-Serrano<sup>1</sup> and U. Pal<sup>2</sup>. <sup>1</sup>Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia (CIMyM), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. <sup>2</sup>Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, México.

Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films were prepared on quartz glass substrates by the radio-frequency co-sputtering technique and subsequent annealing at different temperatures (200, 400 and 600°C) in argon atmosphere. Transmission Electron Microscope (TEM) images demonstrated a homogeneous distribution of Au nanoparticles in the matrix. The size of the particles increased as the annealed temperature increased. Infrared absorption measurements revealed an absorption peak at around 150 cm<sup>-1</sup> attributed to the stretching symmetric vibration of Au<sub>3</sub>. The evolution of the absorption peak (shape, intensity and shift) with the variation of annealed temperature of the films was studied.

#### 15-7

### 11:20-11:40 AFM STUDY OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES OBTAINED BY MW HEATING

Oxana V. Kharissova\*, Claudia Robledo Jimenez\*, Moisés Hinojosa\*\*. \*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL. \*\*Doctorado de Ingeniería de Materiales, FIME, UANL

This work is study to the processing thin films of carbon nanotubes by graphite

vaporization by microwave heating. Thin films were studied by AFM in the contact mode at ambient temperature, varying frequency and force. The formation of multiwalled carbon nanotubes (MWCNs) was registered. Measurements on a number of samples were study the angle, height and distance of MWCNs.

15-8

11:40-12:00

**PHOTOELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE Cu/ZnO NANOCOMPOSITE ELECTRODS PREPARED BY CO-SPUTTERING TECHNIQUE**

U. Pal<sup>1</sup>, G. Casarubias-Segura<sup>1</sup>, O. Vázquez-Cuchillo<sup>1</sup>, J. García-Serrano<sup>2</sup>, N. Koshizaki<sup>3</sup>, T. Sasaki<sup>3</sup> and Jong-Won Yoon<sup>3</sup>. <sup>1</sup>Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, México. <sup>2</sup>Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia (CIMyM), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. <sup>3</sup>Nanoarchitectonics Research Center, AIST, Higashi, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

The photoelectrochemical behaviour of the Cu/ZnO nanocomposite electrodes in aqueous 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte is described. Cu/ZnO nanocomposite films deposited on ITO glass substrates were prepared by co-sputtering technique. Anodic photocurrent of the electrodes at 1.0 V under the irradiation of Xenon lamp was studied in the 300-550 nm wavelength range. Though the anodic photocurrent in the Cu/ZnO nanocomposites was smaller in magnitude than that of ZnO electrode due to the recombination of holes and electrons in Cu particles, the photocurrent increased with the increase of annealing temperature due to the increase of average size of the Cu

nanoparticles. The photocurrent in the visible wavelength region enhanced in the Cu/ZnO electrodes due to the surface plasmon resonance of Cu particles.

15-9

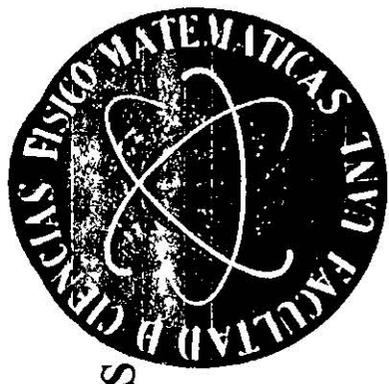
**12:00-12:20 STUDY OF IRON NANOPARTICLES DEPOSITED ON DIMPLED (0001) SAPPHIRE DISC SUBSTRATES BY PULSED LASER DEPOSITION**

W. de la Cruz, L. Cota, O. Contreras, C. Song\* and H. Poppa\*; Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, México. \*National Center for Electron Microscopy, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley CA, USA.

Nanosize particles of iron have been deposited by pulsed laser deposition (PLD) on the flat side of dimpled sapphire (0001) discs under Ultra High Vacuum. The substrate temperature was varied from room temperature up to 550C. Transmission Electron Microscopy was used to study the size distribution, shape and crystal structure of the deposited particles. In addition, the deposits were monitored in-situ by Auger Electron Spectroscopy. It is shown that the substrate temperature, up to 550C, does not determine the size of the nanoparticles when these are produced by PLD. These nanoparticles are not directly related to spots in the transmission electron diffraction pattern of the samples, but their presence is confirmed by the Fe signals in the PEELS spectrum taken from the same samples in the TEM.



LA FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS  
de la  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



Otorga el presente Reconocimiento a

*Claudia Lizeth Robledo Jiménez*

Por haber obtenido el 1<sup>er</sup> LUGAR de la carrera

*Licenciado en Física*

Por su aplicación en el estudio, por su esfuerzo en la búsqueda de la excelencia, así como por su buen desempeño mostrado durante sus estudios de Licenciatura en esta Facultad.

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

San Nicolás de los Garza N.L., Marzo de 2003.

**M.A. CARMEN DE LA FUENTE GARCIA**  
DIRECTORA

