

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Producción de nanoestructuras de carbono
con morfología controlada y sus aplicaciones**

Tesis que presenta

María Luisa García Betancourt

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Nanociencias y Nanotecnología

Director de la Tesis:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

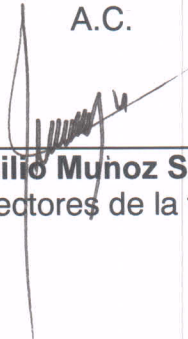
San Luis Potosí, S.L.P., agosto de 2013



Constancia de aprobación de la tesis

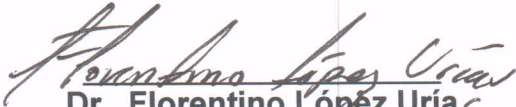
La tesis “**Producción de nanoestructuras de carbono con morfología controlada y sus aplicaciones**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **María Luisa García Betancourt** y aprobada el **dos de agosto del dos mil trece** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Biología Molecular del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica,

A.C.



Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Directores de la tesis

Dr. Fernando Jaime Rodríguez Macías
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Florentino López Urias
Miembro del Comité Tutorial

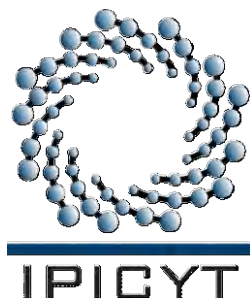


Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Adalberto Zamudio Ojeda
Miembro del Comité Tutorial

(Sinodal externo)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., bajo la dirección del doctor Emilio Muñoz Sandoval.

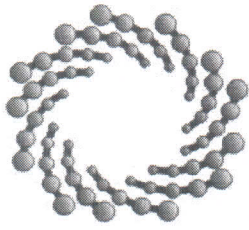
En el transcurso de la realización de la tesis el autor recibió todas las facilidades y apoyo técnico-académico en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Durante la realización del trabajo de la tesis, el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 223824 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Para la realización experimental del trabajo se utilizaron los recursos disponibles de los proyectos:

Producción y Caracterización de Nanoestructuras con Morfologías Controladas (2007). Apoyado por: CONACYT-Fondo Institucional 48300

S-3152 Modificación Química de Nanotubos de Carbono Para la Preparación de Nuevos Materiales Compuestos (2010). Apoyado por: CONACYT-Fondos Sectoriales-SEP



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 040 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 2 días del mes de agosto del año 2013, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías	Presidente	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Secretario	IPICYT
Dr. Adalberto Zamudio Ojeda	Sinodal externo	U. de G.
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Sinodal	IPICYT
Dr. Fernando Jaime Rodríguez Macías	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTORA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó la C.

María Luisa García Betancourt

sobre la Tesis intitulada:

Producción de nanoestructuras de carbono con morfología controlada y sus aplicaciones

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 13:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 2 días del mes de agosto de 2013.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico

Dedicatoria

A la memoria de mi padre y de mi abuela:
Héctor García Sosa y Petra Sifuentes

Agradecimientos

De manera particular quiero agradecer a cada una de las instituciones que me apoyaron en la realización de esta tesis y muy especialmente a las personas que contribuyeron con sus discusiones académicas, enseñanzas y consejos para la mejora de la misma.

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

División de Materiales Avanzados

- Al Dr. Emilio Muñoz Sandoval, por compartir su experiencia al dirigirme en esta tesis.
- Y a los Dres. Florentino López Urías, Yadira Vega Cantú y Fernando Rodríguez Macías

Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología

- Dra. Gladis Labrada, M.C. Beatriz Rivera Escoto y Dr. Nicolás Cayetano por el apoyo técnico brindado en la caracterización de mis nanoestructuras de carbono.

División de Ciencias Ambientales

- M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez e I.Q. Ma del Carmen Rocha Medina

Universidad Estatal de Pensilvania (Penn State University)

Physics Department

- Prof. Mauricio Terrones por la asesoría del capítulo 3 y al Prof. Nitin Samarth por la estancia de investigación en su laboratorio
- Dr. Néstor Perea, Dra. Ana Laura Elías, Humberto Gutiérrez y Ruitao Lv.

De manera personal agradezco el apoyo técnico brindado por

- Fis. Daniel Ramírez, Dra. Sofía Vega Díaz, Dr. Ferdinando Tristán y Dr. Hugo Martínez Gutiérrez por el apoyo técnico
- Ing. Josué Ortiz Medina

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	xiv
Lista de figuras	xvii
Resumen	xlii
Abstract	xliii
Capítulo 1	1
“Deposición química de vapor”	1
1.1. Sistema CVD	1
1.1.1. Sistema de suministro de precursor de vapor químico	2
1.1.2. Reactor CVD	2
1.1.3. Sistema de tratamiento del flujo de salida	3
1.2. Parámetros del proceso CVD	3
1.2.1. CVD epitaxial	4
1.2.2. CVD a presión atmosférica (APCVD)	5
1.2.3. CVD a baja presión (Low-pressure LPCVD)	5
1.2.4. CVD foto-mejorado (PHCVD)	5
1.2.5. CVD inducido por láser (LCVD)	6
1.2.6. CVD aerosol-asistido (AACVD)	6
1.3. Síntesis de nanoestructuras de carbono	6
1.4.1. Producción de Nanoestructuras de Carbono por CVD	7
1.4. Modificaciones en el método de CVD	8
1.4.1. La geometría experimental	8
1.4.2. El precursor de carbono	8
1.4.3. El catalizador	9
1.4.4. El flujo de gas	10
1.4.5. La temperatura	11
1.4.6. El sustrato	11
1.4.7. El tiempo de síntesis	12
1.5. Referencias	12
Capítulo 2	19

“Fabricación de nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN _x) con múltiples defectos en su morfología”	19
2.1. Introducción	19
2.2. Nanotubos de carbono defectuosos	22
2.2.1. Nanotubos de carbono con compartimentos	22
2.2.2. Nanotubos de carbono puntiagudos	24
2.2.3. Nanotubos distorsionados	27
2.2.4. Uniones unidimensionales	28
2.2.5. Uniones multiterminales	30
2.2.6. Heterouniones	33
2.2.7. Magnetismo en CNT	35
2.3. Metodología Experimental	37
2.3.1. Arreglo experimental y modificación del CVD	37
2.3.2. Preparación de la solución	37
2.3.3. Parámetros y montaje experimental para la síntesis	37
2.3.4. Caracterización	38
2.3.5. Experimentos de reflujo	39
2.4. Resultados y discusión	39
2.4.1. Imágenes SEM y HRTEM de los CN _x sintetizados con acetona (C ₃ H ₆ O)	39
2.4.2. CN _x sintetizados con H ₂ O	43
2.4.2.1. Morfología de los CN _x	43
2.4.2.2. Morfología interna de los nanotubos de carbono.	46
2.4.2.3. Nanotubos colapsados	50
2.4.2.4. Nanopartículas fuera de los CNT	53
2.4.2.5. Nanopartículas encapsuladas en los CNT	55
2.4.2.6. Puntas individuales	59
2.4.2.7. Puntas múltiples	62
2.4.2.8. Composición y Transformada de Fourier	64
2.4.3. CN _x sintetizados con H ₂ O y diferentes concentraciones de NaCl	64
2.4.3.1. 1% NaCl	64
2.4.3.1.1. Morfología de los CN _x	64
2.4.3.1.2. Morfología de los huecos	66
2.4.3.1.3. Nanotubos colapsados	71
2.4.3.1.4. Nanopartículas externas adheridas a los nanotubo de carbono.	73

2.4.3.1.5.	Nanopartículas encapsuladas	75
2.4.3.1.6.	CNT puntiagudos	78
2.4.3.1.7.	Composición química y estructural	80
2.4.3.2.	Caso 15.48 % NaCl en peso en agua	85
2.4.3.2.1.	Morfología de los CN _x	85
2.4.3.2.2.	Morfología de los huecos	87
2.4.3.2.3.	Nanopartículas externas	91
2.4.3.2.4.	Nanopartículas encapsuladas	93
2.4.3.2.5.	CNT puntiagudos	96
2.4.3.2.1.	Estructura de las nanopartículas metálicas	97
2.4.3.3.	26.82 % en peso de NaCl (Saturado)	100
2.4.3.3.1.	Morfología del bosque	100
2.4.3.3.2.	Morfología de los huecos	102
2.4.3.3.3.	Nanotubos colapsados	106
2.4.3.3.4.	Nanopartículas externas	107
2.4.3.3.5.	Nanopartículas encapsuladas	109
2.4.3.3.6.	Nanopartículas aglomeradas	113
2.4.3.3.7.	CNT puntiagudos	114
2.4.4.2.1.	Estructura de los CNT usando FT	117
2.4.4.	XRD	118
2.4.4.1.	Difractogramas	118
2.4.4.2.	Deconvolucion de la región de 43-47°	120
2.4.4.2.1.	C3H6O	120
2.4.4.2.2.	H ₂ O	122
2.4.4.2.3.	H ₂ O + 1% NaCl en la trampa	125
2.4.4.2.4.	H ₂ O + 15.48 % NaCl	128
2.4.4.2.5.	26.92 % NaCl	131
2.4.5.	TGA	134
2.4.6.	Raman	137
2.4.7.	Propiedades Magnéticas	140
2.4.7.1.	Estimación de la masa de material magnético	140
2.4.7.2.	Curvas de histéresis	142

2.4.7.3.	Curvas ZF-ZFC	145
2.4.8.	Propiedades Eléctricas	148
2.4.8.1.	Resistencia	148
2.4.9.	Mecanismo de crecimiento	152
2.4.9.1.	Proceso de crecimiento usando H ₂ O y H ₂ O +NaCl	152
2.4.9.2.	Medición de Na o Cl en las muestras producidas	155
2.5.	Conclusiones	155
2.6.	Referencias	157
Capítulo 3		163
“CN _x con Morfología Tipo Pino”		163
3.1.	Introducción	163
3.2.	Emisión de campo	165
3.2.1.	Modelo Fowler-Nordheim	165
3.2.1.1.	Función de trabajo	166
3.2.1.2.	Factor Beta	166
3.2.1.3.	Calculo de Factor β	167
3.2.1.4.	Área total de emisión	169
3.2.1.5.	Campos de encendido y de umbral	171
3.2.2.	Emisión de Campo en CNT	171
3.2.2.1.	Breve historia sobre la emisión de campo de los CNT.	171
3.2.2.2.	Ventajas de usar CNT	171
3.2.2.3.	Tipos de configuraciones	172
3.2.2.4.	Producción de CNT para emisión de campo	172
3.2.2.4.1.	Descarga de arco eléctrico	172
3.2.2.4.2.	Ablación Láser	172
3.2.2.4.3.	Deposito químico de vapor	173
3.2.2.4.4.	CVD térmico y CVD de plasma	173
3.2.3.	Aspectos importantes en la emisión de campo en CNT	174
3.2.3.1.	Naturaleza de los CNT	174
3.2.3.2.	El medio ambiente	175
3.2.3.3.	Microestructura del emisor	176
3.2.3.4.	Distancia entre emisores y apantallamiento	176
3.2.3.5.	Geometría	179

3.2.4.	Comparación de emisores basados en CNT	179
3.3.	Producción de micro arreglos	181
3.3.1.	Micro-patrones por litografía	181
3.3.2.	Micro patrones por grabado químico en el sustrato	182
3.3.3.	Formación de patrones en sustratos por capilaridad.	186
3.3.4.	Formación de patrones con irradiación	189
3.4.	Metodología	190
3.4.1.	Depósito químico de vapor	190
3.4.2.	Modificación en CVD	192
3.4.3.	Presión en el sistema	192
3.4.4.	Colocación de las muestras	192
3.4.5.	Caracterización de las muestras	194
3.5.	Resultados y discusión	195
3.5.1.	Muestras en los sustratos	195
3.5.2.	SEM de la parte inferior	196
3.5.2.1.	Muestra 1	196
3.5.2.2.	Muestra 2	198
3.5.2.3.	Muestra 3	200
3.5.3.	Posible interacción del flujo con los sustratos	202
3.5.4.	Morfología controlada tipo pino en el sustrato 2	203
3.5.4.1.	Imágenes SEM	203
3.5.4.2.	Estadística de la morfología	204
3.5.4.3.	Espectroscopía Raman	206
3.5.4.4.	Análisis termo gravimétrico (TGA)	208
3.5.5.	Emisión de campo en los pinos	209
3.5.5.1.	Morfología de los emisores	209
3.5.5.2.	Configuración para medición de emisión de campo	211
3.5.5.3.	Curvas I-V	212
3.5.5.4.	Curvas Fowler-Nordheim	213
3.5.5.5.	Cálculo del Factor β	215
3.5.5.6.	Voltaje de encendido y de umbral	215
3.5.6.	Factores que influyeron en el crecimiento de los pinos	219
3.6.	Conclusiones	223

3.7. Referencias	224
Capítulo 4	229
“Dopaje de Nanolistones de grafito”	229
4.1. Introducción	229
4.2. Nanoestructuras de carbono laminares	231
4.2.1. Grafito	231
4.2.2. Nanografito	231
4.2.3. Grafeno	234
4.2.4. Nanolistones de grafeno	235
4.2.5. Nanolistones de grafito	236
4.2.5.1. Estructura	237
4.2.5.2. Efecto de los bordes	238
4.2.5.3. Métodos de síntesis	242
4.2.6. Grafino	244
4.2.7. Nanofibras	245
4.3. Dopaje de nanoestructuras de carbono laminares	245
4.3.1. Dopaje	245
4.3.2. Formas del dopaje	246
4.3.3. Dopaje con nitrógeno	247
4.4. Metodología experimental en la síntesis de N_x -GNR (nanolistones de grafito dopados con nitrógeno)	248
4.4.1. Depósito químico de vapor	248
4.4.2. Caracterización de las muestras	249
4.5. Resultados y discusión	250
4.5.1. GNR sin dopaje	250
4.5.2. N_x GNR con bajas concentraciones de dopante	250
4.5.2.1. SEM, estudio de la morfología	250
4.5.2.2. HRTEM, morfología de los N_x GNR	254
4.5.2.3. Difracción de Rayos X	256
4.5.2.4. Raman	258
4.5.3. N_x GNR concentraciones mayores de dopante	261
4.5.3.1. SEM, estudio de la morfología	261
4.5.3.2. HRTEM, morfología de los N_x GNR	265
4.5.3.3. Difracción de Rayos X	267

4.5.3.4.	Análisis Termo Gravimétrico	268
4.5.3.5.	Raman	269
4.5.3.6.	XPS	271
4.6.	Conclusiones	272
4.7.	Referencias	273
Capítulo 5		279
“Conclusiones generales y perspectivas”		279

Lista de tablas

- 2.1. Resumen de los diferentes tipos de huecos en los CNx sintetizados utilizando 200 ml de agua en la trampa. Los tipos de huecos se comparan en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje para cada caso. Los datos se obtuvieron a partir de la medición de 504 CNT. 49
- 2.2. Resumen de la morfología, formas, dimensiones and porcentaje de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados cuando se utiliza agua en la trampa. Se revisaron 60 imágenes HRTEM y un total de 87 nanopartículas metalizas. 58
- 2.3. Resumen de los diferentes tipos de huecos en los CNx sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 1% en peso en la trampa. Los tipos de huecos se comparan en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje para cada caso. Los datos se obtuvieron a partir de la medición de 480 CNT. 70
- 2.4. Resumen de la morfología, formas, dimensiones and porcentaje de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados cuando se una solución acuosa de NaCl al 1%. Se revisaron 40 imágenes HRTEM y un total de 252 nanopartículas metalizas. 78
- 2.5. Resumen de los diferentes tipos de huecos en los CNx sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 15.49% en peso en la trampa. Los tipos de huecos se comparan en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje para cada caso. Los datos se obtuvieron a partir de la medición de 500 CNT. 90
- 2.6. Resumen de la morfología, formas, dimensiones and porcentaje de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados cuando se una solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso (medio saturado). 95
- 2.7. Resumen de los diferentes tipos de huecos en los CNx sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 26.82% en peso (caso saturado) en la trampa. Los tipos de huecos se comparan en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje para cada caso. Los datos se obtuvieron a partir de la medición de 450 CNT. 105
- 2.8. Resumen de la morfología, formas, dimensiones and porcentaje de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados cuando se una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso (saturado). 112

- 2.9. Resumen de los picos de las fases de C, Fe y Fe₃C en la muestra de CN_x sintetizada con acetona en la trampa. La posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100. 121
- 2.10. Resumen de los picos de las fases de C, Fe, Fe₃C y Fe₃O₄ en la muestra de CN_x sintetizada con agua en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100. 123
- 2.11. Resumen de los picos de las fases de C, Fe, Fe₃C y Fe₃O₄ en la muestra de CN_x sintetizada con solución acuosa de NaCl al 1% en peso en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100. 126
- 2.12. Resumen de los picos de las fases de C, Fe, Fe₃C y Fe₃O₄ en la muestra de CN_x sintetizada con solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100. 129
- 2.13. Resumen de los picos de las fases de C, Fe y Fe₃C en la muestra de CN_x sintetizada con solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100. 132
- 2.14. Parámetros del análisis termo gravimétrico para los CN_x sintetizados con las diferentes sustancias en la trampa. Se presentan la temperatura inicial de degradación (T_i), la temperatura de pérdida total de masa T_f, la temperatura de degradación, el porcentaje de pérdida de masa antes de la temperatura inicial de degradación y la masa residual. 136
- 2.15. Parámetros utilizados en el cálculo de la masa metálica - magnética en los CN_x sintetizados con diferentes sustancias en la trampa. Se listan la masa inicial (M_i), masa final (M_F) de la oxidación, 71.03% de Fe en la masa final (M_F), masa del carburo de hierro (M_{Fe₃C}), masa del carbono en el carburo de hierro (M_C) y la masa del carbono grafitico en los nanotubos (M_{TC}) 141
- 2.16. Parámetros medidos en los sustratos, utilizados en el cálculo de la masa de material magnetico de los CN_x sintetizados con diferentes sustancias en la trampa. Se listan el área del sustrato (A_S), área ocupada por los CN_x (A_T), longitud de los tapetes (L), volumen de los tapetes (V_T) y masa total de material magnético (m_T). 142

- 2.17. Resumen de los parámetros medidos en el proceso ZF-ZFC que determinan en comportamiento magnético en función de la temperatura para cada una de las muestras. Los parámetros medidos son: T_c - temperatura de coincidencia de las curvas ZF y ZFC; M_{ZFC} - incremento de la magnetización a bajas temperaturas en la curva ZFC medida en porcentaje con respecto de la magnetización en ZF; T_b – temperatura de bloqueo, es la temperatura a la que la curva ZFC alcanza su máximo valor; y T_{min} es la temperatura en donde la magnetización en la curva ZFC toma un valor mínimo a bajas temperaturas. 147
- 2.18. Resumen de los parámetros de las líneas asignadas 151
- 3.1. Comparación de diferentes emisores basados en CNT, los parámetros de comparación son el voltaje de encendido, voltaje de umbral y factor de mejora del campo, factor β . Se comparan emisores individuales con películas y bosques de CNT. 180
- 3.2. Resumen de los valores que definen las propiedades de emisión de campo en las diferentes estructuras formadas por nanotubos de carbono dopados con nitrógeno crecidos verticalmente sobre sustratos de silicio. Las muestras son nanotubos alineados crecidos sobre la parte superior del sustrato (CNx-P0), estructuras con forma poligonal (CNx-P1), estructuras alineadas con forma de columna (CNx-P2) y estructuras con forma de pino (CNx-P2). Los parámetros que determinan las propiedades de emisión fueron calculadas a partir de los datos en la curva I-V de la Figura 3.34 y son: factor beta (β), área total de emisión (A), campo de encendido (F_{ON}) y voltaje de umbral (F_{TH}). 219
- 4.1. Distancias interplanares correspondientes al pico que se ubica en 26.6° para el plano (002) de los difractogramas de ambas muestras, bencilamina y pirazina. 258

Lista de figuras

- 1.1. Representación general de los principales componentes del CVD [2]. 2
- 1.2. Diferentes modelos del reactor utilizado en CVD [2]. 4
- 1.3. Arreglo esquemático de la configuración usada en CVD [5]. 8
- 2.1. El grafeno es considerado como la madre de todas las formas de carbono en 2D. Puede ser envuelto en buckyballs (fulereno) 0E, enrollarse en nanotubos 1D o apilarse en grafito 3D [3]. 21
- 2.2. Modelos moleculares que representan esquemáticamente (a) el dopaje endoedral, (b) el dopaje exoedral y (c) el dopaje sustitucional en manojos de nanotubos de carbono de doble capa (DWCNT) [22]. 23
- 2.3. (a) Modelo molecular de los nanotubos de carbono dopados con N, exhibiendo dos tipos de arreglo: 1. Tipo piridínico en el que cada átomo de N está unido a dos átomos de carbono, responsables de la creación de cavidades y de corrugación en la estructura de nanotubos, y 2. Por sustitución de átomos de N, que están unidos a tres átomos de carbono, (b) imagen HRTEM de un MWNT N-dopado exhibir la morfología de tipo de bambú; el recuadro muestra una imagen de los árboles de bambú que exhiben una morfología similar a la de N-dopado [22]. 23
- 2.4. Imagen TEM de un CNT colapsado. Las flechas señalan la zona aplanada (A) y la zona rotada del tubo colapsado [25]. 24
- 2.5. Imágenes HRTEM de CNT puros y dopados N crecidos a diferentes concentraciones de DMF : (a) D0, (b) D25, (c) D35 y (d) D45 [26]. 25
- 2.6. Imágenes SEM y HRTEM de CNT alineados y crecidos perpendicularmente sobre un sustrato, cuyas puntas contienen nanopartículas catalíticas [27]. 26
- 2.7. CNxMWCNT puntiagudo con estructura bambú tipo cono libre de nanopartículas metálicas catalíticas [28]. 26
- 2.8. Imágenes SEM y HRTEM de los MWCNTs/ CNx puntiagudos sintetizados con precursor de Ti [30]. 27
- 2.9. (a) Imágenes HRTEM de la unión SWNT/MWNT que muestran una configuración de puntiaguda. (b) Perfil de altura tomada en AFM mostrando la reducción en el diámetro a lo largo del CNT extraído de las capas internas de un MWCNT [33]. 27
- 2.10. Imagen TEM de un CNT colapsado. Las flechas señalan la zona aplanada (A) y la zona rotada del tubo colapsado [34]. 28

- 2.11. (a) Imagen de TEM que muestra el proceso de extracción de un CNT de diámetro de 12 nm en un MWCNT. El CNT extraído se aplana espontáneamente para tener una anchura mayor que el diámetro del MWCNT original. b) se representa el proceso de extracción con el aplanamiento de la capa formando un listón en la zona aplanada [36]. 28
- 2.12. (a) En esta se muestra la estructura atómica de un nanotubo con índices (8,0)/(7,1), tiene un defecto topológico dado por la presencia de un par pentágono-heptágono. (b) Imagen de TEM de SWCN doblados con ángulos 18, 26 y 34 obtenidos por CVD a 600-1200 °C [1]. 29
- 2.13. Proceso de crecimiento de los CNxMWCNT. (a) representación de la formación de las secciones que le dan la forma tipo bambú a este tipo de CNTs unidos unidimensionalmente, se obtienen diferentes configuraciones si se varía o se combina el precursor, (b) en esta imagen de TEM se muestran las capas, las secciones y las partes huecas del CNxMWCNT. (c) unión lateral de CNT formando una estructura coalescida [39]. 30
- 2.14. Esquema de los diferentes tipos de uniones multiterminales de los CNTs: (a) tipo Y, (b) Tipo T, (c) Tipo X, (d) ramificados, (e) tipo anillo y (f) red tridimensional [37]. 31
- 2.15. Imágenes HRTEM de una estructura individual ramificada (a) con dos terminales y (b) con cuatro terminales [41]. 32
- 2.16. (a) Imagen HRTEM de un CNT ramificado con forma Y producido por CVD agregando azufre como elemento aditivo. (b) Imágen HRTEM de un CNT en forma de Y producido por un procedimiento de CVD utilizando Ti como dopante [42]. 33
- 2.17. (a) Imagen HRTEM de un CNT ramificado producido mediante la fluctuación del flujo en el método CVD. (b) El mecanismo de la formación de los CNT ramificados con fluctuación del flujo en CVD [43]. 33
- 2.18. Imágenes HRTEM de una estructura híbrida formada por CNT y grafito [47]. 34
- 2.19. (a) Imagen HRTEM de una unión de un a nanopartícula de Si pegada en la superficie de un CNT of. (b) Imagen SEM tomada a la mitad de un bosque de CNT obtenidos mediante CVD asistido con aire [49]. 35
- 2.20. Curva de magnetización (OABC) y lazo de histéresis (CDEFGC) de un material ferromagnético típico. 36
- 2.21. Esquema del arreglo experimental del método CVD usado en este experimento cuyos componentes son: i) horno tubular, ii) tubo de cuarzo, iii) generador ultrasónico y contenedor, iv) gas inerte, v) trampa; usualmente se coloca acetona a un nivel medio (200 ml) para síntesis de 30 min, en este

experimento se H_2O y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso diferentes, 1% (baja), 15.48% (medio saturado) y 26.92% (saturado) en vez de la acetona. vi) de silicio colocado en el centro del horno. 38

- 2.22. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno CNxMWNTs sintetizado por CVD utilizando una trampa con 200 ml de acetona: (a) bosque perpendicular y altamente alineado crecido sobre el sustrato de Si/SiO₂; (b) vista general de la morfología de los CNxMWNTs, (c) imagen SEM con mayor magnificación de los CNxMWNTs que contienen partículas catalíticas en sus extremos, el diámetro CNxMWNTs es ~ 70 nm. Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución que revelan la morfología del hueco de los CNxMWNTs (d) varios CNxMWNTs; (e) morfología de un CNxMWNT individual, en este caso los compartimientos de bambú son apenas visible; (f) morfología bambú, típica de los CNxMWNTs producidos con acetona en la trampa. 40
- 2.23. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando acetona en la trampa. 41
- 2.24. Micrografías SEM de las alfombras de CNx crecidos en soportes de Si/SiO₂ producidos con diferentes sustancias en la trampa del CVD: (a) C₃H₆O (acetona), (b) H₂O (agua), y diferentes concentraciones en peso de Na Cl (c) 1 %, (d) 15.48 %, (e) 26.92 %. 42
- 2.25. Comparación de la longitud de los tapetes de CNxMWCNT sintetizados para las diferentes sustancias en la trampa. C₃H₆O acetona y diferentes concentraciones en peso de NaCl. 42
- 2.26. Imágenes SEM de CNxMWNTs crecidos en Si/SiO₂ sintetizados por CVD utilizando agua en la trampa. (a) Imagen SEM de la parte media que muestra una vista general de la morfología, los CNxMWCNT aparecen alineados con ramas de pequeño diámetro y un poco de CNxMWCNT con punta afilada; (b) imagen con mayor magnificación centrándose en las puntas afiladas que tienen morfología de lápiz, (c) la imagen que presenta dos manojos de múltiples CNxMWNT afilados; (d) imagen SEM de otro punto de la muestra que presenta CNxMWNT con algunas ramificaciones; (e) presenta una gran ampliación de las puntas de CNxMWNT, donde es posible ver parte de la morfología de la pieza rota compuesta grafeno enrollada. (f) imagen de la parte inferior de CNxMWNT que están cerca al sustrato de Si/SiO₂. 44
- 2.27. Imágenes HRTEM de los defectos en los huecos de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno crecidos verticalmente sobre sustrato de Si/SiO₂ sintetizados utilizando 200 ml de agua en la trampa. Los dibujos de la parte inferior representan a los diferentes defectos observados en la estructura de los huecos de los CN_x. Los defectos se clasificaron en tres grupos: colapsados, bambú (I, II, III, IV), embebido (VI, VII, VIII) e irregular (IX, X, XI). Estos tipos de defectos se indican en cada una de las imágenes

HRTEM (a-i). Colapsados tipo I se encuentran en (a) (c) (f) (h) (i). Bambú: tipo II se indica en (a)(b)(c)(d); tipo III se marcan en (a)(c)(g)(i); tipo IV se observa solo en (a); y tipo V se señala en (c). Embebido: tipo VI se presenta en (d); tipo VII se muestra en (e); tipo VIII se exhibe en (f). Irregular: tipo IX está señalado en (g); tipo X se indica en (h) y el tipo XI se presenta en (i). 45

2.28. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando agua en la trampa. Para esta distribución se midió un total de 505 tubos presentes en 60 imágenes de HRTEM. 48

2.29. Imágenes HRTEM y dibujos de nanotubos distorsionados. (a) CNT colapsado con diámetros de ~20 nm. Los polígonos encierran los sitios colapsados en los CNT. (b) Magnificación de la zona encerrado en el cuadro rojo de (a) que muestra con más detalle el CNT colapsado. La línea roja que atraviesa la región colapsada es la medición del número de capas cuyo grafico fue insertado en la imagen HRTEM. Según el grafico la zona colapsada tiene 24 capas, por lo tanto el CNT tiene un 12. La representación pictórica de este defecto se muestra en el dibujo de la derecha, en donde puede verse que la sección transversal de la región colapsada forma un listón grafitico con los bordes cerrados. (c) Dos tipos de distorsión en el mismo CNT: doblado y bifurcado. Estos defectos están separados por una distancia de ~ 30 nm. (d) Magnificación de la sección encerrada en el cuadro verde de la imagen mostrada (c). Esta ampliación permite apreciar mejor los defectos, el número de capas del CNT y las hinchazones cerca de las bifurcaciones (ver dibujo). (e) CNT con diferentes sitio con pliegues y con una región torcida. (f) Magnificación de la zona encerrada en el cuadrado azul de (e). Esta ampliación permite apreciar la zona torcida del CNT compuesto por tres capas. 51

2.30. Imágenes HRTEM de los nanogrupos pegados en la superficie de los CNT con diferentes morfologías. Los grumos pegados en las paredes de los CNT han sido representados pictóricamente con los dibujos de la parte inferior de esta figura. (a) Tipo cebolla que tiene capas múltiples y encapsula una partícula metálica con forma esférica. (b) Tipo ramificado con un CNT muy pequeño junto a la partícula. (c) Partícula ovalada con multicas rotas del lado derecho. (d) Nanogrupo incrustado en uno de los costados y que da deformidad la estructura del CNT. (e) CNT grumoso con nanogrupos pegados aleatoriamente en la estructura. 54

2.31. Distribución de los diámetros de los nanogrupos que aparecen pegados en la superficie de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando agua en la trampa. Para esta distribución se midió un total de 98 grumos presentes en los nanotubos de las imágenes de HRTEM. 55

2.32. Imágenes HRTEM de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los huecos de los CNT. Los recuadros en cada imagen HRTEM son dibujos que

representan la forma correspondiente de cada nanopartícula. (a) Nanopartícula esférica tipo "cebolla", encapsulada por capas gráficas (~8 capas). La partícula tiene un diámetro de ~18 nm y es seguida por un CNT con hueco bambú tipo II cuyo diámetro es ~19 nm. (b) Nanopartícula tipo "cono", encapsulada por CNx con hueco bambú tipo III. El diámetro de la base del cono de nanopartículas es ~77 nm y la altura es de 183 nm. La partícula está formada en el extremo del CNx de diámetro ~70 nm y el hueco es el 15% del diámetro del CNT. (c) Nanopartícula con estructura de "flecha" que aparece encapsulada en la punta de una CNx roto (ver flecha roja). La partícula tiene una relación de aspecto y de 19,37 (465nm: 24nm). Este tipo de partícula se encapsula por CNT con hueco tipo V. (d) Nanopartícula con forma de "cilindro", encapsuladas en un CNT bambú con hueco tipo II y de hueco embebido tipo VI-VII. La nanopartícula tiene ambos extremos redondeados. La relación de aspecto de esta partícula es 4,7 (43 nm: 9 nm), casi el 25% de la partícula con forma de flecha que se muestra en (c). (e) Nanopartícula "deforme" encapsula en un CNT irregular. La partícula no se fraccionó y escapó completamente para formar un nuevo compartimento, (f) Nanopartículas "botella", encapsuladas en un CNT con el hueco bambú tipo V. La base de la botella tiene un diámetro de ~ 12 nm, mientras que el cuello tiene ~ 5 nm.

57

2.33. Imágenes HRTEM de las puntas en los CNT con diferentes morfologías que dependen del tipo de defecto en los huecos. Las puntas son formadas debido a la ruptura de los CNT. En general, la agudeza de la punta es dependiente principalmente del tamaño y geometría de los compartimentos. (a) CNT con hueco bambú tipo II. (b) Dos CNT pegados que tienen el mismo tipo de hueco y morfología bambú tipo III. (c) CNT con hueco bambú en forma de campana tipo IV. (d) Dos CNT con huecos que presentan compartimentos irregulares con puntas agudas y terminación plana.

60

2.34. (a) Imágenes HRTEM de las puntas múltiples saliendo de los manojos de CNT. Las flechas azules señalan los grumos pegados en los manojos, mientras que los cuadros y rectángulos rojos encierran zonas que serán explicadas posteriormente. La inserción es un dibujo que representa a las puntas múltiples que salen de los paquetes de CNTs, los cuales se asemejan a un manajo de pasto dentro de un jarrón decorado con grumos. (b) Imagen HRTEM con la magnificación de una de los CNT encerrados en uno de los cuadros rojos de (a) con la punta colapsada. (c) Imagen HRTEM con magnificación muestra dos puntas de CNT diferentes. El que está en frente está roto en la punta y presenta una nanopartícula metálica encapsulada. El CNT en la parte posterior muestra torsión dando como resultado una "cinta". (d) Morfología de los manojos de CNT cubierto con carbono amorfo (véase el recuadro). El interior de los nanotubos que componen el manajo conservan en sus huecos, la morfología de compartimentos. (e) Sección del manajo de CNT donde se produjo una fractura causada por el estiramiento inducido. Las capas externas tienen enlaces débiles de carbono, lo que permite una fácil extracción

de los CNT interiores. (f) Esta imagen muestra la estructura final de la estructura de puntas múltiples, una vez que la sección superior del paquete se separó completamente. El dibujo inferior muestra el proceso de formación de puntas múltiples.

61

2.35. Análisis químico de una nanopartícula metálica encapsulada en CNx sintetizado con agua en la trampa. a) Imagen de HRTEM de la nanopartícula encapsulada. En la punta de la nanopartícula se realizaron dos tipos de análisis: en el cuadro rojo se obtuvo la transformada de Fourier, FT y en el círculo blanco se realizó el EDS. b) Imagen HRTEM de mayor magnificación de la zona delimitada en el cuadrado rojo en a), las líneas paralelas indican la distancia de los planos presentes en la nanopartícula. c) Espectro EDS de la nanopartícula metálica encapsulada. La medición se realizó sobre el círculo blanco en la imagen mostrada en a). d) Cuantificación en porcentaje del contenido de la nanopartícula metálica.

63

2.36. Imágenes SEM de CNxMWCNT sintetizados con solución acuosa de NaCl a baja concentración (1% en peso) (a) Parte media del tapete con algunas terminaciones en punta y múltiples nanogrupos; (b) la flecha inclinada indica la coalescencia de un manojito de CNT, nanogrupos en varios CNT y ramificaciones. (c) manojito de CNT calescidos con estructura ramificada; (d) parte superior de CNT rotos con punta; (e) parte superior del tapete; (f) parte inferior del tapete).

65

2.37. HRTEM imágenes de los defectos de los huecos en los CNx crecidos sobre sustrato de Si/SiO₂ cuando la trampa se llena con 200 ml de una solución acuosa al 1% de NaCl. En general se observaron cinco tipos de defectos en los huecos: deforme (I), MWCNT (nanotubos de carbono de pared múltiple -II), bambú (III, IV, V), las multi-partículas (VI, VII) y uniones (VIII, IX, X). Ese tipo de defectos en los huecos se indican en cada imagen HRTEM (a-i). Deforme: tipo I con pliegues, colapsos, retorcidos o rizados (a), (b), (c), (e) y (h). MWCNT: tipo II sin compartimentos en el hueco (a), (d), (e) y (f). Bambú: tipo III con compartimentos no bien formados están marcados en (a), (b), (d) y (f); tipo IV con compartimentos rectangulares, bien formados y uniformes se indican en (a), (g) y (i); tipo V con compartimentos en forma de campana y uniformes en sus dimensiones se indica en (a). Los CNT con multi-partículas: tipo VI encapsulan nanopartículas con diferente forma y tamaño en los CNT que conservan el mismo diámetro (a-f) y (h); tipo VII encapsula nanopartículas, pero los CNT no tiene el mismo diámetro (c). Uniones: tipo VIII es la unión lateral de dos o más CNT que quedaron encerrados por un depósito adicional de carbono en las paredes exteriores en (a); tipos IX y X tienen combinación de formas en los compartimentos (g) e (i).

67

2.38. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 1%. Para esta distribución se midió un total de 480 tubos presentes en 45 imágenes de HRTEM.

69

2.39. Imágenes HRTEM y dibujos de CNT distorsionados. (a) De estos nanotubos de carbono, el de enfrente tiene diámetro de ~ 7 nm y tiene dos sitios con pliegues (ver flechas). (b) Imagen HRTEM con mayor magnificación que permite apreciar el doblez (véase la flecha). El CNT tiene 5 capas y tiene un diámetro de ~ 11 nm. El dibujo de la derecha representa el pliegue en un CNT con pocas capas. (c) El nanotubo pequeño que se encuentra pegado en el CNT mayor está completamente doblado, este tiene un diámetro de ~ 13 nm. (d) De los CNT aquí presentes, el rizado tiene un diámetro tiene ~ 13 nm presenta un sitios que pueden tener pliegues o sitios de curvatura. (e) CNT doblado de ~ 21 nm de diámetro, que presenta pliegues en la parte interna del doblez, lo que hace que este no haya sido doblado en su totalidad como el del caso presentado en (c). (f) CNT delgado con 2 capas y ~ 3 nm de diámetro, crecido en la punta de un CNT mayor de 5 capas y ~ 27 nm de diámetro. 72

2.40. Imágenes HRTEM de los grumos pegados en la superficie de los CNT. Estos grumos tienen diferentes morfologías que se representan con dibujos en cada uno de los casos: (a) Multicapa que encapsula una nanopartícula metálica con forma esférica. (b) CNT grumoso con aglomeraciones en la superficie del CNT. (c) Incrustado con forma ovalada que presenta un crecimiento CNT roto. (d) Doble grumo ovalado en el mismo CNT. (e) Grumo ramificado concrecimiento de CNT hacia arriba y hacia abajo. 73

2.41. Distribución de los diámetros de los nanogrupos que aparecen pegados en la superficie de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 1%. Para esta distribución se midió un total de 250 grumos presentes en los nanotubos de las imágenes HRTEM. 74

2.42. Imágenes HRTEM de nanopartículas metálicas encapsuladas en los CNx sintetizados usando solución acuosa de NaCl al 1% en la trampa. La inserción en cada imagen es un dibujo que representa la forma de cada uno de nanopartículas correspondientes. (a) Nanopartículas "esféricas" encapsuladas en un CNx cuyos compartimientos tienen forma de campana. El CNx tiene un diámetro de ~ 86 nm. Las tres nanopartículas tienen un diámetro de ~ 18 nm. (b) Nanopartícula "Cilíndrica" encapsulada en una CNx con hueco formado por compartimientos irregulares. La nanopartícula tiene un extremo plano y el otro redondeado, y su diámetro y longitud son ~ 16 nm y ~ 57 nm, respectivamente. (c) Nanopartícula "deformado" con diámetro irregular y de más de 550 nm. Esta nanopartícula es seguida por una nanopartícula con forma de cilindro en la punta de CNx cuyas dimensiones del diámetro y longitud son ~ 30 nm y ~ 120 nm respectivamente. (d) Nanopartícula con forma de "botella" cuya base tiene un diámetro de ~ 20 nm, mientras que el cuello tiene ~ 9 nm. El CNx que la encapsula tiene un diámetro de ~ 80 nm. Esta nanopartícula se encuentra encapsulada junto con otras nanopartículas que tienen otras formas en un mismo CNx. (e) Nanopartícula "Semilla" encapsulada en un CNT tipo bambú cuyo diámetro es ~ 70 nm. Esta

nanopartícula tiene un extremo redondeado y el otro agudo. La base de la nanopartícula y su longitud son 18 nm y 106 nm, respectivamente. (f) La nanopartícula con forma de "Bate" tiene diámetro irregular y la encapsula un CNT con diámetro de ~50 nm. El "bate" nanopartículas es similar morfología de la semilla, pero tiene una cabeza que le da esa morfología. La base de la nanopartícula tiene un diámetro y la longitud de 21 nm y 176 nm, respectivamente. 77

2.43. Imágenes HRTEM de CN_x individuales que están rotos y tomaron una variedad de puntas. Los recuadros muestran la posible ruta de ruptura en cada caso de la punta formada. (a) CN_x roto con punta bambú tipo IV con compartimentos de diferentes dimensiones. (b) CN_x roto con punta cónica y compartimentos bambú tipo II. (c) CNTs con punta afilada atribuida al compartimento delgado del interior. (d) CNT con hueco tipo campana o cónico largo, cuyas capas externas fueron rotas abruptamente. (e) CNTs con hueco tipo bambú, cuyos compartimentos tienen el mismo diámetro, longitud y distribución uniforme. Uno de los compartimentos contiene una nanopartícula metálica encapsulada. (f) CNT punta afilada compuesto por compartimentos irregulares en sus dimensiones. 80

2.44. Análisis de composición en una nanopartícula metálica encapsulada. (a) Imagen HRTEM tomada en campo oscuro, la línea roja indica el trazo seguido para el mapeo. (b) Perfil del mapa de línea tomado a partir del conteo en función de la posición. Este perfil de línea es la suma del conteo de cada uno de los elementos químicos presentes en la muestra. (c) Representación esquemática del trazo de la línea de mapa en un CN_x , indicando tres puntos marcados con una cruceta en donde se realizó un EDS y la cuantificación de los elementos presentes en esos puntos. 81

2.45. (a) Análisis EDS realizado en el punto 1. El recuadro muestra una sección del CN_x en donde se indica la posición aproximada del punto 1, justo en el borde de la nanopartícula encapsulada. (b) Curvas del perfil de cada uno de los elementos presentes en la nanopartícula. Cada color corresponde a los siguientes elementos: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). Esta gráfica es la original que fue obtenida en el mapeo lineal, en donde la línea 1 marca el punto en donde fue obtenida la cuantificación. (c) Tabla que resume la Cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 1. Esta tabla fue tomada tal como fue obtenida en el software para el EDS del TEM. 82

2.46. (a) Análisis EDS realizado en el punto 2. El recuadro muestra una sección del CN_x en donde se indica la posición aproximada del punto 2, justo en el centro de la nanopartícula encapsulada. (b) Curvas del perfil de cada uno de los elementos presentes en la nanopartícula. Cada color corresponde a los siguientes elementos: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). Esta gráfica es la original que fue obtenida en el mapeo lineal, en donde la línea 1 marca el punto en donde fue obtenida

- la cuantificación. (c) Tabla que resume la Cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 1. Esta tabla fue tomada tal como fue obtenida en el software para el EDS del TEM. 83
- 2.47. (a) Análisis EDS realizado en el punto 3. El recuadro muestra una sección del CNx en donde se indica la posición aproximada del punto 3, en las capas gráficas del CNT (b) Curvas del perfil de cada uno de los elementos presentes en la nanopartícula. Cada color corresponde a los siguientes elementos: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). Esta gráfica es la original que fue obtenida en el mapeo lineal, en donde la línea 1 marca el punto en donde fue obtenida la cuantificación. (c) Tabla que resume la Cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 1. Esta tabla fue tomada tal como fue obtenida en el software para el EDS del TEM. 84
- 2.48. Imágenes HRTEM de CNx que contienen nanopartículas en su interior. Los CNx fueron sintetizados usando una solución acuosa de NaCl al 1 en peso % en la trampa. (a) CNx con una nanopartícula encapsulada en la punta, la cual es similar a un dedo. La transformada de Fourier fue aplicada en aproximadamente en el centro de la nanopartícula (ver cuadro rojo). Los recuadros son: el superior es una magnificación de la zona donde se aplicó la transformada de Fourier el recuadro inferior es la transformada de Fourier. (b) CNx que contiene una nanopartícula encapsulada en su hueco, en donde le fue aplicada la transformada de Fourier en la zona encerrada en el cuadro rojo. El recuadro muestra la transformada de Fourier de dicha zona. 85
- 2.49. Imágenes SEM de CNxMWNTs sintetizadas en Si/SiO₂ sintetizados utilizando solución acuosa saturada (26.92%) de NaCl en la trampa del CVD. (a-c) Imagen de la parte media que muestra nanotubos de carbono alineados con algunos defectos: nanogrupos, ramificaciones y puntas rotas; (d) manojos de entrelazados CNT dejando expuesta las capas interna que son CNT muy delgados; e) uniones formadas por CNx con morfología de pantalón; f) parte inferior del sustrato con daño en diferentes zonas. 86
- 2.50. Imágenes HRTEM de los defectos en el hueco en los CNx crecidos en el sustrato de óxido de silicio sintetizado usando solución acuosa de NaCl a 15.48 % en peso en la trampa. El dibujo representa los diferentes defectos observados: uniones 1D y 2D. En cada imagen se indica el tipo de defecto del hueco antes marcado en la 2.28: I, II, III, IV y V. (a) CNx tipo bambú con morfología CNx tipo bobeda. La terminación del compartimento es circular. (b) Unión 1D formado por CNx tipo III (arriba) y CNx tipo IV (abajo). (c) Unión 1D con enlace débil entre dos compartimentos diferentes: uno lleno y uno triangular vacío. (d) Unión 2D de CNT adyacentes. (e) Unión 2D hecha de tres CNT formando una nanoestructura tipo pantalón. f) Unión 2D formando una nanoestructura Y con tres CNT. 88

- 2.51. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso (medio saturado). Para esta distribución se midió un total de 500 tubos presentes en 50 imágenes de HRTEM. 89
- 2.52. Imágenes HRTEM de grupos observados en la muestra de CNT sintetizado con una solución acuosa de NaCl a 15.49% en peso (medio saturado). Las morfologías diferentes están representadas con dibujos en la parte inferior de cada micrografía HRTEM. (a) Nanogrupo tipo “cebolla” o “multicapa”, observada cerca de diferentes nanotubos de carbono. (b) Nanogrupo tipo “semilla” en la punta de un CNT que está unido a un CNT mayor. (c) Nanogrupo tipo “pera” que aparece entre otros nanogrupos y manojos de CNT. (d) Nanogrupo tipo “facetado” encapsulado por capas gráficas. 92
- 2.53. Distribución de los diámetros de los nanogrupos que aparecen pegados en la superficie de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 15.49% en peso equivalente a media saturación. Para esta distribución se midió un total de 194 grupos presentes en los nanotubos de las imágenes de HRTEM. 93
- 2.54. Imágenes HRTEM de nanopartículas metálicas encapsuladas en el hueco de los CNx sintetizados con una solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso (media saturación). La inserción en cada imagen representa la forma de la nanopartícula correspondiente. (a) CNx que contiene un grupo de pequeñas nanopartículas distribuidas a lo largo del hueco con diferentes formas: esférica, rectangular, semilla, faceta y oval. (b) Nanopartícula con forma de bate de beisbol compuesta por dos secciones: la parte inferior tiene una morfología ovalada, mientras que la parte superior es similar a una tapa. (c) Nanopartícula de forma ovalada seguida de dos CNx formando una unión bidimensional. Además la nanopartícula pequeña aparece en la base de uno de los tubos, que aparentemente escapó de la nanopartícula más grande. (d) Uniones multi-terminales formadas por CNT con diferentes huecos y nanopartículas encapsuladas en diferentes sitios de las nanoestructuras. (e) Nanopartícula pequeña facetada en la punta de un CNT. (f) Nanopartícula metálicas con bordes facetados que le dieron forma de semilla. 94
- 2.55. Imágenes HRTEM de nanotubos de carbono rotos e individuales. Los recuadros muestran la posible forma de la rotura en cada uno de los casos. La morfología del hueco determina la agudeza de la punta de estos CNT rotos. (a) CNT roto con hueco bambú tipo IV con compartimentos de forma y dimensiones irregulares. (b) CNT roto con punta cónica y compartimentos de bambú tipo II. El compartimento de la punta es más ancho que los que componen el resto del CNT. (c) CNT roto con punta muy aguda, atribuida al diámetro pequeño y longitud mayor que los compartimentos previos. (d) CNT roto con hueco tipo campana, largo y con capas exteriores rotas abruptamente. (e) CNTs rotos con hueco bambú tipo II. Los compartimentos tienen el mismo diámetro y la misma distribución. Uno de los tubos rotos tiene

una nanopartícula encapsulado en la punta. (f) CNT roto con extremo afilado formado por huecos tipo III en la que los compartimentos tienen diferentes tamaños.

97

2.56. (a) Imagen HRTEM de nanopartículas metálicas encapsuladas con forma irregular. La nanopartícula superior tiene dos secciones. La sección más ancha tiene un diámetro de ~20 nm pero es más corta que la sección delgada, que tiene un diámetro variable y longitud de ~125 nm. Los tres cuadrados, marcados en la nanopartícula, como 1, 2 y 3 encierran zonas en donde se aplicó la transformada de Fourier. La ampliación de la zona encerrada en cada cuadro se muestra en (b) 1, (c) 2, (d) 3. Los recuadros corresponden a la transformada de Fourier, que se realizó sobre las zonas encerradas en cada imagen. La nanopartícula inferior mostrada en (a) tiene morfología irregular, donde la sección más ancha tiene un diámetro de ~40 nm en el centro y 8 nm en la punta (lado derecho) y la longitud es ~320 nm. Los tres cuadros marcados en la nanopartícula como 4, 5 y 6 encierran tres zonas donde se aplicó la transformada de Fourier. La ampliación de las tres zonas encerradas en cada cuadro se muestra en (e) 4, (f) 5, (g) 6. Los recuadros corresponden a la transformada de Fourier, que se realizó sobre los cuadrados blancos en cada imagen.

99

2.57. Imágenes SEM de los CNxMWCNTs crecidos en sustrato Si/SiO₂ sintetizados con solución acuosa de NaCl saturada (26.92 % en peso de NaCl) en la trampa del CVD. (a) la parte media del bosque con CNT uniformes en los diámetros, con nanogrupos encerrados en el cuadro y puntas de los CNxMWCNT rotos; (b) imagen SEM con más magnificación de nanogrupo encerrado en el cuadro y puntas agudas de los CNxMWCNT con terminaciones abiertas. (c-d) zona diferente de CNT con morfología ramificada. (e) Parte superior del tapete y (f) parte inferior de la alfombra de CNxMWCNT.

101

2.58. Imágenes HRTEM de los defectos en el hueco de los CNx crecidos en el sustrato Si/SiO₂ y sintetizados cuando la trampa se llena con una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso (caso saturado). El dibujo de la parte inferior muestra dibujos esquemáticos de los diferentes defectos observados en la estructura hueca de los CN_x. Se observaron cinco tipos de defectos en los huecos: deforme (I), MW (II), bambú (III-VI), uniones (VII, VIII) e irregulares (IX, X). Ese tipo de defectos huecos se indican en cada imagen HRTEM (a-i). Los CNT con defecto deforme o torcidos tipo I están en (a), (b), (c), (e), (f), (g) y (h). Los MWCNT: tipo II están marcados en (a), (c), (f) y (g). Bambú: tipo III con compartimentos no bien definidos se muestran en (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i); tipo IV con compartimentos rectangulares, bien formados y uniformes se indican en (b) y (e); tipo V con compartimentos en forma de campana larga se indican en (a), (b) y (e); tipo VI con nanopartículas metálicas encapsuladas se señalan en (b) y (d). Uniones: tipo VII tiene CNTs unidos lateralmente están indicados en (a) y (e); tipo VIII es una unión Y incompleta

- marcado en (a). Irregular: tipo IX con compartimentos mal embalado, señalado en un (a); tipo X es una forma ondulada de los CN_x marcado en (a). 103
- 2.59. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 26.82%. Para esta distribución se midió un total de 278 tubos presentes en 30 imágenes de HRTEM. 104
- 2.60. Imágenes HRTEM y dibujos de CNT distorsionados. (a-b) Vista frontal del CNT colapsado (ver flechas). El dibujo en el lado derecho representa la vista frontal y la vista lateral en el colapso CNT, el cual tiene tres secciones diferentes hechos de tubo-listón-tubo. (c) CNT distorsionado por defectos que conforman la morfología ondulada. La morfología ondulada está hecha de diferentes sitios plegados, como se indica con la flecha verde en la imagen HRTEM y en el dibujo. (d) CNTs colapsado y con pliegues (ver flechas verdes). El daño en estos casos se deben al plegado en diferentes sitios (ver las flechas en el dibujo). 107
- 2.61. Imágenes HRTEM de los grumos formados fuera del hueco de los CNT, que aparecen unidos en su superficie. Los grumos tiene diferentes morfologías y aparecen de diferentes maneras pegadas en los CNT: (a) la “cebolla o multicapas” es un bulto formado por varias capas gráficas que encapsulan una nanopartículas metálica con forma esférica; (b) El “incrustado” es un grumo con forma ovalada que se pegó entre las paredes del CNT, cerca del límite que une los compartimentos; (c) El grumo “ovalado” es un bulto pegado en la superficie del CNT; (d) bulto que muestra cómo se formaron los compartimentos y las capas de carbono gráfico (ver flecha). 108
- 2.62. Distribución de los diámetros de los nanogrupos que aparecen pegados en la superficie de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso, que es el caso saturado. Para esta distribución se midió un total de 194 grumos presentes en los nanotubos de las imágenes de HRTEM. 109
- 2.63. Imágenes HRTEM de nanopartículas metálicas encapsuladas en el hueco de los CN_x sintetizados usando una solución acuosa saturada de NaCl (26.82 % en peso). La inserción en cada imagen es un dibujo que representa la forma de cada una de la geometría de las nanopartículas correspondientes: (a) "esférica" nanopartícula en la punta afilado de un CNT roto y unida en el extremo de un compartimento largo. El CN_x tiene un diámetro de ~ 55 nm y la nanopartícula esférica tiene un diámetro de ~ 20 nm; (b) nanopartícula tipo "cilindro" encapsula en un CNT con huecos irregulares y diámetro de ~ 65 nm. La nanopartícula cuyo diámetro es de ~ 11 nm tiene las puntas redondeadas; (c) la nanopartícula "deforme" encapsulada por un CN_x que también tiene hueco irregular y deforme. Las dimensiones de las nanopartículas son: diámetro irregular y la longitud es ~ 90 nm. (d) nanopartícula encapsulada tipo "semilla", cuya base tiene un diámetro de ~ 33 nm, mientras que la punta tiene

~ 13 nm. El CNT que la encapsula tiene un diámetro de ~80 nm. (e) La nanopartícula con forma "ovalada" fue encapsulada lateralmente entre las paredes de un CNT tipo bambú cuyo diámetro es de ~70 nm. Las dimensiones de la nanopartícula ovalada son longitud ~33 nm y 12 nm de ancho. f) La nanopartícula afilada con forma de "Flecha" tiene diámetro irregular y se encapsula en un CNT con diámetro de ~59 nm. La nanopartícula tipo "flecha" es similar a la morfología de la semilla, pero tiene una terminación larga y fina.

111

2.64. Imágenes HRTEM de grumos aglomerados en los C_x sintetizado con una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso (caso saturada); (a) Paquete de CNT unido por los grumos. Los grumos están marcados con flechas azules; (b) CNT rotos con morfología aguda, mostrando algunos grumos en su superficie (que se indica con la flecha roja). Se observa una aglomeración adicional en el lado derecho (flecha azul). (c) Nanogrumos aglomerados con diferentes morfologías; (d) Bultos con diferentes formas: las nanopartículas facetadas organizada en una línea y nanopartícula cúbica (flechas verdes); (e) Imagen de campo oscuro de la aglomeración de grumos fuera de los nanotubos de carbono. El cuadrado rojo encierra una parte de los grumos analizados en mapeo. El análisis se realizó con el fin de investigar la presencia de C, N, O, Na, Cl y Fe. El mapa de cada elemento se muestra aquí.

114

2.65. Imágenes HRTEM de CN_x rotos con variedad de morfologías en el hueco sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso (casos saturado). Los recuadros muestran los dibujos de los modelos de cada punta. La ruta de ruptura en la formación de afilado CNT cada caso es similar al de los otros casos de diferentes concentraciones de NaCl en la trampa. La morfología del hueco determina la agudeza de la punta de éstos CNT rotos. (a) Punta rota de CNT con hueco en forma de campana con compartimentos de forma irregular y de diferentes dimensiones. (b) Punta larga con forma de campana que muestra los compartimentos con diferentes longitudes. Los compartimentos son más largos en la punta, que se deforma durante la ruptura del CNT. (c) CNT roto con punta afilada atribuido al compartimiento en la punta, seguido por una nanopartícula. (d) CNT con compartimentos delgados y largos y las capas exteriores abruptamente rotas. La punta está formada por un solo compartimiento. (e) Punta formada por las capas internas extraídas en la ruptura de las capas externas en un MWCNT. (f) CNT con el extremo agudo formado por el hueco con compartimentos rectangulares. Las capas externas se rompieron gradualmente.

116

2.66. (a) Imagen HRTEM de la vista general de los CN_x sintetizados con una solución acuosa de NaCl al 26.82% en peso (caso saturado). (b) Imagen HRTEM con mayor magnificación de una nanopartícula encapsulada, correspondiente a la zona encerrada en el cuadrado azul se muestra en (a). Los cuadrados rojos en (b) muestran dos zonas diferentes donde se aplicó la transformada de Fourier.

117

- 2.67. Patrones de Difracción de Rayos X para las muestras de CN_x sintetizadas con diferentes sustancias en la trampa: acetona (C_3H_6O), agua (H_2O), y las tres diferentes concentraciones en peso de la solución acuosa de NaCl (1, 15.92-medio saturada y 26.89-saturada). 119
- 2.68. Intensidad de los picos en función del espaciamiento para los CN_x sintetizados utilizando acetona en la trampa. El espaciamiento fue calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 42° - 57° en 2θ del patrón de difracción. En esta zona se realizó la deconvolución en los diferentes picos. 122
- 2.69. Intensidad de los picos en función del espaciamiento para los CN_x sintetizados utilizando agua en la trampa. El espaciamiento fue calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 42° - 57° en 2θ del patrón de difracción. En esta zona se realizó la deconvolución en los diferentes picos. 125
- 2.70. Deconvolución de los picos de las fases de C, Fe, Fe_3C y Fe_3O_4 en la muestra de CN_x sintetizada con la solución acuosa de NaCl al 1% en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ , el espaciamiento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100. 128
- 2.71. Intensidad de los picos en función del espaciamiento para los CN_x sintetizados utilizando solución acuosa de NaCl al 15.49% en peso en la trampa. El espaciamiento fue calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 42° - 57° en 2θ del patrón de difracción. En esta zona se realizó la deconvolución en los diferentes picos. 131
- 2.72. Intensidad de los picos en función del espaciamiento para los CN_x sintetizados utilizando solución acuosa de NaCl al 26.82% en peso en la trampa. El espaciamiento fue calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 42° - 57° en 2θ del patrón de difracción. En esta zona se realizó la deconvolución en los diferentes picos. 134
- 2.73. Perfil termo gravimétrico de los CN_x sintetizados utilizando diferentes sustancias en la trampa (acetona, agua y tres concentraciones en peso de NaCl). El recuadro corresponde a la primera derivada del perfil termo gravimétrico. 135
- 2.74. a) Espectro Raman de los CN_x sintetizados utilizando las diferentes sustancias en la trampa: acetona (C_3H_6O), agua (H_2O), y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso (1%, 15.48% y 26.92%). Se indican los modos RBM, D, G y G'. Los asteriscos indican la aparición de algunos picos debido al sustrato de Si/SiO₂. b) razón I_D/I_G y c) razón $I_D/I_{G'}$. 139
- 2.75. Imágenes SEM de la parte inferior de los tapetes de CN_x utilizadas estimar la cantidad de material magnético en cada una de las muestras: a) acetona

- (C₃H₆O), b) agua (H₂O), y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso c) 1%, d) 15.48% y e) 26.92%. 141
- 2.76. Lazos de histéresis a 2, 200, 300 K para los CN_x que encapsulan nanopartículas metálicas sintetizadas utilizando diferentes sustancias en la trampa, tapetes de CN_x sobre sustratos de silicio y imágenes SEM y dibujos de nanopartículas encapsuladas en los CN_x para (a,f,k) acetona (C₃H₆O), (b,g,l) agua (H₂O), y tres concentraciones en peso de NaCl (c,h,m) 1%, (d,i,n) 15.48 % y (e,j,o) 26.92 %. 144
- 2.77. (a) Saturación, (b) Coercividad y (c) Remanencia en función de la temperatura para las nanopartículas encapsuladas en los CN_x sintetizados con acetona (C₃H₆O), agua (H₂O) y diferentes concentraciones en peso de NaCl en agua (1%, 15.48% y 26.92%). 145
- 2.78. Curvas de los procesos enfriamiento en campo de 5T (FC) y enfriamiento en campo cero ZFC en función de la temperatura para las nanopartículas encapsuladas en los CN_x sintetizados con acetona (C₃H₆O), agua (H₂O) y diferentes concentraciones en peso de NaCl en agua (1%, 15.48% y 26.92%). 146
- 2.79. Dibujo del arreglo esquemático del método de las cuatro puntas. En a) se aprecia los cuatro alambres pegados en cuatro puntos sobre la parte superior del bosque de los CN_x. b) La vista lateral del arreglo del bosque de CN_x (área color negro) sobre el sustrato de Si/SiO₂ (área color morado). 148
- 2.80. Resistencia de los CN_x sintetizados con diferentes sustancias en la trampa del CVD. a) La curva en color negro corresponde a C₃H₆O (acetona), la línea roja a H₂O (agua) y la línea azul a l solución acuosa de 1 % en peso de NaCl. Estas resistencias tienen un comportamiento típico de semiconductor. b) Curvas de resistencia de los CN_x sintetizados con soluciones acuosas de NaCl a dos concentraciones en peso: la curva verde corresponde a 15.48 y la línea naranja a 26.92. Estas muestras muestran una respuesta metálica por encima de 20 K y comportamiento semiconductor a temperaturas muy baja. 149
- 2.81. Gráfico de LnR contra 1/2k_BT en el intervalo de temperatura de 2-400 K para las diferentes muestras. Estas curvas no muestran comportamiento tipo Arrhenius en todo el intervalo sin embargo se ha asignado una línea recta en cada una de las diferentes secciones de las curvas. Para este grafico se utilizaron los datos de las curvas de resistencia presentados en la 2.81. 151
- 2.82. a) Arreglo esquemático usado en el método de CVD, en donde el sustrato fue colocado al centro del horno dentro de tubo de cuarzo, la dirección del flujo se indica con flechas moradas y la trampa usada como burbujeador se marca en un cuadro azul, magnificado en b) en donde el líquido contenido es agua (caso 1), en el la trampa, se indica la dirección del flujo con una flecha morada y la del vapor en reflujo con un flecha morada. c) se presenta el mecanismo de

- crecimiento en cuatro pasos, en donde participan los átomos de O y H en la catálisis contaminando el sustrato y el material formado. 153
- 2.83. a) Arreglo esquemático usado en el método de CVD, en donde el sustrato fue colocado al centro del horno dentro de tubo de cuarzo, la dirección del flujo se indica con flechas moradas y la trampa usada como burbujeador se marca en un cuadro azul, magnificado en b) en donde el líquido contenido es $H_2O + NaCl$ (caso 2), en el la trampa, se indica la dirección del flujo con una flecha morada y la del vapor en reflujo con un flecha morada. c) se presenta el mecanismo de crecimiento en cuatro pasos, en donde participan los átomos de O, H, Na y Cl en la catálisis contaminando el sustrato y el material formado. 154
- 3.1. Representación esquemática que trata de explicar que los nanotubos de carbono alineados verticalmente sobre un sustrato (VACNT, por siglas en inglés: vertical aligned carbon nanotubes) son arreglos jerárquicos hechos por la colocación repetitiva y periódica de CNT, los cuales están formados por arreglos hexagonales a nanoescala conformados por la repetición ordenada de átomos de carbono. 164
- 3.2. (a) Modelo de emisión de campo estándar de un emisor metálico. (b) Representación esquemática de un experimento de emisión de campo: Se aplica un potencial entre el nanotubo y un electrodo separados por una distancia d_0 [6]. 166
- 3.3. Métodos de producción de CNT: (a) de descarga de arco eléctrico, (b) ablación láser. (c) deposición química de vapor térmico. (d) deposición química de vapor de plasma [7]. 174
- 3.4. Dos tipos de mecanismo de crecimiento comúnmente observados en el CVD: (a) el crecimiento de la punta y (b) crecimiento de la base [7]. 175
- 3.5. (a) Simulación de las líneas equipotenciales del campo electrostático para tubos de 1 mm de altura y radio de 2 nm, para distancias entre tubos de 4, 1, y 0,5 mm; (b) variación del factor B, la densidad de emisor, y (c) densidad de la corriente como función de la distancia entre emisores [26]. 177
- 3.6. Esquemas que ilustran las diferentes geometrías macroscópicas de CNT para ser usadas como cátodos de emisión campo y las imágenes de las estructuras reales de los CNT fabricados. En el caso ideal (a), los nanotubos de carbono están alineados en la dirección del campo y bien espaciadas ($S / H > 1$) de manera que hay menos detección eléctrica. (b) CNT alineados densamente empaquetados y (c) CNT con orientación aleatoria [17]. 178
- 3.7. Varias formas de emisores de campo (a) barra redonda, (b) pirámide afilada, (c) hemi-esfera y (d) pirámide [28]. 179

- 3.8. Imágenes SEM de los nanotubos auto-orientados sintetizados sobre soportes porosos de silicio. (a) Bloques de nanotubos cortos, (b) torres de nanotubos, (c) Vista lateral de los CNT en las torres en (b), (d) vista inclinada de las torres, (e) bordes y esquinas afiladas en la parte superior de una torre de CNT, (f) los CNT contenidos en los bloques, los cuales están bien alineados con la dirección perpendicular a la superficie del sustrato, (g) Imagen HRTEM de los CNT contenidos en los bloques de nanotubos. [33]. 183
- 3.9. Resumen del proceso de crecimiento de las diferentes morfologías de CN [37] 184
- 3.10. Representación Esquemática con diferentes densidades de MWCNTs variando el tiempo de su depósito sobre las pirámides: (a) período de tiempo corto y (b) tiempo largo [32]. 184
- 3.11. Imágenes de FE-SEM donde se muestran las morfologías superficiales de los micro arreglos en Si-NPA y MWCNTs / Si-NPA. (a) arreglo de Si-NPA vista con una inclinación de 45° , y las imágenes vista en la parte superficial de MWCNTs / Si-NPA sintetizados para diferentes lapsos de tiempo (b) de 5 minutos, (c) 15 min, y (d) 25 min [32]. 185
- 3.12. Imágenes SEM de los CNT crecidos en la superficie tridimensional conformada por pirámides separadas uniformemente. (a) Vista general del patrón de las pirámides después del crecimiento de los CNT y (b) imagen con mayor magnificación de una de las estructuras individuales pirámide/CNT [38]. 185
- 3.13. Imágenes FE-SEM que muestran los dos tipos de estructura que se forman cuando los CNT sobresalen del vértice de la punta: (a) en bucle y (b) en línea recta [39]. 186
- 3.14. La formación de patrones por la evaporación de líquidos a partir de películas de nanotubos de carbono alineados verticalmente. (a) MWNT crecidos verticalmente sobre un sustrato. (b) vista lateral de las estructuras celulares formadas por la evaporación de agua en MWNT alineados verticalmente [43]. 187
- 3.15. Imágenes FESEM de (a) Arreglos cónicos de CNT ensamblados por capilaridad y (b) mayor magnificación de los conos en donde se aprecia la aglomeración de los CNT y sus puntas abiertas [34]. 187
- 3.16. Mecanismo de formación capilar de microestructuras con bosques de CNT. Se muestra una ilustración paso a paso de crecimiento de la secuencia de formación capilar en los bosques CNT [44]. 188
- 3.17. (a) Estructura helicoidal formada por capilaridad. (b) Micro arreglo periódico compuesto por estructuras helicoidales individuales [44]. 189

- 3.18. (a) matrices de MWCNT verticalmente alineadas estampadas en sustrato de Si/SiO₂. La imagen SEM superior muestra la estructura de las matrices antes de la irradiación de plasma. La imagen SEM inferior muestra los arreglos cónicos después de 35 s de irradiación con plasma de microondas a 600 °C. (b) Imagen HRTEM de los CNT contenidos en el micro-arreglo cónico después de la irradiación. (c) Respuesta de emisión de campo de los arreglos de CNT sin irradiación (pristine) y de CNT irradiados (35 sec). El recuadro muestra la curva Fowler-Nordheim para cada muestra [45]. 190
- 3.19. Imagen pictórica que representa el arreglo experimental usado en el método Depósito químico de vapor (CVD) utilizado para sintetizar nanoestructuras de carbono. (I) contenedor donde se colocan los precursores de carbono, dopante y catalizador. (II) entradas del gas, la inferior solo se abre durante la síntesis y la superior se abre durante el calentamiento y el enfriamiento. (III) Controlador de tiempo y temperatura. (IV) válvulas de entrada del vapor y de la entrada del gas. La zona marcada con un rectángulo (lado derecho de la imagen) corresponde a la zona de liberación de los hidrocarburos residuales. En esta zona se encuentran dos recipientes que sirven para burbujear y atrapar los residuos. La primera trampa (V) generalmente se rellena con acetona para producir nanoestructuras de carbono, en este experimento se mantuvo vacía. La segunda trampa (VI), se adicionó en este experimento y se relleno con 1 L de alcohol etílico, el burbujeador de 0.9 mm de diámetro con 2 cm de longitud se mantuvo tocando la superficie para burbujear el gas. 191
- 3.20. Esquema de la segunda trampa compuesta con un matraz y una pipeta que tiene un diámetro final de 0.19 mm y longitud de 2 cm. Este burbujeador se mantiene fijo sobre la superficie durante en CVD. 193
- 3.21. (a) Arreglo experimental utilizado para la medición de la presión. (b) Transductor MKS que fue conectado a la entrada superior del gas. 193
- 3.22. (a) Parte interior del Horno Minimate usado para la pirolisis en el método de deposición química de vapor. Se muestran la dimensión del horno, la dirección del flujo, el orden y la posición en que los sustratos fueron colocados. La colocación de los sustratos se realizó en la segunda mitad del horno. (b) Muestra el perfil de temperatura de este horno. 194
- 3.23. Vista de la parte inferior de los sustratos con las muestras sintetizadas 1, 2 y 3 que contienen CN_xMWNTs. 195
- 3.24. Descripción de la parte inferior de la muestra contenida en el sustrato 1. a) Fotografía de la parte inferior del sustrato en donde se indica la dimensión para esta muestra, así como un cuadro rojo que sirve para indicar una zona analizada en el borde, en donde se considera que el flujo que contiene el carbono, dopante y catalizador golpea directamente. b) Fotografía del mismo sustrato a) pero indicando tres tipos de zonas que representan las morfologías observadas. c) Imagen SEM del borde del sustrato marcado con un cuadro

rojo en la fotografía presentada en a). d) Morfología de la parte superior de la zona 1 compuesta principalmente por protuberancias recubiertas y craqueladas en forma aleatoria. e) Morfología observada en la zona 2, en donde aparecieron estructuras del tipo volcán los cuales pueden estar llenos o vacíos y arreglados en forma aleatoria. f) Morfología de la zona 3, no se observó algún tipo de morfología, solo una superficie con orificios organizados aleatoriamente. 197

3.25. Descripción de la parte inferior de la muestra contenida en el sustrato 2. a) Fotografía de la parte inferior del sustrato en donde se indica la dimensión de la muestra, el cuadro rojo indica uno de los vértices del sustrato que se utilizará para mostrar la topografía de la muestra. b) Fotografía del sustrato a) en donde se indican los tres tipos de zonas que representan las morfologías observadas. c) Imagen SEM de uno de los vértices del sustrato (mostrado en a). Este vértice contiene el borde del sustrato que queda expuesto directamente al flujo y al borde que queda reposado sobre el tubo de cuarzo. d) Morfología de la zona 1 compuesta principalmente por manojos de nanotubos de carbono. e) Morfología de la zona 2, en donde aparecieron estructuras del tipo pino con dimensiones variables y arregladas en forma aleatoria. f) Morfología de la zona 3, en donde aparecieron estructuras poligonales con un punto en el centro de diámetros variables y arreglo aleatorio. 199

3.26. Descripción de la parte inferior de la muestra contenida en el sustrato 3. a) Fotografía de la parte inferior del sustrato en donde se indica la dimensión de la muestra, el cuadro rojo marca una pequeña sección de la muestra que se describirá posteriormente. b) Fotografía del sustrato en donde se indican los tres tipos de zonas que representan las morfologías observadas. c) Imagen SEM de uno de los vértices del sustrato (marcado con un recuadro rojo en a), en donde se aprecia que la formación de la muestra es una película compuesta de CNT de longitudes irregulares que forman abultamientos distribuidos de modo aleatorio. d) Se muestra una imagen SEM de la morfología de la zona 1 compuesta por manojos de nanotubos de carbono crecidos irregularmente. e) Morfología de la zona 2, en donde aparece una formación cónica que intenta parecerse a los pinos, sin embargo no alcanzaron a formarse, tal vez debido a la falta de material, el cual se vio afectado porque gran parte se depositó en los dos primeros sustratos. f) Morfología de la zona 3, en donde no se observó morfología de algún tipo. Este tipo de depósito se observó predominantemente en la mayor parte del sustrato. 201

3.27. Diagrama esquemático de una sección del tubo de cuarzo en donde fueron colocados los tres sustratos de silicio. Se indica la dirección del flujo en el cual mediante el gas inerte argón, se arrastran el carbono, el nitrógeno y el hierro hasta ser depositados en los sustratos. También se indica la distribución de la velocidad del flujo. En este caso se dibujó la distribución de velocidad de un flujo turbulento en el cual se considera menor velocidad cerca de las paredes del tubo debido a la fricción ocasionada por la interacción con la superficie. La

ampliación de los sustratos muestra como la velocidad del flujo se va perdiendo conforme va interaccionando con cada sustrato. La velocidad del flujo que pega en cada sustrato es diferente: $V_1 > V_2 > V_3$. Además, el flujo, que contiene moléculas y átomos sufre una pequeña desviación debida a la superficie lateral del sustrato ocasionando turbulencias en la parte inferior para cada uno de los sustratos. 203

3.28. (a) - (c) Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) que muestran la morfología de las microestructuras formadas por paquetes de CN_x MWNTs con estructura tipo “pino”. Estas estructuras fueron analizadas en el sustrato de Si/SiO₂. Estos pinos crecieron en la zona 2 de la parte inferior del sustrato 2 (ver 3.25), El promedio de ancho de pino es $29,42 \pm 5,86 \mu\text{m}$ y una longitud promedio de $39,47 \pm 5,73 \mu\text{m}$ (los promedios se obtuvieron en diferentes imágenes SEM). (d) Imagen SEM de la morfología típica de los CN_x MWNTs; ellos tienen un diámetro promedio de $33,95 \pm 5,43 \text{ nm}$. 205

3.29. Morfología de las puntas. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del bosque de paquetes de nanotubos crecidos perpendicularmente sobre un sustrato de Si/SiO₂ con morfología de tipo pino. Se indican tres pinos con figuras geométricas para señalar las morfologías de las puntas de los pinos. (b) Imagen pictórica de los tres tipos de morfología general que aparecen en el bosque de pinos: cónica o triangular, con punta larga y enroscada y en algunos casos aparecen dos pinos tan cerca uno del otro que forman una estructura con doble punta. Imágenes SEM de las puntas: (c) de una estructura cónica o triangular (señalada con un triángulo en (a)); (d) con punta larga y enroscada o doblada; (e) con doble pino. 206

3.30. (a) Espectros Raman excitados con un láser de longitud de onda 514,5 nm. Los espectros son los típicos para CN_x MWNT donde las bandas de primer y segundo orden de excitación, D, G y G' están apareciendo alrededor de 1362 cm⁻¹, 1596 cm⁻¹ y 2717 cm⁻¹. El recuadro de (a) presenta una imagen SEM de un pino de CN_x MWNT representativo con cinco puntos que simbolizan el láser, en donde las mediciones se realizaron. El láser utilizado es de 1 μm de resolución; (b) gráfica de la relación de intensidades I_D / I_G entre las bandas D y G y (c) relación entre las intensidades $I_{G'} / I_G$, de las bandas G' y G (rojo) como función del punto de medición en los pinos. (d) Posición de la banda G como función de los diferentes puntos de medición en el pino. 207

3.31. Curvas del análisis termo gravimétricos (TGA) de dos muestras de CN_x MWCNT. La roja corresponde al material tomado de la parte inferior del sustrato 2, en donde aparecen los pinos, la negra corresponde al polvo raspado del tubo de cuarzo. 209

3.32. Imágenes SEM de los diferentes arreglos de nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN_x MWCNTs). (a) (CN_x MWCNTs) alineados conservando la misma longitud sin embargo se aprecia en sus superficie un deposito de carbono amorfo (se le nombró como CNx-P0). (b)

- (CN_xMWCNTs) con forma de arreglo poligonal (c) CN_xMWNTs crecidos con morfología de manojos de nanotubos (nombrado como CNx-P2). (d) Arreglos de CN_xMWNTs con morfología tipo (nombrada como CNx-P3). 210
- 3.33. Diagrama esquemático experimental utilizado para las mediciones de emisión de campo. d es la distancia a la que va desde la muestra al ánodo. Para todas las muestras se utilizó $d = 200 \mu\text{m}$ de separación. 211
- 3.34. Curvas de corriente contra voltaje que muestran un comportamiento exponencial, característico de la emisión de campo de las diferentes morfologías. CNx-P0 es la muestra de CN_xMWCNT alineados crecidos en la parte superior del sustrato, CNx-P1 corresponde a la morfología de polígonos, CNx-P2 es la muestra de manojos de CN_xMWCNT con morfología de columnas y CNx-P3 es la morfología de pinos. 212
- 3.35. Curvas de Fowler-Nordheim evaluadas sobre los datos de emisión de campo presentados en 3.34 en las diferentes estructuras del sustrato 2 (3.25). CNx-P0 es la muestra de CN_xMWCNT alineados crecidos en la parte superior del sustrato, CNx-P1 corresponde a la morfología de polígonos, CNx-P2 es la muestra de manojos de CN_xMWCNT con morfología de columnas y CNx-P3 es la estructura con morfología de pinos. 214
- 3.36. Curvas de FN con ajuste de una recta teórica en la región lineal para (a) CNx-P0, (b) CNx-P1, (c) CNx-P2 y (d) CNx-P3. 216
- 3.37. Curvas de FN con ajuste de una recta teórica en la región lineal para (a) CNx-P0, (b) CNx-P1, (c) CNx-P2 y (d) CNx-P3. 217
- 3.38. Curvas de emisión de campo J-F para las muestras (a) CNx-P0, (b) CNx-P1, (c) CNx-P3 y (d) CNx-P4. Las curvas de emisión de campo están presentadas en densidad de corriente. 218
- 3.39. Representación esquemática del proceso CVD en donde se describe detalladamente la descomposición de la pirólisis de la mezcla compuesta por ferroceno ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) y bencilamina ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) dentro del tubo de cuarzo a partir de sus temperaturas 221
- 3.40. La sección transversal del tubo con un radio $r = 1.27 \text{ cm}$. El rectángulo punteado encierra la posición del sustrato, cuya ampliación se muestra a la derecha. El sustrato tiene una anchura $x = 1 \text{ cm}$. Como puede verse en la sección transversal del espacio cerrado limitado por el sustrato y el tubo de cuarzo forma un espacio reducido con geometría de lúnula con separación máxima de $0,1 \text{ cm}$. 222
- 3.41. Mapeo artificial de la topografía de la micrografía SEM de alturas y de distribución de las diferentes estructuras: los las columnas cilíndricas se forman en el borde del sustrato, a la entrada inmediata y a la salida del flujo, conforme se mueve a través del espacio reducido e interacciona con el

- sustrato se forman primero los pinos y luego los polígonos, conforme esto pasa, se va reduciendo la altura y el anchos se incrementa. 223
- 4.1. Esquema de los descubrimientos de los alótopos del carbono artificiales. De ellos los fulerenos son los más estudiados. el Aunque auge del grafeno despertó el interés en el mundo de la ciencia debido a sus propiedades fascinantes. La expectativa de la observación de nuevos alótopos, como el grafino ha hecho que actualmente se estudien sus propiedades físicas y química, teóricamente, ya que hasta ahora no se ha observado experimentalmente [1]. 230
- 4.2. Diagrama esquemático que muestra las estructuras de nanocarbono con hibridación sp^2 . (a) grafeno monocapa (1-LG). La celda unitaria (rombo gris) que contiene dos átomos, A y B y a_1 y a_2 son los vectores unitarios de la celda [6]. 232232
- 4.3. Representación esquemática de los orbitales π y σ en la red hexagonal del grafeno [7] 232
- 4.4. (a) Red hexagonal de grafito con apilamiento ABABABA... y (b) con apilamiento romboédrico ABCABC... [7]. 233
- 4.5. Imágenes SEM de películas de nano-grafito obtenidas por CVD: (a) Vista superior de la muestra. (b) Sección transversal de la muestra; el sustrato de Si es la zona gris [10]. 233
- 4.6. (a) Estructura simple con un gran potencial. En el grafeno, los átomos de carbono (puntos verdes) están unidas entre sí a través de la hibridación sp^2 (líneas naranjas). (b) de papel de grafeno brillante y flexible que está formado por re-apilamiento controlada de láminas de grafeno [20]. 234
- 4.7. (a) Representación de una cinta tipo silla y (b) una cinta tipo zigzag. Los sitios de borde se indican con círculos sólidos en cada lado [28]. 236
- 4.8. Imágenes (a-b) SEM y (b) TEM de nanolistones de grafito (a) con bajo aumento SEM y (b) mayor aumento en la imagen SEM de la misma muestra, (c) la superficie del nanolistón, donde el borde y la estructura de la cinta se muestran en el lado derecho de la imagen. El recuadro representa la FFT de la región cuadrada que muestra la simetría de patrón de difracción con seis puntos. (d) La morfología simulada de los nanolistones con ondas como un conjunto de hojas de grafito individuales con bordes abiertos [49]. 237
- 4.9. Imágenes TEM de los nanolistones en tratamiento termico, en donde se aprecian los bordes indicando que su estructura corresponde a hojas de grafeno apiladas con terminacion zigzag o tipo silla [48]. 238
- 4.10. Imágenes de HRTEM de nanoribbons de carbón sometidos a tratamiento térmico a carias temperaturas. Las imágenes están enfocadas en los cambios

- estructurales de los bordes como función de la temperatura (la barra de escala para todas las imágenes es 5nm) [49]. 239
- 4.11. Imágenes de HRTEM que muestran la formación de bucles en los bordes. Las imágenes fueron tomadas en diferentes sitios del nanolistón, en donde puede notarse dichos bucles tienen capas múltiples [50]. 239
- 4.12. Imágenes HRTEM de los GN grafitizados sometidos a tratamiento térmico a 2800°C [53]. 240
- 4.13. (a) micrografía SEM la morfología de un nanolistón, (b) imagen STM del nanolistón con una línea marcada en donde se realizó la medición del perfil de la altura, (c) muestra el perfil de la altura del nanolistón y la vista transversal de dicha nanoestructura, con una posible forma poligonal irregular [53]. 240
- 4.14. Imágenes HRTEM de un GNR vistas con diferentes inclinaciones: (a) 0° y (b) 30°. (c) separación de una de las estructuras que fueron separadas del GNR, propuestas como nanovaras (nanorods). (d) dibujo esquemático de la estructura que pueden tener los GNR, propuesta por Yoon y colaboradores [53]. 241
- 4.15. Diferentes nanolistones de grafito producidos por CVD de los grupos de: (a-c) Murayama y Maeda [54]; (d-e) Mahanandia y colaboradores [55]; (f-g) Campos-Delgado y colaboradores [48]. 243
- 4.16. Nanolistones obtenidos mediante diferentes métodos. (a) nanolistones ramificados por CVD [56], (b) espirales mediante CVD [57], (c) con templete [58], (d) mediante proceso hidrotérmico [59], (e) método de metátesis química [60] y (f) el método solvotérmico [61]. 243
- 4.17. Monocapa de Grafino. Y a la derecha: molécula de grafino [64]. 244
- 4.18. Tres formas básicas de nanofibras de carbono, clasificadas por la orientación angular de las capas con respecto del crecimiento de la nanofibra: (a) apiladas, (b) espina de pescado y (c) tubular [67]. 246
- 4.19. Configuraciones de enlace para los átomos de nitrógeno en el grafeno dopado [75]. 247
- 4.20. Imagen pictórica que representa el arreglo experimental usado para la síntesis de nanolistones de grafito dopados con nitrógeno (N_x GNR). El arreglo experimental consiste en un sistema de un horno tipo Thermo Scientific Lindberg Blue M Mini-Mite Tube, en el que se programan la temperatura y el tiempo de síntesis usados: 950 °C y 30 min, respectivamente. El flujo de argón utilizado durante la purga y el enfriamiento es 0.2l/min y para la síntesis es 0.8 l/min. La zona roja marcada antes del centro del tubo de cuarzo colocado en el horno, corresponde a la zona de ~5 cm de donde se recogen los nanolistones de grafito dopados con nitrógeno. 248

- 4.22. Imágenes de (a-c) SEM y (d) TEM de nanolistones de grafito sin dopaje. Las principales características morfológicas observadas por SEM revelan una superficie corrugada y una alta relación de aspecto. La imagen de TEM muestra que los nanolistones están compuestos por capas apiladas. 249
- 4.23. Nanolistones de grafito dopados con nitrógeno usando concentraciones bajas (0.05 % en peso sobre la solución original) de (a) bencilamina y (b) pirazina. 251
- 4.24. Nanolistones de grafito dopados con nitrógeno utilizando varias concentraciones en peso de bencilamina: (a-b) 0.1 %, (c-d) 0.2% y (e-f) 0.3 %. 253
- 4.25. Nanolistones de grafito dopados con nitrógeno utilizando varias concentraciones en peso de bencilamina: (a-b) 0.1 %, (c-d) 0.2% y (e-f) 0.3 %. 254
4. 26. Imágenes TEM de NR sintetizados por CVD con 0.2% de bencilamina (a-b) y 0.2% de pirazina (c-d) como precursores de nitrógeno. 255
- 4.27. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de nanolistones de carbono dopadas con nitrogneo utilizando (a) bencilamina y (b) pirazina como precursores de nitrógeno. 257
- 4.28. Espectros Raman para GNRs sintetizados usando diferentes concentraciones de bencilamina (de 0.0% a 0.3%) como precursor de N. 259
- 4.29. Espectros Raman para GNRs sintetizados usando diferentes concentraciones de pirazina (de 0.0% a 0.3%) como precursor de N. 260
- 4.30. Gráficas de la relación I_D/I_G como función de la concentración en peso de bencilamina y pirazina utilizados como precursores de nitrógeno. 261
- 4.31. Imágenes SEM de los nanolistones dopados con nitrógeno, sintetizados usando 1% en peso de pirazina como precursor de nitrógeno. 263
- 4.32. Imágenes SEM de los nanolistones dopados con nitrógeno, sintetizados usando 2% en peso de pirazina como precursor de nitrógeno. 264
- 4.33. Imágenes SEM de los nanolistones dopados con nitrógeno, sintetizados usando 3% en peso de pirazina como precursor de nitrógeno. 264
- 4.34. Distribuciones de los anchos medidos en los nanolistones de grafito dopados con nitrógeno sintetizados para 1, 2 y 3% en peso de pirazina. 265
- 4.35. Imágenes de HRTEM de Nx-GNR sintetizados con 1% (a-b), 2% (c-d) y 3% (e-f) de pirazina como precursor de nitrógeno. La particularidad de estos nanolistones es la presencia de diferentes tipos y tamaños de bucles en los

- bordes de los nanolistones mostrados en las tres imágenes de la parte derecha. 266
- 4.36. (a) Patrones de difracción de rayos X sobre GNR (prístina) y NxGNRs con diferentes concentraciones de pirazina usado como precursor de nitrógeno. (b) Región en 2θ de $40-50^\circ$ que permite apreciar el empalmamiento de diferentes picos en las diferentes fases de hierro (α -Fe y Fe₃C) y de carbono. 268
- 4.37. Curvas del análisis termo gravimétrico para NxGNR sintetizados con diferentes concentraciones de pirazina como precursor de nitrógeno. La curva de degradación de los GNR (prístina) corresponde a la línea de negra. El recuadro representa las curvas de la primera derivada de la pérdida de masa y los valores indican la temperatura de degradación crítica para cada concentración. 269
- 4.38. (a) Espectros Raman de los Nx-GNR dopados con diferentes concentraciones en peso de pirazina, comparados con los GNR (pristine). (b-c) Corrimientos de las bandas D, G, D' y G'. (d-e) Relaciones de Intensidad entre los modos Raman G, D' y G'. 270
- 4.39. XPS N(1s) spectra for N x -GNRs synthesized with 1.0%, 2.0% and 3.0% of pyrazine in the precursor mixture. 272

Resumen

Producción de nanoestructuras de carbono con morfología controlada y sus aplicaciones

PALABRAS CLAVE: Nanoestructuras de carbono, CVD, defectos, dopaje.

En este trabajo se reportan los resultados de la síntesis y caracterización de diferentes nanoestructuras de carbono con morfología controlada mediante la modificación de los parámetros involucrados en el método deposición química de vapor (CVD): la solución precursora, temperatura, flujo de gas, arreglo experimental y sustrato. En esta tesis se abarcan tres proyectos sobre nanoestructuras de carbono con morfología controlada sintetizadas por modificación en CVD. El primero consiste en la síntesis y caracterización de nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN_x) con múltiples defectos, realizando la modificación del líquido usado en el burbujeador de la zona de salida: se utilizaron soluciones acuosas de NaCl a diferentes concentraciones en peso en vez de acetona (generalmente utilizada en la configuración usada). La caracterización del material resultante reveló CN_x altamente defectuosos, con modificaciones en la morfología del hueco, ramificaciones, aglomerados de nanopartículas en las paredes y estructuras puntiagudas.

En el segundo proyecto también se sintetizaron CN_x crecidos en sustrato de silicio, modificando la configuración de la zona de salida y se exploraron las dos caras del sustrato. El resultado de esta combinación en el estudio de los parámetros fue una morfología tipo pino en los CN_xMWCNT , generada en una región confinada por la parte inferior del sustrato y el arco formado por el tubo de cuarzo en donde se colocaron los sustratos para recoger la muestra. Las estructuras tipo pino están formadas por nanotubos de carbono de diferentes longitudes formando un microarreglo colocado de forma aleatoria. Estas estructuras mostraron buenas propiedades de emisión de campo gracias a su microestructura jerárquica con forma cónica compuesta por CN_xMWCNT .

El tercer proyecto consistió en la síntesis de nanolistones de grafito dopados con nitrógeno N_xGNR . En esta ocasión se modificó la solución precursora. Se adicionaron precursores de nitrógeno como pirazina a la solución usada para sintetizar nanolistones de grafito prístinos. La morfología de los nanolistones de grafito perdió un poco su estructura corrugada, usualmente observada en los GNR. En los nanolistones dopados se observó que en sus bordes, las capas gráficas tienden a cerrarse adyacentemente, en multicapa o simplemente se curvan a mayores concentraciones de pirazina. El análisis mediante XPS reveló que el dopaje tuvo lugar en forma gráfica o sustitucional.

Abstract

Production of carbon nanostructures with controlled morphology and their applications

KEYWORDS: Carbon nanostructures, CVD, defects, doping.

In this work we report the results of the synthesis and characterization of different carbon nanostructures with controlled morphology by modified chemical vapor deposition (CVD). The CVD modifiable parameters are: the precursor solution, temperature, gas flow, substrate and experimental setup.

This thesis covers three projects on carbon nanostructures with controlled morphology synthesized by CVD modification. The first one involves the synthesis and characterization of nitrogen doped multi-walled carbon nanotubes (CNx) performing the modification of one of the components of the experimental arrangement in CVD, which is the exhaust zone. In the exhaust zone it is placed a container which is usually filled with acetone. In this experiment, water and aqueous solutions with different weight concentrations of NaCl were used instead acetone. The characterization of resulting material revealed highly defective CNx with morphology changes in the hollow core and presenting branches, agglomerates of nanoparticles on the walls and sharp structures.

In the second project also synthesized CNx on silicon substrate; however the configuration of the exhaust zone was modified and explored both sides of the substrate. The result of this combination in the study was CNxMWCNT with pine-like morphology generated in a confined region bordered by the bottom of the substrate and the arc formed by the quartz tube, where the substrates were placed to collect the sample. It was observed that the distribution of pine-like structures depend strongly on the region confinement. Pine-like structures are formed by carbon nanotubes of varying lengths forming a microarray organized randomly. These structures exhibited good field emission properties due to its cone shaped hierarchical microstructure, composed by CNxMWCNT.

The third project involved the synthesis of nitrogen doped graphite nanoribbons NxGNR. In this experiment, the precursor solution was modified. Nitrogen precursors such as pyrazine were added to the solution used to synthesize pristine graphite nanoribbons. At increasing the precursor, the morphology lost gradually its rippled structure, usually observed in GNR. Additionally, the edges formed loops, closed in different fashion: the graphitic layers tend to close adjacently, multilayered or just forming curled edges at higher pyrazine concentrations. The XPS analysis revealed that N-doping was possible substitutionally.

Capítulo 1

“Deposición química de vapor”

El método deposición química de vapor (mejor conocido como CVD, por siglas en inglés “Chemical Vapor Deposition) es un método químico para producir diferentes materiales de alta pureza. El CVD puede ser definido como la deposición de uno o más precursores volátiles, átomos y/o moléculas, que se disocian o reaccionan químicamente en fase gaseosa o de vapor sobre la superficie de un sustrato en un ambiente activado por medio de calor, luz o plasma [1-2]. Este método es un proceso muy versátil que ha sido ampliamente empleado para la fabricación de capas de barrera de difusión para circuitos integrados, recubrimientos de diamante, depósito de dispositivos electrónicos, películas epitaxiales, películas policristalinas, crecimiento de nanoestructuras de carbono, etc. [1-3]. En el depósito de recubrimientos y películas el proceso básico del CVD puede ser explicado por medio del esquema mostrado en la Figura 1.1. El proceso consiste en la generación del vapor en (I) que generalmente es arrastrado por medio de un gas inerte hacia la zona caliente (II) en donde se coloca un sustrato para depositar la película o recubrimiento sobre el sustrato e donde se lleva a cabo la reacción (III), el residuo resultante es llevado hacia la salida del sistema (IV). Sin embargo, existen diferentes configuraciones que modifican solo la posición de los precursores, la entrada del gas y la posición de la recolección de la muestra.

1.1. Sistema CVD

El arreglo esquemático del CVD puede ser de manera cerrada o abierta. En el sistema cerrado, el material residual se recicla. En el sistema abierto, el material que no participa en la deposición se remueve del reactor. La mayoría de los sistemas CVD son del tipo abierto y no hay un arreglo experimental definido, más bien cada pieza usada en la configuración está determinada en función del tipo de material que se pretende producir. En general el CVD consiste en tres

componentes principales: I) sistema de suministro de precursor de vapor químico, II) reactor CVD y III) sistema de tratamiento del flujo de salida [2].

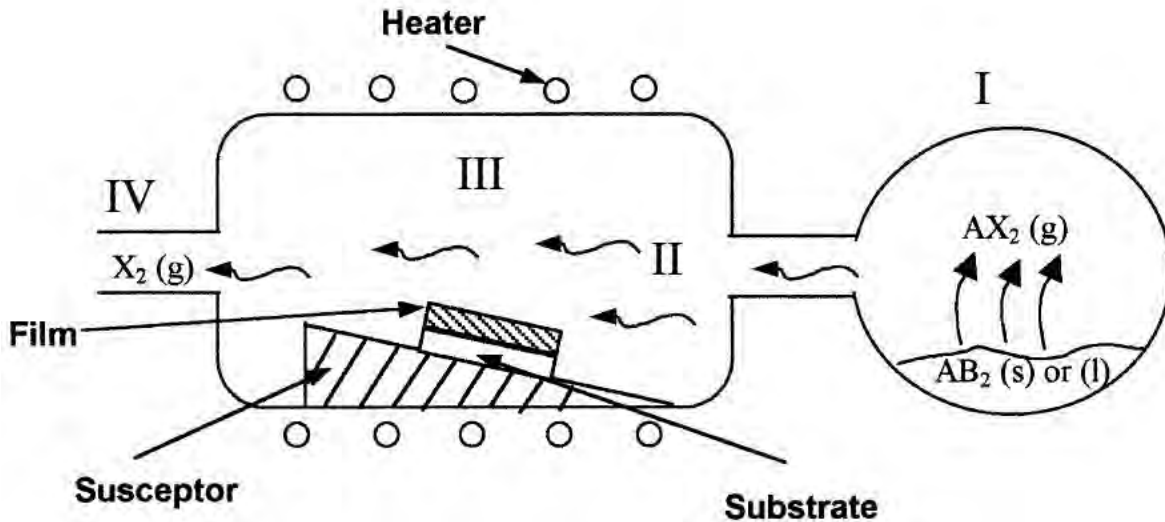


Figura 1.1. Representación general de los principales componentes del CVD [2].

1.1.1. Sistema de suministro de precursor de vapor químico

El papel fundamental de este componente es generar el vapor, gas o aerosol y enseguida pasarlo al reactor. Este componente está determinado en función del tipo de material precursor, pues puede ser sólido, líquido o gaseoso. El material que se desprende del sólido se hace mediante sublimación; del líquido mediante burbujeo, pulsos o inyección, movidos por un gas, que generalmente es reactivo como H_2 o gases inertes como Ar, con el fin de transportar el vapor hacia el reactor. Si se utilizan gases como precursores, que generalmente son provistos desde un cilindro desde donde se controla la presión del flujo. En todos los casos, antes de pasar el material precursor hacia el reactor se remueve totalmente el oxígeno, humedad o cualquier contaminante dentro del reactor por medio de purga con el gas inerte [2].

1.1.2. Reactor CVD

El reactor CVD consiste en una cámara de reacción que cuenta con acceso para la colocación del sustrato, un soporte de sustrato, y el sistema de calefacción con control de temperatura. La función principal de esta cámara es la de calentar el sustrato y quemar los precursores para llevar a cabo la reacción. La cámara cuenta con un sistema de control de la temperatura y control de acceso del vapor de precursor [4]. Existen diferentes tipos de reactores: de pared caliente o fría, que sirven para el calentamiento directo o indirecto del sustrato, respectivamente;

de pared caliente con una, dos o tres zonas calentado por resistencias. La particularidad del horno de tres zonas es que mantiene un perfil de temperatura uniforme y facilita el control de las zonas exteriores, manteniendo la zona central a una temperatura estable; en los hornos de pared fría, solo se calienta el sustrato por medio de inducción o por resistencia. Con este tipo de reactor se reduce la deposición de material sobre las paredes del reactor. Sin embargo, existe el riesgo de que la deposición no sea uniforme debido a que la convección térmica puede crear un gradiente de concentración de las especies reactivas. Aunque esta limitante se supera si la deposición se realiza a baja presión. Existen diferentes diseños y configuraciones del reactor, aunque ya se mencionó, los arreglos no son universales, se pueden mencionar algunos ejemplos: (a) horizontal, (b) vertical, (c) semi-panqueque, (d) barril y (e) múltiple mostrados en la Figura 1.2 [2].

1.1.3. Sistema de tratamiento del flujo de salida

Esta zona de salida es un componente que sirve como neutralizador, trampa y/o sistema de vacío con el fin de proporcionar la presión requerida en el proceso CVD. En esta región se controla la baja presión o el alto vacío durante el depósito. Aunque su función principal es eliminar, neutralizar o atrapar los productos tóxicos resultantes del precursor que no participaron en la reacción [2]. La mayoría de los residuos resultantes en CVD son corrosivos, tóxicos, venenosos, desecantes, inflamables, oxidantes y se deben seguir los procedimientos de tratamiento, almacenamiento y desecho [4] para no ser arrojados directamente al medio ambiente [5].

1.2. Parámetros del proceso CVD

Las reacciones básicas en el CVD incluyen la pirólisis (descomposición térmica), oxidación, reducción, hidrólisis formación de nitruros y de carburos y transporte químico. Lo más interesante que en un CVD pueden reaccionar una infinidad de elementos y compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. Aunque los preferidos son los gases debido a que se miden fácilmente y se distribuyen uniformemente en el reactor. Los líquidos y sólidos son vaporizados y transportados con un gas cuyo manejo es más complicado que cuando se usa gas, necesitan una temperatura de descomposición y presión específicas. A bajas temperaturas (por debajo de 600 °C) se forman amorfos y a altas temperaturas se forman fases policristalinas [1,4]. Los principales parámetros involucrados en el proceso CVD son temperatura, presión, precursor, el flujo de gas y geometría del reactor, los cuales requieren de un control adecuado y constante monitoreo. Estos parámetros determinan la velocidad de deposición y las propiedades de la película depositada. Específicamente, existen diferentes tipos de CVD pero vamos a enfocarnos en el del proceso químico en fase gaseosa, los cuales están basados principalmente en alguno de los parámetros arriba mencionados, estos se detallan en seguida [6].

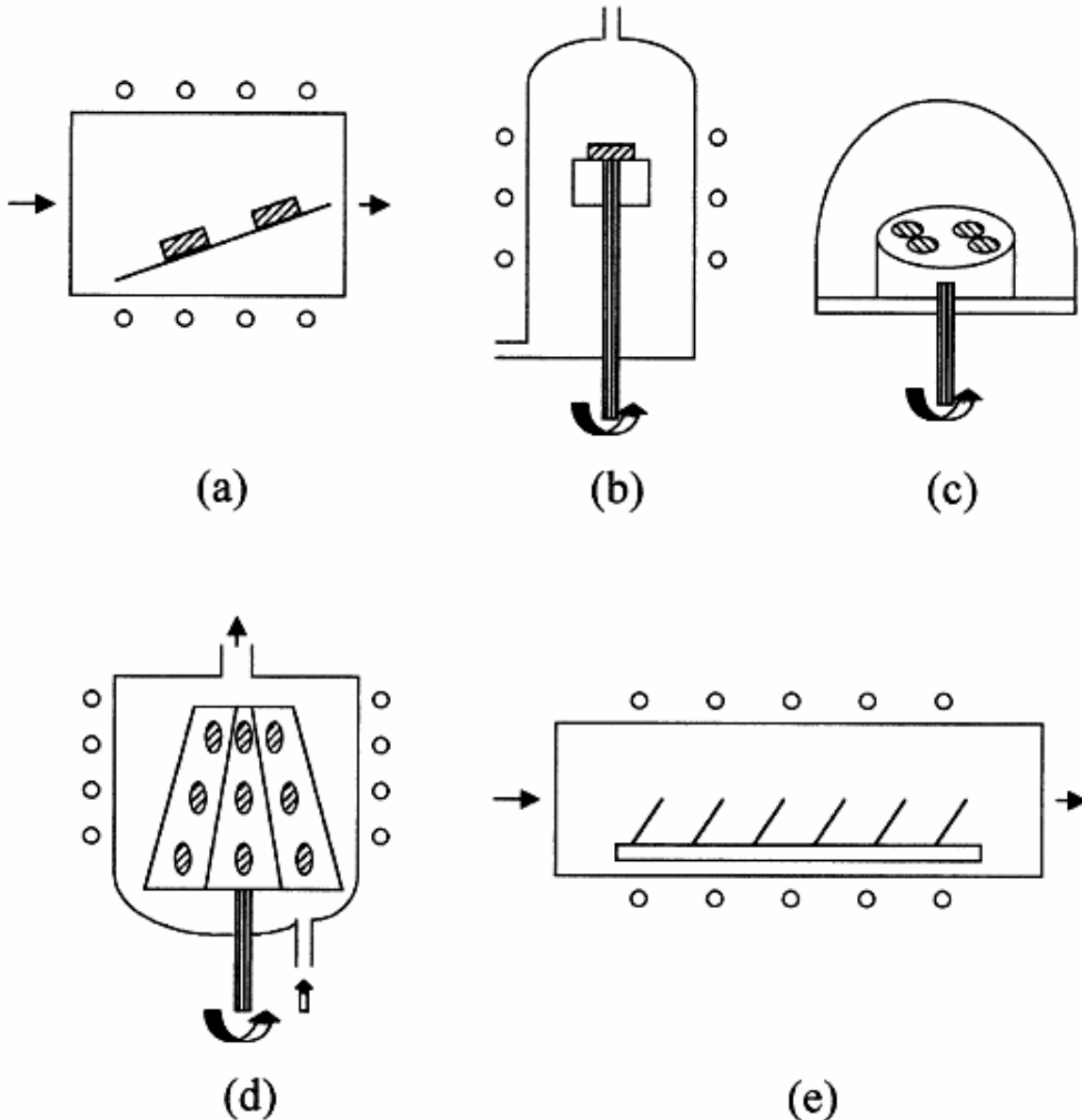


Figura 1.2. Diferentes modelos del reactor utilizado en CVD: (a) horizontal; (b) vertical; (c) semipanqueque; (d) barril; (e) múltiple [2].

1.2.1.CVD epitaxial

El crecimiento epitaxial consiste en el crecimiento del cristal orientado con la estructura del sustrato. Las temperaturas utilizadas para el crecimiento de películas de cristales individuales son altas (de 900°C a 1100°C en el caso de silicio). Esta propiedad es de fundamental importancia en la tecnología de dispositivos de estado sólido. La epitaxia en fase vapor CVD epitaxial se utiliza para el crecimiento de películas epitaxiales de semiconductores compuestos en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Las capas de espesor son

controladas con precisión y es posible agregar dopante para producir estructuras con propiedades específicas para semiconductores.

1.2.2.CVD a presión atmosférica (APCVD)

Los reactores CVD a presión atmosférica (APCVD por siglas en inglés de Atmospheric Pressure CVD) operan a bajas y altas temperatura (de 600-1300 °C) y el sistema incluye un flujo vertical rotativo en línea con la distribución del gas. A bajas temperaturas (menos de 600 °C) se producen el depósito de óxidos y recubrimientos de vidrios de silicatos binarios y ternarios para dispositivos de estado sólido.

1.2.3.CVD a baja presión (Low-pressure LPCVD)

El sistema CVD a baja presión (LPCVD por siglas en inglés Low-pressure) opera en el rango de 0.1-10 torr, a bajas, medias o altas temperaturas. Los reactores utilizados son tubulares, de campana de cristal o de espacio cerrado calentados por resistencia. La presión reducida a la que operan incrementa el recorrido libre medio de las moléculas reactivos. En el LPCVD no se requieren gases portadores, la contaminación de partículas se reduce, la uniformidad y composición de la película son mejores que en los sistemas APCVD. Por esto es muy usado en la industria de semiconductores sobre todo para la deposición de aislantes y silicio policristalino, metales refractarios y siliciuros.

1.2.4.CVD foto-mejorado (PHCVD)

El CVD foto-mejorado o PHCVD (photo-enhanced CVD) se basa en la activación de los reactivos en fase gaseosa o de vapor por medio de la radiación electromagnética. Por lo general se utiliza radiación ultravioleta de onda corta. La absorción selectiva de la energía fotónica por las moléculas de los reactivos o átomos inicia el proceso mediante la formación de especies con radicales libres reactivos que en seguida interactúan para formar el producto en la película. Usualmente se añade mercurio como un foto-sensibilizador a la mezcla de gas, el cual se activa con la radiación de una lámpara de mercurio de resonancia de alta intensidad (253.7 nm de longitud de onda). Los átomos de mercurio excitados transfieren su energía cinéticamente por la colisión con los reactivos para generar radicales libres. Las ventajas de este procedimiento de CVD versátil y muy prometedor es la baja temperatura (típicamente 150 ° C) necesaria para formar las películas tales como SiO₂ y Si₃N₄.

1.2.5.CVD inducido por láser (LCVD)

En LCVD se utiliza un rayo láser para la calefacción localizada sobre el sustrato en donde se lleva a cabo la deposición de la película mediante reacciones superficiales. Otro modo de utilizar láser (o radiación de electrones) es para activar átomos de reactivos gaseosos o moléculas por su absorción de la longitud de onda específica de la energía fotónica suministrada. Las reacciones en fase gaseosa químicos resultantes son muy específicos, dando lugar a depósitos de película de alta pureza.

1.2.6.CVD aerosol-asistido (AACVD)

El método CVD asistido por aerosol [7] implica la atomización de una solución de precursor en finas gotitas de aerosol. Los tamaños de las gotitas son del orden de tamaños hasta menores que un micrómetro que se transportan a la zona caliente en donde se lleva a cabo la reacción en donde ocurre la evaporación, descomposición, y las reacciones químicas homogéneas y/o heterogéneas que dan lugar a la síntesis de los productos. Este método es una alternativa de producir materiales a bajo costo. Otras variantes de este método son el CVD asistido por la combustión del aerosol AACVD, CVD asistido por aerosol de pulverización electrostática (ESAVD), y CVD asistido por aerosol electrostático de chorro (EAAJD). Estas variantes adicionales permiten extender la capacidad del método CVD asistido por aerosol y es ampliamente utilizado en la síntesis de diferentes películas, recubrimientos, polvos, materiales compuestos, nanotubos y nanocables, etc.

1.3. Síntesis de nanoestructuras de carbono

El CVD es un método muy adecuado para producir nanoestructuras de carbono, debido a que se producen materiales de alta pureza y producción a gran escala a muy bajo costo. Existe también la técnica de descarga eléctrica y ablación laser para producir nanoestructuras de carbono, principalmente nanotubos de pared simple y pared múltiple [5-8]. Existen otros métodos para producir nanotubos de carbono, y aquí solo describiremos generalidades de esos métodos ya que nuestro trabajo se basó principalmente en fabricar nanotubos de carbono por CVD. Por ejemplo, en la literatura encontramos el método de producción por descarga eléctrica, el cual fue el primer método utilizado para la producción de nanotubos de pared múltiple (mejor conocidos por MWNT por sus siglas en inglés) y nanotubos de una sola pared (mejor conocidos por SWCNT por sus siglas en inglés) [9-10]. Este método consiste en la vaporización del arco eléctrico generado por descarga entre dos electrodos de carbono separados por aproximadamente 1 mm, en una cámara que por lo general se llena con gas inerte (por ejemplo, helio, argón) a baja presión (entre 50 y 700 mbar, 1bar = 10^5 Pa). Una corriente continua entre 50-100 A e impulsada por aproximadamente 20 V crea una descarga de alta

temperatura entre los dos electrodos. La descarga vaporiza uno de los electrodos de carbono y forma un pequeño depósito en el electrodo contrario. La producción de nanotubos con un alto rendimiento depende de la uniformidad del arco de plasma y la temperatura del depósito formado sobre el electrodo de carbono. Para el crecimiento de SWCNT, el ánodo tiene que ser dopado con un catalizador metálico, tal como Fe, Co, Ni, Y o Mo. La desventaja es que junto con los SWCNT se generan cantidades importantes de impurezas conteniendo catalizador metálico recubierto por carbono. Mientras que los MWCNT son obtenidos a partir de grafito puro y son obtenidos con una mínima cantidad de defectos. Sin embargo el material resultante puede contener MWCNT, fulerenos, carbono amorfo y hojuelas de grafito [11]. Otro método es el de ablación láser, descrita por Tess y colaboradores [12] utiliza un láser para evaporar un blanco de grafito, que normalmente se mezcla con un polvo de metal catalizador. Los nanotubos de carbono que crecen son arrastrados por el flujo de argón (Ar) y se recogen en un colector enfriado con agua al final del aparato. Este método tiende a producir nanotubos de carbono en polvo con una alta estructura cristalina, pero contienen otros materiales de carbono, tal como carbono amorfo y partículas de carbono, al igual que la técnica de arco eléctrico.

1.4.1. Producción de Nanoestructuras de Carbono por CVD

El método de deposición química de vapor o CVD es muy adecuado para la síntesis de los nanomateriales de carbono en términos de pureza del producto y la producción a gran escala. El método es simple y económico para la síntesis a baja temperatura y presión ambiente. El CVD permite la separación de los nanotubos, nanofibras, nanolistones etc. Del resto de material carbonoso mediante la selección de la zona de reacción. La reacción en CVD se ven fuertemente afectadas por los parámetros experimentales, tales como la temperatura del reactor, presión, composición de precursor de catalizador y la concentración. Una pequeña modificación en los parámetros experimentales provoca un cambio drástico en la morfología y el rendimiento de los materiales. La experiencia general es que la baja temperaturas de CVD (600-900 °C) produce MWNT, mientras que la temperatura más alta (900-1200 °C) favorece el crecimiento de SWNT [5].

Las ventajas del CVD sobre las técnicas de arco eléctrico y ablación laser son: se obtienen mayores cantidades de material, de acuerdo a los parámetros se pueden obtener nanoestructuras de un solo tipo, además, en CVD se pueden ajustar los parámetros para obtener materiales con propiedades determinadas. El método CVD es una herramienta fundamental utilizada no solo para producir nanoestructuras de carbono en bulto a muy bajo costo ajustando sus parámetros involucrados como son la solución precursora, el gas inerte, tiempo de síntesis, temperatura, sustrato o la geometría experimental.

1.4. Modificaciones en el método de CVD

En este apartado se listan los parámetros usados en el método depósito de vapor químico (CVD), considerando que cada uno de ellos es modificable y que esto ha permitido que en las referencias haya una gran cantidad de información sobre la síntesis de diferentes tipos de nanoestructuras, específicamente para la síntesis de nanotubos de carbono.

1.4.1. La geometría experimental

La Figura 1.3 representa el arreglo esquemático tradicional utilizado en el método CVD [5]. Los componentes más usados son los siguientes: la fuente de carbono, aditivos y catalizador, el tipo de gas, las dimensiones del tubo de cuarzo, el tipo de sustrato, la posición del sustrato son modificables. La temperatura y el tiempo de síntesis se controlan en el tipo de horno utilizado. Todos los componentes del arreglo esquemático pueden ser modificados con el único fin de proponer un nuevo experimento y modular las propiedades de las nanoestructuras de carbono.

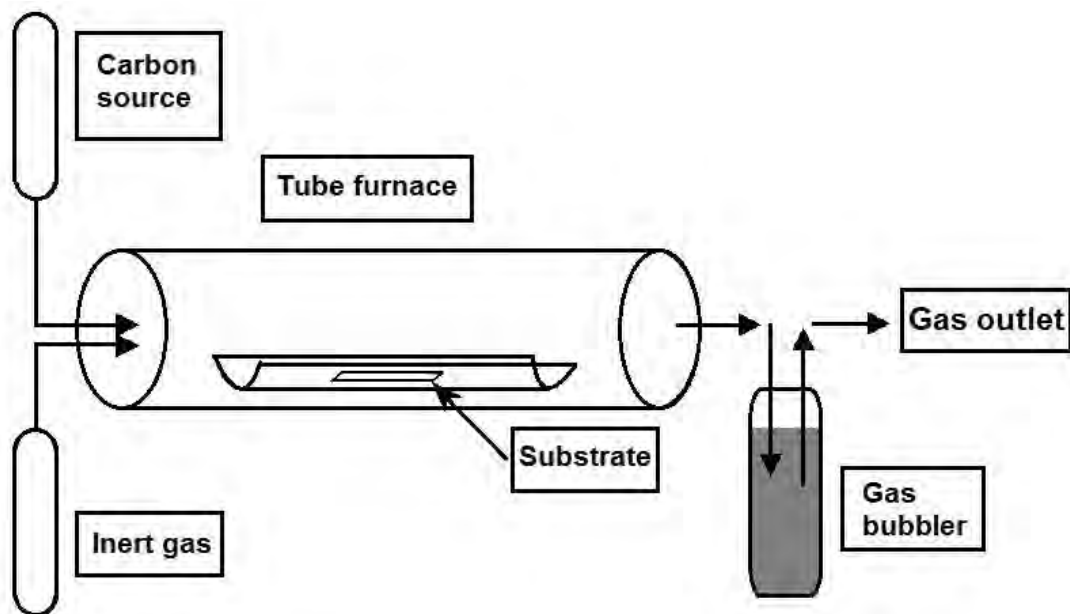


Figura 1.3. Arreglo esquemático de la configuración usada en CVD para producir CNT [5].

1.4.2. El precursor de carbono

El precursor de carbono para la producción de los nanotubos es uno de los parámetros fundamentales en el éxito de la síntesis de CNT de buena calidad, dependiendo de los usos que se les quiera dar. Los nanotubos de carbono se

pueden producir a partir de cualquier material que contenga carbono, ajustando las condiciones experimentales óptimas (temperatura, presión, catalizador, etc.) [5]. La fuente de carbono puede estar en estado sólido, líquido o gaseoso, los cuales son precursores obtenidos a partir de combustibles fósiles y productos derivados, hidrocarburos (metano, etano, etileno, acetileno, benceno, xileno, etc.), monóxido de carbono, el etanol, el alcanfor, naftaleno, aceite de trementina, el queroseno y ferroceno [13-15]. Para evitar la oxidación del carbono, la cámara se mantiene libre de oxígeno durante el proceso de producción, mediante el sellado de esta; mientras se realiza el calentamiento se mantiene el flujo para purgar el sistema desde el inicio. Específicamente en el dopaje con nitrógeno, se ha trabajado con diferentes tipos de soluciones precursoras que contienen átomos de nitrógeno, obteniendo como resultado la síntesis de CNT dopados con N. En la mayoría de los casos se trabaja en la pirólisis de diferentes fuentes de C y N. Por ejemplo, Terrones y colaboradores son pioneros en producir los nanotubos nitrogenados, en cuyos trabajos realizaron la pirólisis de triazina, melamina, y C₆₀ en atmósfera de amoníaco [16-18].

1.4.3.El catalizador

La mayoría de las técnicas de síntesis de nanotubos de carbono requieren la introducción de un catalizador en forma de partículas, de gas o como un soporte sólido. La nanopartícula metálica realiza un papel crucial en el crecimiento de los nanotubos de carbono, no sólo cataliza la disociación del hidrocarburo para formar carbono elemental, sino también afecta el crecimiento y la morfología de los CNT. Por ejemplo, determina el diámetro CNT y la orientación de las láminas de grafeno de los nanotubos de carbono [19]. Los metales más empleados en CVD son Fe, Co o Ni. La actividad catalítica de estos metales ha sido estudiada ampliamente [20]; se ha observado que con el Fe, se obtienen CNT de mejor calidad: buenos rendimientos, uniformidad en diámetros de CNT [20], y cristalinidad [21] y la velocidad de crecimiento de los CNT depende del metal en el orden Ni > Co > Fe [21]. Sin embargo se ha observado que la mayor parte de la fuente de carbono se convierte en material amorfo o en fibras al utilizar Ni y Co [22]. Bajo estas consideraciones, se han mejorado los resultados con las mezclas de estos metales, como Fe-Co [23], Ni-Fe [24], Co-Ni [23]. Existe una amplia gama de compuestos metálicos que pueden ser usados como precursores en CVD [25]. En la síntesis de CNT, además del Fe, Co y Ni se han utilizado otros catalizadores para sintetizar MWCNT y SWCNT. Para la síntesis de MWCNT se han utilizado catalizadores como W, Al, Mg, Mn, Pt, Pd, Ti, In, Na, K, Cs [25], observando cantidades mayores de CNT cuando se utiliza Fe y Pt; Mo [27], Au [28], TiC [29], y compuestos con Fe, Co o Ni [30]. Por ejemplo, el híbrido bimetálico Co-Ti previene la formación de Co-silicatos en CNT alineados e incrementa la solubilidad del carbono en el catalizador [31-32]; el V incrementa la actividad del Fe, cuando se usa Fe-V [33]. Mientras que para la síntesis de SWCNT se ha empleado una mayor gama de elementos del tipo de los metales de transición como el Pd, P [34], Ru [35], Mn [36], Cr [37] y Mo [38]; metales nobles como Cu [34,39], Ag [34],

Au [34-40]; alótropos del carbono como el diamante [41], Si, Ge [42], Sn, Pb [37]; lantánidos como el Gd, Eu [43] y otros compuestos como FeSi_2 [44], SiC [42,45], SiO_2 [46-47], Al_2O_3 , TiO_2 , Er_2O_3 [47], ZnO [48].

Los catalizadores se obtienen de diferentes formas: i) precursores organometálicos tales como ferroceno [49-51], FEPC [52-53], pentacarbonilo de hierro [54], níqueloceno y cobaltoceno [55] para nuclear el crecimiento de los nanotubos, los cuales son pirolizados directamente o mezclados en alguna otra fuente de carbono como etanol [56], tolueno [57], bencilamina o cualquier hidrocarburo [58]; de esta forma, también se pueden hacer mezclas de metales [59]; iii) a partir de biomoléculas que contienen átomos metálicos como ferritina, hematina, etc., las cuales se depositan en los sustratos y posteriormente se le crecen los CNT [60]; iv) se utilizan fibras prefabricadas que contienen compuestos con alguno de los metales como el acero [61].

Al final de la síntesis, el material resultante contiene CNT con nanopartículas encapsuladas en sus cavidades. La importancia de las nanopartículas catalíticas encapsuladas en los CNT son de gran interés por las aplicaciones que se han encontrado, pues al estar encapsuladas, toman dimensiones nanométricas que les da potencial para ser usadas, por ejemplo, en almacenamiento de datos [62-63], además, el carbono en forma grafitica, las protege de la oxidación. También se ha encontrado que pueden ser usadas para abrir el CNT que las contiene para formar nanoliones [64]. Otra aplicación es el uso de descomposición de vapores de fuentes de carbono como metano, CO_2 , acetona, etc. [65].

1.4.4.El flujo de gas

El gas usado para transportar el material de carbono es un parámetro clave que influye en el crecimiento CVD. El flujo de gas inerte suministrado a la cámara de reacción, además de purgar y arrastrar el vapor químico tiene la función de remover los hidrocarburos residuales carbono. El nitrógeno y el argón son los gases inertes más ampliamente utilizados. A veces se cambia de gas inerte con gas de hidrógeno o se mezcla con los gases antes mencionados con el objetivo de reducir el contenido de oxígeno en el medio de reacción. Hu *et al* [66] explicaron un poco el rol del H_2 , ya que sirve para afinar el contenido de N en los CNT. El proceso lo explican cómo sigue: A altas temperaturas, los radicales libres de $\text{CN}\bullet$ se producen como fragmentos activos durante la formación de los nanotubos de carbono dopados con N. Durante la reacción, el H_2 se incorpora a estos radicales, generando HCN: $\text{H}_2 + \text{CN}\bullet = \text{HCN} + \text{H}\bullet$ y es más estable y menos reactivo, el cual se difunde fuera de la zona de reacción, lo que limita la disponibilidad de N para el dopaje en los nanotubos.

1.4.5. La temperatura

La temperatura es otro de los parámetros importantes en la síntesis por CVD. El intervalo de temperatura es limitado, entre 550 °C y 1200 °C, y la temperatura de reacción puede variar de acuerdo con el precursor y con el catalizador. A baja temperatura, entre 600-900 °C se producen los MWNTs, mientras que a la temperatura más alta, entre 900-1200 °C la reacción favorece el crecimiento de SWCNT lo que indica que estos últimos tienen una mayor energía de la formación [5]. El papel fundamental de la temperatura es regular las propiedades de alineación y el diámetro de los CNT [66]; en los MWCNT, el diámetro aumenta con la temperatura y el rendimiento disminuye con la temperatura. A bajas temperaturas se forma una sola capa de carbono grafítico sobre la superficie de la nanopartícula, mientras que a altas temperaturas, los CNT crecen más rápidamente [5].

1.4.6. El sustrato

Los sustratos proporcionan una base sólida para el crecimiento de los CNT. El sustrato debe ser capaz de inhibir la movilidad de las partículas de catalizador con el fin de evitar la aglomeración. Las obleas de silicio son uno de los sustratos más populares para tomar una muestra de la zona que se desea estudiar dentro de la síntesis. Sin embargo, uno de los problemas de usar el silicio es la formación de siliciuro de hierro (FeSi_2) y silicato de hierro (Fe_2SiO_4) a altas temperaturas, que son conocidos por su actividad no catalítica para el crecimiento de nanotubos de carbono [67]. Este mismo problema afecta también al Ni y Co. Una de las formas de superar este problema es que el sustrato de silicio contenga una capa de óxido, la cual puede ser nativa o producida mediante una oxidación. La presencia de la capa de óxido en el sustrato de silicio le da alta rugosidad a la superficie y así se incrementa la adhesión de las partículas sin que reaccionen con el silicio [68-69]. Este problema también se puede evitar depositando uniformemente las nanopartículas de catalizador con el fin de tener selectividad en el crecimiento de los CNT [30]. El depósito de una capa controlada de aluminio ayuda también a controlar la interacción del catalizador con el sustrato de silicio, es por eso que la presencia de aluminio aumenta la tasa de crecimiento de los CNT [70]. Además, una pequeña capa de aluminio sobre el catalizador previene la oxidación metálica y aumenta la actividad catalítica [71]. El cuarzo es otro sustrato utilizado para sustituir al silicio. Comúnmente, en el CVD se emplea un tubo de cuarzo para la síntesis en bulto de nanotubos de carbono. Se conocen también algunos sustratos de otro tipo de materiales como el cobre, grafito, carburo de silicio, zeolita, óxido de magnesio, zafiro, mezclas de alúmina, cerámicas y tela de fibra de Al_2O_3 [8,30,72].

1.4.7.El tiempo de síntesis

El tiempo de síntesis ha sido estudiado con el fin de conocer la tasa de crecimiento y el rendimiento de los CNT. Chhowalla y colaboradores [73] demostraron que la longitud de los CNT se incrementa linealmente con el tiempo cuando usan C_2H_2 y nanopartículas de níquel depositadas en sustrato. El grupo de Cui [74] analizó la dependencia del tiempo en el crecimiento de los CNT sintetizados con C_2H_2 y nanopartículas de cobalto a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Ellos observaron que el crecimiento es muy rápido en los primeros minutos, sin embargo el crecimiento se detiene en síntesis largas, debido a que las nanopartículas catalíticas se recubren totalmente de carbono gráfico. Este comportamiento es común en el crecimiento de los CNT alineados, sin embargo este proceso es dependiente de los demás parámetros como la temperatura, precursor y el flujo de gas [74-75]. Por otra parte, Bedewy, Meshot y John Hart [76] investigaron la evolución temporal de la densidad de nanotubos de carbono (CNT/cm^2) y de la densidad de la masa (mg/cm^3). Observaron diferentes aspectos importantes: que el crecimiento de los CNT de menor diámetro se activa más lentamente, sin embargo en los CNT de mayor diámetro el crecimiento es más rápida y las nanopartículas exhiben mayor vida útil o actividad catalítica. Además en CNT de mayor diámetro, las fuerzas de atracción de van der Waals son lo suficientemente fuertes como para evitar el deslizamiento entre los CNT vecinos y hacer que estos adopten una tasa de crecimiento media colectiva, ocasionando su crecimiento vertical, alineado y perpendicular al sustrato. Sin embargo puede haber ondulación o tortuosidad en estos CNT alineados; este defecto depende del diámetro en bosques densos de los CNT [77].

1.5. Referencias

- [1]. **H. O. Pierson.** *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD): Principles, Technology, and Applications.* Second Edition. Albuquerque, New Mexico : Consultant and Sandia National Laboratories (retired), 1999.
- [2]. **K. L. Choy.** *Chemical vapour deposition of coatings*, 2003, Prog. Mater. Sci., 48(2), 57-170.
- [3]. **A. Dollet.** *Multiscale modeling of CVD film growth—a review of recent works*, 2004, Surf. Coat. Tech., 177, 245-251.
- [4]. **W. Kern, K. K. Schuergraf.** Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. [aut. libro] K. Seshan. [ed.] editor In: Schuergraf KK. *Handbook of thin film deposition processes and techniques.* Park Ridge (NJ): Noyes : s.n., 1988, 1-43.
- [5]. **C. R. Bhattacharjee, A. Nath .** *Chemical Vapour Deposition (CVD) Technique and the Synthesis of Carbon Nanomaterials (CNMs)*, 2012, J. Chem. Pharm. Res., 4(1), 706-713.
- [6]. **C. Journet, M. Picher, V. Jourdain.** *Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth*, 2012, Nanotechnology, 23(14), 142001.

- [7]. **X. Hou, K. L. Choy.** *Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition*, 2006, Chem. Vap. Deposition, 12(10), 583-596.
- [8]. **M. Kumar, Y. Ando.** *Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production*, 2010, J. Nanosc. Nanotech. , 10(6), 3739-3758.
- [9]. **S. Iijima, T. Ichihashi.** *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, 1993, Nature, 363, 603–605.
- [10]. **S. Iijima.** *Helical microtubules of graphitic carbon*, 1991, Nature, 354(6348), 56-58.
- [11]. **B. Zeng, Z. Ren.** Field emission of carbon nanotubes. *Nanoscience in biomedicine*. Tsinghua, Beijing, Berlin : Shi D, editor, 2009, 588-617.
- [12]. **A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R.E. Smalley.** *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*, 1996, Science, 273(5274), 483-487.
- [13]. **R. A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, M. Sharon.** *Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon and quartz substrate by spray pyrolysis of a natural precursor: Turpentine oil*, 2005, Chem. Phys. Lett., 414(1), 6-10.
- [14]. **M. Q. Zhao, Q. Zhang, J. Q. Huang, J. Q. Nie, F. Wei.** *Advanced materials from natural materials: Synthesis of aligned carbon nanotubes on wollastonites*, 2010, Chem. Sus. Chem., 3(4), 453-459.
- [15]. **M. S. Azmina, A. B. Suriani, M. Salina, A. A. Azira, A. R. Dalila, N. A. Asli, J. Rosly, R. Md Nor, M. Rusop.** *Variety of bio-hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon nanotubes*, 2012, Nano Hybrids, 2, 43-63.
- [16]. **M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton.** *Controlled production of aligned-nanotube bundles*, 1997, Nature, 388, 52-55.
- [17]. **M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W. K. Hsu, H. Terrones, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, C. L. Reeves, A. K. Cheetham, M. Rühle, H. W. Kroto, D. R. Walton.** *Carbon nitride nanocomposites: formation of aligned C_xN_y nanofibers*, 1999, Adv. Mater., 11(8), 655-658.
- [18]. **M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J. P. Zhang, A. K. Cheetham.** *Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures*, 1999, Appl. Phys. Lett., 75(25), 3932.
- [19]. **K. T. Constantopoulos, C. J. Shearer, A. V. Ellis, N. H. Voelcker, J. G. Shapter.** *Carbon nanotubes anchored to silicon for device fabrication*, 2010, Adv. Mater., 22(5), 557-71.
- [20]. **N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya, J.B. Nagy.** *Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes*, 2002, J. Mol. Catal. A: Chem., 181(57).
- [21]. **C.J. Lee, J. Park, J.A. Yu.** *Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition*, 2002, Chem. Phys. Lett., Vols. 360(3–4), 250–255.

- [22]. **J.W. Seo, K. Hernadi, C. Miko, L. Forro.** *Behaviour of transition metals catalysts over laser-treated vanadium support surfaces in the decomposition of acetylene*, 2004, *Appl. Catal. A*, 260(1), 87–91.
- [23]. **E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, C. N. R. Rao.** *Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions*, 1999, *Chem. Phys. Lett.*, 300(1), 236-242.
- [24]. **C. Du, N. Pan.** *CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate*, 2005, *Mat. Lett.*, 59(13), 1678–1682.
- [25]. **M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas.** *Chemical Vapor Deposition of Metals: Part 1. An Overview of CVD Processes*, 1995, *Chem. Vap. Deposition*, 1(1), 8-23.
- [26]. **S. Esconjauregui, C. M. Whelan, K. Maex.** *The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies*, 2009, *Carbon*, 47(3), 659–669.
- [27]. **Y. Jia, L. He, L. Kong, J. Liu, Z. Guo, F. Meng, T. Luo, M. Li, J. Liu.** *Synthesis of close-packed multi-walled carbon nanotube bundles using Mo as catalyst*, 2009, *Carbon*, 47(7), 1652-1658.
- [28]. **M. Yamada, M. A. Kawana, M. Miyake.** *Synthesis and diameter control of multi-walled carbon nanotubes over gold nanoparticle catalysts*, 2006, *Appl. Catal. A.*, 302(2), 201-207.
- [29]. **C. P. Deck, K. Vecchio.** *Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams*, 2006, *Carbon*, 44(2), 267-275.
- [30]. **C. Seah, S.P. Chai, A.R. Mohamed.** *Synthesis of aligned carbon nanotubes*, 2011, *Carbon*, 49(14), 4613–4635.
- [31]. **M Hiramatsu, T Deguchi, H Nagao, M Hori.** *Area-selective growth of aligned single-walled carbon nanotube films using microwave plasma-enhanced CVD*, 2007, *Diam. Relat. Mater.*, Vols. 16(4–7), 1126–1130.
- [32]. **S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano.** *Carbon nanotube growth from titanium–cobalt bimetallic particles as a catalyst*, 2005, *Chem. Phys. Lett.*, Vols. 402(1–3), 149–154.
- [33]. **I. Gunjishima, T. Inoue, S. Yamamuro, K. Sumiyama, A. Okamoto.** *Synthesis of vertically aligned, double-walled carbon nanotubes from highly active Fe–V–O nanoparticles*, 2007, *Carbon*, 45(6), 1193-1199.
- [34]. **D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi.** *Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles*, 2006, *Nano Lett.*, 6(12), 2642-2645.
- [35]. **Y. Qian, C. Wang, G. Ren, B. Huang.** *Surface growth of single-walled carbon nanotubes from ruthenium nanoparticles*, 2010, *Appl. Surf. Science*, 256(12), 4038-4041.
- [36]. **B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, Q. Liu, C. Jiang, H. M. Cheng.** *Manganese-catalyzed surface growth of single-walled carbon nanotubes with high efficiency*, 2008, *J. Phys. Chem. C*, 112(49), 19231-19235.
- [37]. **Y. Li, R. Cui, L. Ding, Y. Liu, W. Zhou, Y. Zhang, Z. Jin, F. Peng, J. Liu.** *How Catalysts Affect the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates*. 2010, *Adv. Mater.*, 22(13), 1508-1515.

- [38]. **D. Yuan, L. Ding, H. Chu, Y. Feng, T. P. McNicholas, J. Liu.** *Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts*, 2008, *Nano Lett.*, 8(8), 2576.
- [39]. **W. Zhou, Z. Han, J. Wang, Y. Zhang, Z. Jin, X. Sun, Y. Zhang, C. Yan, Y. Li.** *Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates.* *Nano Lett.*, 2006, 6(12), p. 2987.
- [40]. **S. Bhaviripudi, E. Mile, S. A. Steiner, A. T. Zare, M. S. Dresselhaus, A. M. Belcher, J. Kong,** *CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts*, 2007, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(6), 1516.
- [41]. **D. Takagi, Y. Kobayashi, Y. Homma.** *Carbon nanotube growth from diamond*, 2009, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(20), 6922-6923.
- [42]. **D. Takagi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, Y. Homma.** *Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles*, 2007, *Nano Lett.*, 7(8), 2272-2275.
- [43]. 47(13),. **M. Swierczewska, I. Rusakova, B. Sitharaman.** *Gadolinium and europium catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes*, 2009, *Carbon*, 3139-3142.
- [44]. **H. Qi, C. Qian, J. Liu.** *Synthesis of uniform double-walled carbon nanotubes using iron disilicide as catalyst*, 2007, *Nano Lett.*, 7(8), 2417-2421.
- [45]. **ac ma tiu r rner t ro os c c el ol cott
a a arner line ler nu per uc ner
mme li** *Investigating the graphitization mechanism of SiO₂ nanoparticles in chemical vapor deposition*, 2009, *Acs Nano*, 3(12), 4098-4104.
- [46]. **B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, C. Jiang, H. M. Cheng.** *Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes*, 2009, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(6), 2082-2083.
- [47]. **S. Huang, Q. Cai, J. Chen, Y. Qian, L. Zhang.** *Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates*, 2009, *J. Amer. Chem. Soc.*, 131(6), 2094-2095.
- [48]. *Zinc oxide catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes.* **F. Gao, L. Zhang, S. Huang.** 2010, *Appl. Surf. Sci.*, 256(8), 2323-2326.
- [49]. **C. N. R. Rao, R. Sen.** *Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis*, 1998, *Chem. Commun.*, 15, 1525-1526.
- [50]. **R. A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, M. Sharon.** *Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon and quartz substrate by spray pyrolysis of a natural precursor: Turpentine oil*, 2005, *Chem. Phys. Lett.*, 414(1), 6-10.
- [51]. **B. Liu, H. Jiang, A. V. Krasheninnikov, A. G. Nasibulin, W. Ren, C. Liu, E. I. Kauppinen, H. M. Cheng.** *Chirality-Dependent Reactivity of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, 2013, *Small*, 9(8), 1379–1386.
- [52]. **B. C. Liu, T. J. Lee, S. H. Lee, C. Y. Park, C. J. Lee.** *Large-scale synthesis of high-purity well-aligned carbon nanotubes using pyrolysis of iron(II) phthalocyanine and acetylene*, 2003, *Chem. Phys. Lett.*, Vols. 377(1–2), 55–9.
- [53]. **Y. Shi, Y. Ding, H. Liu, W. Jiang, B. Lu.** *Growth of patterned and aligned carbon nanotube bundles on micro-structured substrate*, 2009, *Appl. Surf. Sci.*, 255(17), 7713–7718.

- [54]. **R. Marangoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, C. Vahlas.** *Carbon nanotubes produced by substrate free metalorganic chemical vapor deposition of iron catalysts and ethylene*, 2001, *Carbon*, 39(3), 443–449.
- [55]. **C. N. R. Rao, A. Govindaraj.** *Carbon nanotubes from organometallic precursors*, 2002, *Acc. Chem. Res.*, 35(12), 998–1007.
- [56]. **G. Ortega-Cervantez, G. Rueda-Morales, J. Ortiz-López.** *Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol*, 2005, *Microelectron. J.*, 36(3), 495–498.
- [57]. **C. Singh, M. S. Shaffer, A. H. Windle.** *Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method*, 2003, *Carbon*, 41(2), 359–368.
- [58]. **B. Wang, C. P. Poa, L. Wei, L. J. Li, Y. Yang, Y. Chen.** *(n, m) Selectivity of single-walled carbon nanotubes by different carbon precursors on Co-Mo catalysts*, 2007, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(29), 9014–9019.
- [59]. **L. Delzeit, C. V. Nguyen, B. Chen, R. Stevens, A. Cassell, J. Han, M. Meyyappan.** *Multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition using multilayered metal catalysts*, 2002, *J. Phys. Chem. B*, 106(22), 5629–5635.
- [60]. **J. M. Bonard, P. Chauvin, C. Klinké.** *Monodisperse multiwall carbon nanotubes obtained with ferritin as catalyst*, 2002, *Nano Lett.*, 2(6), 665–667.
- [61]. **J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai.** *Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers*, 1998, *Nature*, 395(6705), 878–881.
- [62]. **X. X. Zhang, G. H. Wen, S. Huang, L. Dai, R. Gao, Z. L. Wang.** *Magnetic properties of Fe nanoparticles trapped at the tips of the aligned carbon nanotubes*, 2001, *J. Magn. Magn. Mater.*, 231(1), 9–12.
- [63]. **Y. Lu, Z. Zhu, Z. Liu.** *Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene*, 2005, *Carbon*, 43(2), 369–374.
- [64]. **Ílías ot ello- nde D eneses- od rí ue e ov on le D amíre - on le i u o -Sandoval, P. M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones.** *Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels*, 2009, *Nano Lett.*, 10(2), 366–372.
- [65]. **W. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. Wang, H. Yu.** *Carbon nanotubes containing iron and molybdenum particles as a catalyst for methane decomposition*, 2003, *Carbon*, 41(4), 846–848.
- [66]. **M. Hu, S. Zhou, J. Zhang, Z. Liu, C. Robinson.** *CVD growth of N-doped carbon nanotubes on silicon substrates and its mechanism*, 2005, *J. Phys. Chem. B*, 109(19), 9275–9279.
- [67]. **Y. J. Jung, K. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Y. Homma, Prabhakaran K, Y. Homma, K. Prabhakaran, T. Ogino.** *Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO₂/Si patterns*, 2003, *Nano Lett.*, 3(4), 561–564.
- [68]. **Y. Yun, V. Shanov, Y. Tu, S. Subramaniam, M. J. Schulz.** *Growth mechanism of long aligned multiwall carbon nanotube arrays by water-assisted chemical vapor deposition*, 2006, *J. Phys. Chem. B*, 110(47), 23920–23925.

- [69]. **Z. J. Zhang, B. Q. Wei, G. Ramanath, P. M. Ajayan.** *Substrate-site selective growth of aligned carbon nanotubes*, 2000, *Appl. Phys. Lett.* , 77(23), 3764–3766.
- [70]. **H. Liu, Y. Zhang, D. Arato, R. Li, P. Merel, X.Sun.** *Aligned multiwalled carbon nanotubes on different substrates by floating catalyst chemical vapor deposition: critical effects of buffer layer*, 2008, *Surf. Coat Technol.*, 202(17), 4114–4120.
- [71]. **R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, V. E. Curtis.** *Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth*, 2001, *Carbon*, 39(15), 2277–2289.
- [72]. **I. Lahiri, R. Seelaboyina, J. Y. Hwang, R. Banerjee, W. Choi.** *Enhanced field emission from multi-walled carbon nanotubes grown on pure copper substrate*, 2010, *Carbon*, 48(5), 1531-1538.
- [73]. **M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W. I. Milne.** *Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition*, 2001, *J. Appl. Phys.*, 90(10), 5308-5317.
- [74]. **H. Cui, G. Eres, J. Y. Howe, A. Purotky, M. Varela, D. B. Geohegan, D. H. Lowndes.** *Growth behavior of carbon nanotubes on multilayered metal catalyst film in chemical vapor deposition*, 2003, *Chem. Phys. Lett.*, 374(3), 222-228.
- [75]. **C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, S. Jin.** *Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition*, 2000, *Appl. Phys. Lett.*, 77(17), 2767-2769.
- [76]. **M. Bedewy, E. R Meshot, A. John Hart.** *Diameter-dependent kinetics of activation and deactivation in carbon nanotube population growth*, 2012, *Carbon*, 50(14), 5106–5116.
- [77]. **M. Bedewy, E. R. Meshot, M. J. Reinker, A. J. Hart.** *Population growth dynamics of carbon nanotubes*, 2011, *ACS nano*, 5(11), 8974-8989.

Capítulo 2

“ Fabricación de nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN_x) con múltiples defectos en su morfología”

El contenido de este capítulo versa sobre la fabricación de forma controlada de nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (conocidos como CN_x). Se revisaran diferentes tipos de morfologías, que van desde los nanotubos de carbono colapsados hasta los defectos que dan origen a estructuras ramificadas. En primer lugar, se hace una breve revisión bibliográfica sobre nanotubos de carbono defectuosos, poniendo especial atención en los que contienen dopaje con nitrógeno. En segundo lugar, describimos la metodología utilizada en la obtención de los nanotubos multicapa dopados con nitrógeno (CN_x) con múltiples defectos. La particularidad de la metodología empleada es que se propone un cambio en la configuración de la técnica de depósito de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés: Chemical Vapor Deposition). El cambio consiste en alterar el líquido del contenedor que se sirve como trampa del material residual; usualmente se emplea la acetona, pero en este trabajo se sustituyó por agua y por soluciones acuosas de NaCl en diferentes concentraciones en peso. Finalmente, se presentan los resultados cuidadosamente estudiados en su morfología y se presenta además la medición de sus propiedades físicas. Se propone también un posible mecanismo de formación de las morfologías observadas, considerando las condiciones inducidas por el cambio propuesto en el CVD.

2.1. Introducción

Existe una amplia gama de nanoestructuras de carbono con distintas morfologías que se obtienen combinando los diferentes métodos de fabricación y

por lo tanto se introducen varios tipos de defectos, a saber: topológicos, por dopaje, por hibridación sp^3 , por enlaces sueltos y/o pliegues [1- 2]. Se puede decir que los alótropos de carbono, tales como grafito, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono de una y múltiples capas, nanolistones grafiticos y carbono pirolítico o carbono amorfo; se formaron gracias a la introducción de defectos en la que podríamos decir es la unidad básica: el grafeno (ver Figura 2.1). Si se apilan dos o más nanocapas de grafeno de diferentes dimensiones se pueden construir el nanograpito, si estas capas son lo suficientemente grandes se produce el grafito [3]. En caso de que la hibridación sp^2 del grafeno cambie totalmente a la hibridación sp^3 se obtiene el diamante [4-5]. Mediante el corte de tiras delgadas de grafeno en cualquier dirección se producen nanolistones de grafeno, cuya particularidad es que los bordes contienen enlaces sueltos. El apilamiento paralelo o inclinado de capas de grafeno muy pequeñas forma los nanolistones grafiticos. Al enrollar una o muchas capas de grafeno se obtienen los nanotubos de carbono de una o más capas. Por otra parte, si en una capa de grafeno se sustituyen algunos de sus hexágonos por pentágonos podremos generar fulerenos. Y el caso extremo es la inducción de múltiples defectos dando lugar al carbono amorfo o pirolítico [6-7]. Como puede notarse, el resultado de inducir defectos en el grafeno son nanoestructuras con propiedades estructurales, químicas y físicas muy particulares. A estas arquitecturas se les puede modular sus propiedades, particularmente a los nanotubos de carbono (CNT).

Los nanotubos de carbono (CNTs) están compuestos por una hoja de grafeno enrollada [8], la cual es una estructura cristalina de anillos de carbono hexagonales con enlaces de C-C, uno de los enlaces más fuertes en la naturaleza, y de acuerdo al número de capas que contienen los CNTs se clasifican como sigue: de pared simple (SWCNTs-single walled carbon nanotubes), compuestos de una sola capa de grafeno; de pared doble (DWCNTs-double walled carbon nanotubes), lo componen dos cilindros concéntricos de grafeno; o de pared múltiple (MWCNTs-multi walled carbon nanotubes), compuestos de más de dos o más cilindros concéntricos de capas de grafeno [8-9]. Los CNT fueron observados por primera vez en TEM por el grupo de Oberlin, Endo en 1976 [10], sin embargo, la elucidación de la estructura realizada por lijima en 1991 [11], despertó un gran interés en la comunidad científica. A partir de entonces diferentes aplicaciones potenciales importantes han sido propuestas tanto en electrónica [12-13], en la industria textil [14-15], como en el campo de la medicina [16-17], gracias a sus propiedades mecánicas, físicas y químicas únicas [18]. La modificación en la hoja grafitica de los CNT consiste en la introducción de defectos, generando cambios y efectos en sus propiedades estructurales, físicas y químicas [19]. Los defectos en los nanotubos de carbono se clasifican como sigue: i) topológico, ii) dopaje, iii) hibridación sp^3 , iv) enlaces sueltos y/o vi) pliegues [1,20]. i) Los defectos topológicos se deben a la introducción de anillos diferentes a los hexagonales, como pentágonos y heptágonos; ii) en el dopaje se introduce elementos diferentes al carbono. iii) en el cambio de hibridación, los átomos de carbono en la red hexagonal cambian de sp^2 a sp^3 ; iv) los enlaces sueltos o incompletos como vacancias o dislocaciones pueden ocurrir en la red grafitica o en los bordes y v)

los pliegues tienen lugar debido a que la red gráfica se dobla por alguna razón externa [21]. Al posicionar o combinar más de uno de estos defectos se genera CNT con morfología y propiedades diferentes, que serán ejemplificados posteriormente. Estos CNT defectuosos pueden ser producidos por varios métodos, específicamente mediante el ajuste de alguno de los parámetros en CVD. La modificación controlada de la morfología en los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN_x) se realizó modificando el arreglo del CVD, considerando que su arquitectura contiene ya defectos debido a la presencia del dopaje. Se da importancia a la morfología y a las propiedades de las estructuras resultantes. Los defectos producidos en los CN_x se lograron a partir de la modificación experimental del método de depósito de vapor químico. Usualmente es la manera que se ha logrado producir nanotubos de carbono de distintas morfologías que presentan propiedades interesantes.

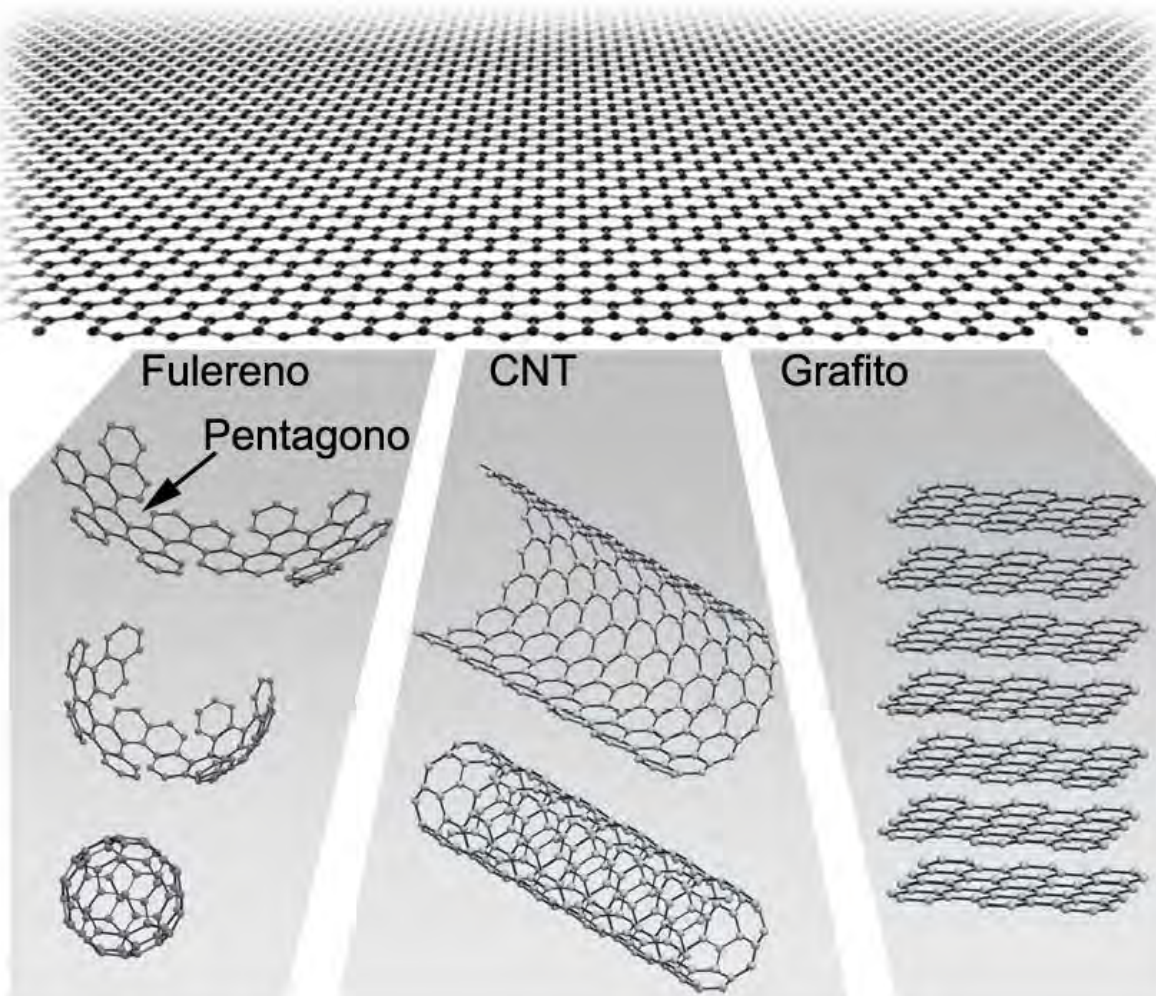


Figura 2.1. El grafeno es considerado como la madre de todas las formas de carbono en 2D. Puede ser envuelto en buckyballs (fulereno) 0D, enrollarse en nanotubos 1D o apilarse en grafito 3D [3].

2.2. Nanotubos de carbono defectuosos

En esta sección se revisa la literatura sobre nanotubos de carbono con múltiples defectos, que métodos se han usado para producirlos; y que propiedades presentan. En general, se han catalogado con nombres específicos este tipo de nanotubos de carbono. A lo largo de este capítulo se presentarán los más comunes.

2.2.1. Nanotubos de carbono con compartimentos

Una forma de modificar las propiedades físicas, químicas y morfológicas de los CNT es el dopaje o la introducción de átomos diferentes al carbono, moléculas y compuestos en diferentes maneras a pequeñas concentraciones [22]. El dopaje tiene lugar en formas diferentes clasificadas en tres categorías: i) dopaje exoedra o intercalación; ii) dopaje endoedra o encapsulación; y en el plano de la red grafitica o sustitucional (Figura 2.2). Cuando se trata de dopaje con nitrógeno puede ocurrir de diferentes maneras: i) dopaje sustitucional, en donde el átomo de N tiene coordinación tres en hibridación sp^2 dentro de la red grafitica; ii) el dopaje piridínico, en donde el N tiene coordinación 2, la cual puede ser incorporada en la red mediante la remoción de un átomo de carbono en la red grafitica (ver Figura 2.2b); el dopaje sustitucional genera CNT conductores tipo n, mientras que el dopaje piridínico produce CNT ambos tipos de conductores tipo n o p, dependiendo del nivel del dopaje, del número de átomos de N y del número de átomos de C removidos de la red grafitica. También existe el dopaje iii) pirrónico, en donde los átomos de nitrógeno generan anillos pentagonales en la red grafitica, dándole curvatura al plano hexagonal. Esta curvatura en la red grafitica es considerada como el origen de las irregularidades que dan pie a la formación de los compartimentos en los nanotubos multicapa dopados con nitrógeno (CN_x), ver el ejemplo presentado en la Figura 2.2b. En el dopaje con nitrógeno, se controlan las propiedades electrónicas de los CNT debido a que los electrones adicionales que provee el nitrógeno, proporcionan portadores de carga listos para la conducción. Además, el nitrógeno convierte a los CNT en materiales metálicos o en semiconductores con bandas de energía muy estrechas, ofreciendo así la posibilidad de una mayor conductividad eléctrica en comparación con los nanotubos de carbono puros [22]. En el experimento donde se producen los nanotubos dopados es posible que se obtengan nanotubos tanto metálicos como semiconductores. Sin embargo, el nivel de dopaje regula la geometría y tamaños de los compartimentos, dependiendo del tipo de precursor y de su concentración [23]. Los compartimentos pueden tomar una morfología bambú tipo cilíndrica, irregular o cónica [24], estos tipos de compartimentos se exhiben en la Figura 2.3.

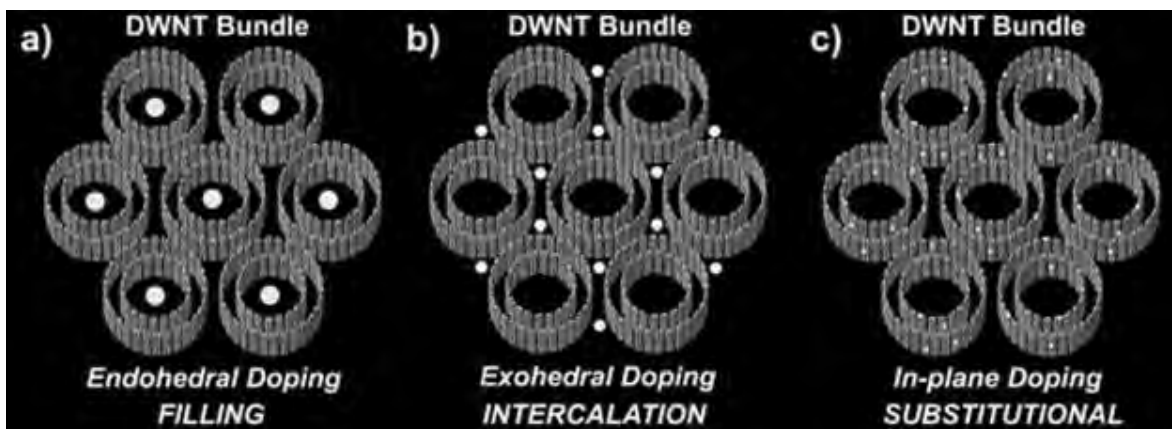


Figura 2.2. Modelos moleculares que representan esquemáticamente (a) el dopaje endoedral, (b) el dopaje exoedral y (c) el dopaje sustitucional en manojos de nanotubos de carbono de doble capa (DWCNT) [22].

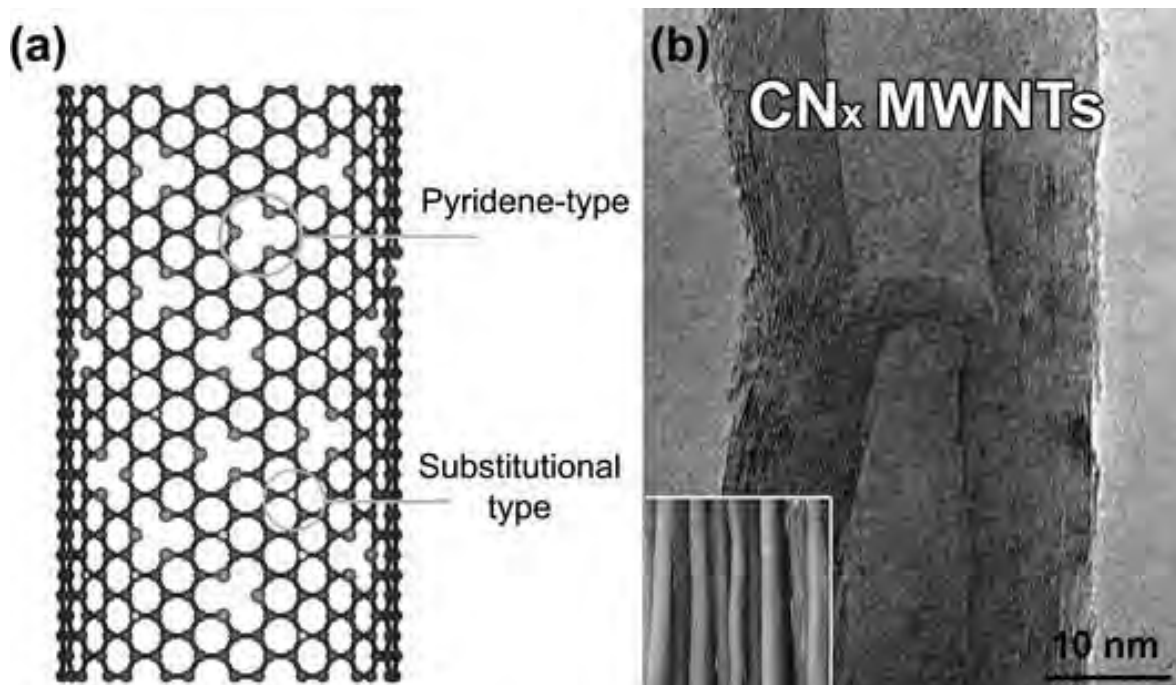


Figura 2.3. (a) Modelo molecular de los nanotubos de carbono dopados con N, exhibiendo dos tipos de arreglo: 1. Tipo piridínico en el que cada átomo de N está unido a dos átomos de carbono, responsables de la creación de cavidades y de corrugación en la estructura de nanotubos, y 2. Por sustitución de átomos de N, que están unidos a tres átomos de carbono, (b) imagen HRTEM de un MWNT N-dopado exhibir la morfología de tipo de bambú; el recuadro muestra una imagen de los árboles de bambú que exhiben una morfología similar a la de N-dopado [22].

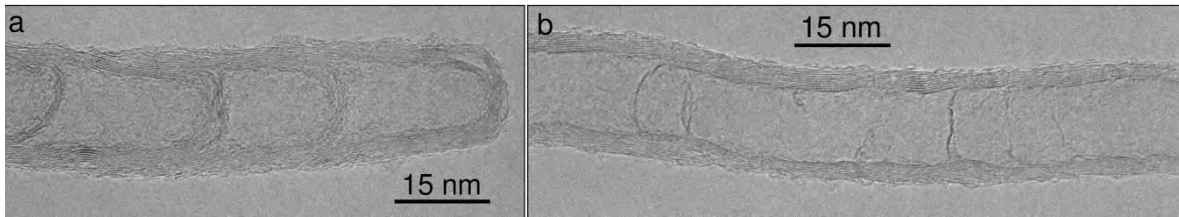


Figura 2.4. Imágenes HRTEM representativas de dos tipos de nanotubos de carbono observados en las muestras de CN_x . (a) CNT con compartimentos regulares y frecuentes. (b) CNT con compartimentos de estructura irregular, longitudes no uniformes y separadas por muy pocas capas [25].

En la Figura 2.3a se muestra un ejemplo de un CNT conformado por compartimentos regulares; los compartimentos tienen una determinada longitud, forma cilíndrica y son separados por un mismo número aproximado de capas. En cambio, el CNT mostrado en la Figura 2.4b tiene una estructura de compartimentos irregulares, ya que su separación no es uniforme, no se presenta una geometría definida en los compartimentos y las capas que los separan son muy pocas y en algunos casos no se aprecian completamente [25]. La estructura bambú cónica aparece en los huecos de los nanotubos cuando la concentración de nitrógeno se incrementa. La estructura es similar a la estructura cilíndrica, ya que al tomar la forma cónica, los compartimentos aparecen separados por un número mayor de capas y a distancias regulares. La Figura 2.5 muestra como al incrementar la concentración del precursor de nitrógeno usado (N,N0-dimethylformamide-DMF), el hueco de los CN_x va cambiando desde la estructura de los MWCNT sin dopaje (Figura 2.5a), pasando por CNT con hueco cuyos compartimentos son irregulares y puenteados (Figura 2.5b), luego el hueco toma la forma de compartimentos cilíndricos irregulares (Figura 2.5c), hasta que los compartimentos toman una forma cónica (Figura 2.5d) cuando la concentración del DMF es mayor [26].

2.2.2. Nanotubos de carbono puntiagudos

Los CNT con huecos formados por compartimentos con estructura cónica pueden presentar terminaciones puntiagudas, formadas de manera natural o que provienen del rompimiento de los CNT con esta morfología. Por ejemplo, Kiselev y colaboradores produjeron un bosque de CNT crecidos perpendicularmente sobre un sustrato cuyo hueco contiene compartimentos con geometría cónica; como puede verse en la imagen SEM de la Figura 2.6, se aprecia que los CNT contienen nanopartículas metálicas de níquel en la punta y la dirección de los conos es hacia abajo, como se muestra en las imágenes HRTEM. Estos CNT fueron sintetizados usando una mezcla de acetileno and amonio mediante CVD mejorado con plasma (PE-CVD) [27].

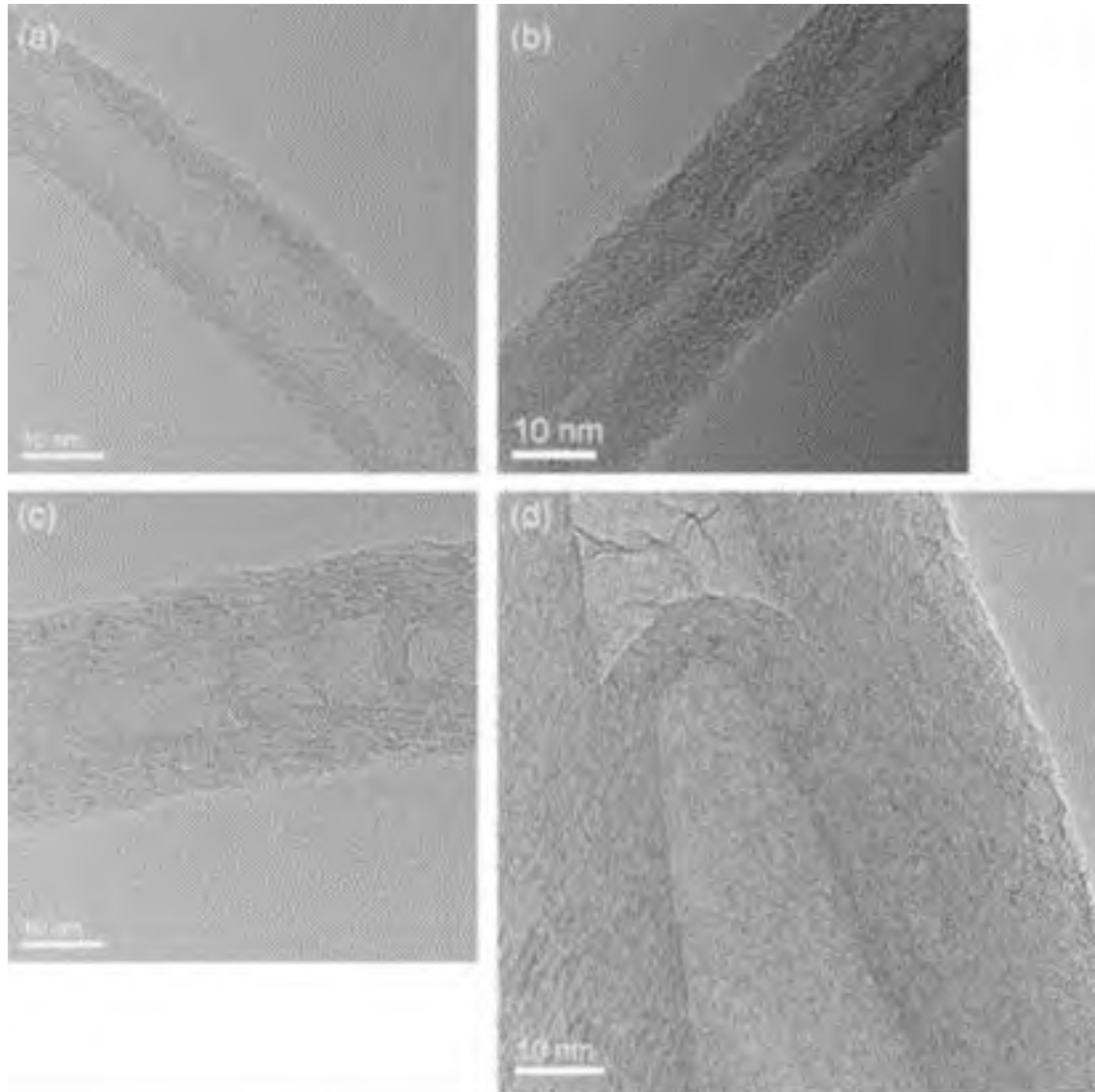


Figura 2.5. Imágenes HRTEM de CNT puros y dopados N crecidos a diferentes concentraciones de DMF : (a) D0, (b) D25, (c) D35 y (d) D45 [26].

Otros autores han observado entre sus muestras CNT puntiagudos con estructura cerrada, capas gráficas y libres de partículas catalíticas (Figura 2.7); lo cual significa que se ha favorecido el crecimiento desde la base [28-29]. Lepró-Chávez también observó CNT puntiagudos en el material resultante de la síntesis combinada de CN_x con MWCNT sin dopaje, utilizando tetracloruro de titanio como precursor catalítico en los MWCNT, como ejemplo se tiene las imágenes SEM y HRTEM de la Figura 2.8 [30]. El corte de los CN_x con estructura bambú tipo cono ha sido reportado por Jang y colaboradores [31]; el corte se hizo mediante un microscopio de fuerza atómica, dejando expuestos los compartimentos internos que tienen la punta más fina, debido a que estos CNT puntiagudos pueden tener potencial para ser usadas en emisión de campo y otras aplicaciones a nanoescala.

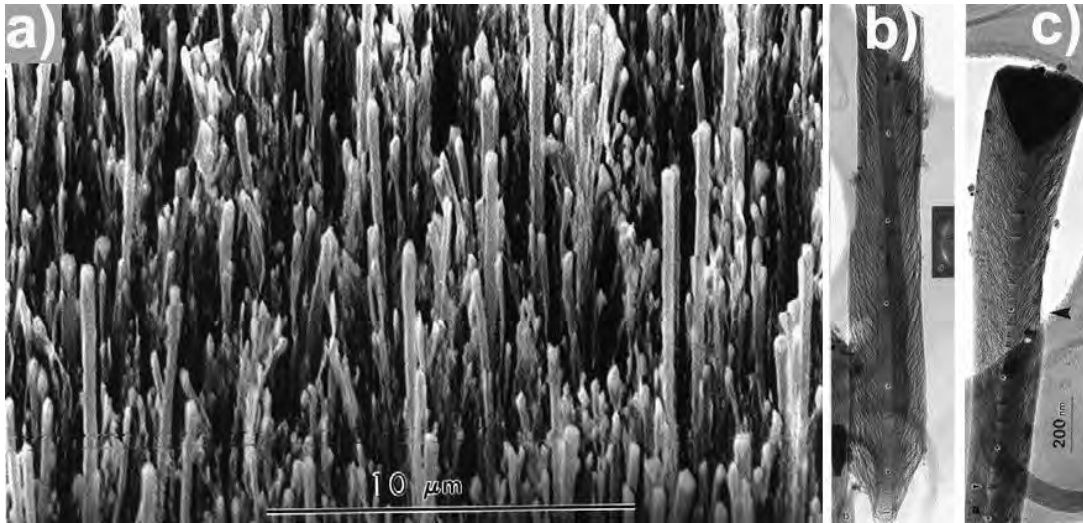


Figura 2.6. Imágenes SEM y HRTEM de CNT alineados y crecidos perpendicularmente sobre un sustrato, cuyas puntas contienen nanopartículas catalíticas. Estos CNT tienen estructura bambú tipo cono [27].

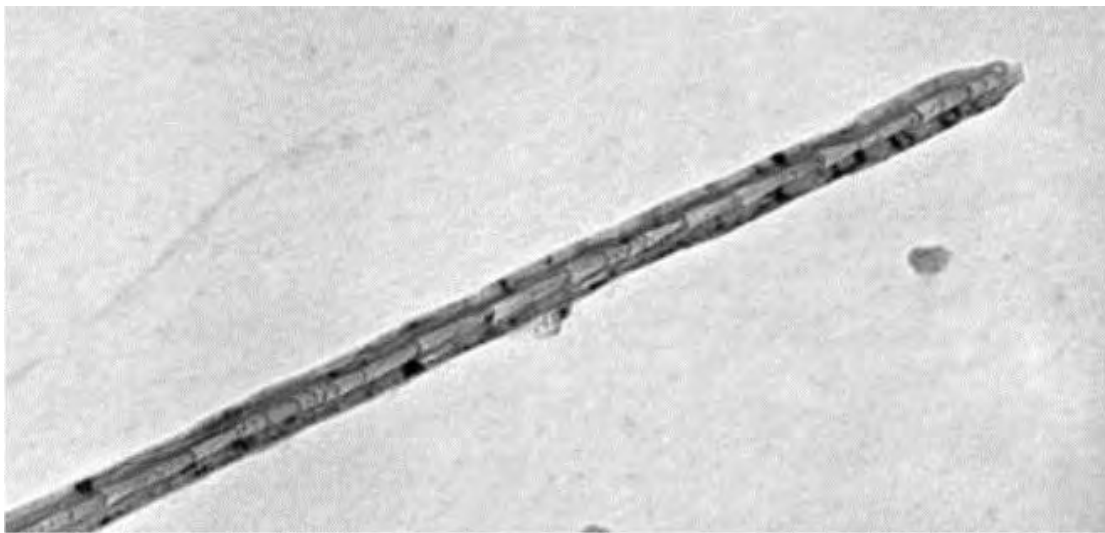


Figura 2.7. CN_x puntiagudo con estructura bambú tipo cono libre de nanopartículas metálicas catalíticas [28].

Existen otras aproximaciones de obtener los nanotubos puntiagudos, no solo tomando ventaja de la estructura cónica presente en los CN_x con hueco tipo bambú. Como ejemplo, Jin y colaboradores [32] sintetizaron estructuras puntiagudas con forma de pipeta o jeringa (ver Figura 2.9a) uniendo SWNT con MWNT mediante la CVD catalítico de dos; en el primer paso crecieron los MWCNT sobre nanopartículas metálicas de Fe-Mo, en el segundo paso crecieron los SWCNT que componen la punta. Una segunda aproximación fue realizada por Hong y colaboradores [33] mediante la extracción de los CNT internos de un MWCNT (Figura 2.9b).

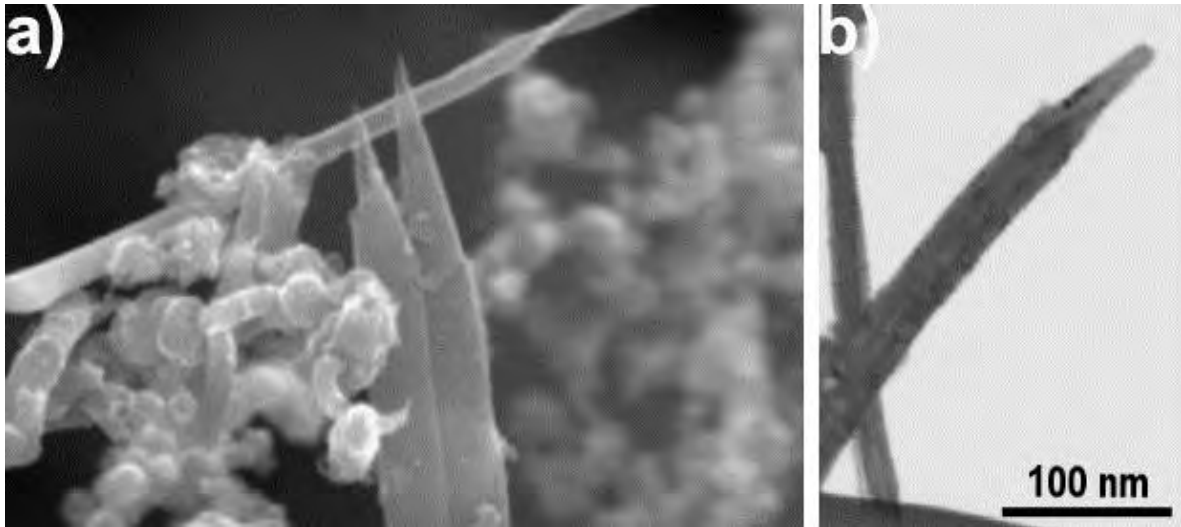


Figura 2.8. Imágenes SEM y HRTEM de los MWCNTs/ CNx puntiagudos sintetizados con precursor de Ti [30].

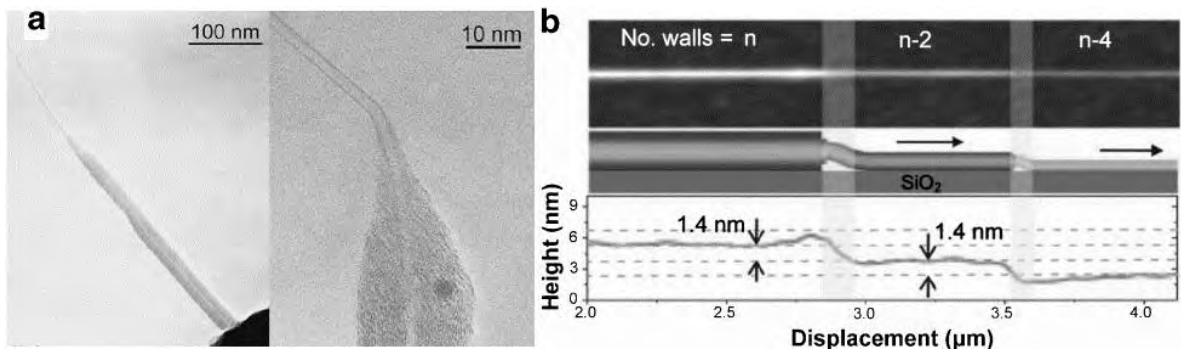


Figura 2.9. (a) Imágenes HRTEM de la unión SWNT/MWNT que muestran una configuración de puntiaguda. (b) Perfil de altura tomada en AFM mostrando la reducción en el diámetro a lo largo del CNT extraído de las capas internas de un MWCNT [33].

2.2.3. Nanotubos distorsionados

Los nanotubos distorsionados son CNT con diámetros muy pequeños y de pocas capas. La distorsión puede consistir en las siguientes deformaciones geométricas: i) la llamada estructura colapsada; ii) los pliegues; y iii) la rotación en su estructura [34-35]. La estructura colapsada de los CNT (ver Figura 2.10) fue observado y explicado teóricamente por primera vez por Chopra y colaboradores [34]. En su escrito analiza las posibilidades de ocurrencia de este defecto, encontrando que ocurre debido a la interacción de Van der Waals entre las capas de nanotubos con diámetros pequeños (entre 15-22 nm) y de pocas capas (menos de 9). Los nanotubos colapsados presentan rotación, pliegues o zonas completamente aplanadas, formando uniones del tipo tubo-listón-tubo como se muestra en la Figura 2.10. Para ejemplificar este fenómeno, incluimos una imagen HRTEM en la Figura 2.11a de un MWCNT al que se le extrajo la capa externa, en donde inmediatamente esta capa tomo una estructura aplanada formando un listón (Figura 2.11 Figura 2.b de diámetro mayor al MWCNT original) [36].

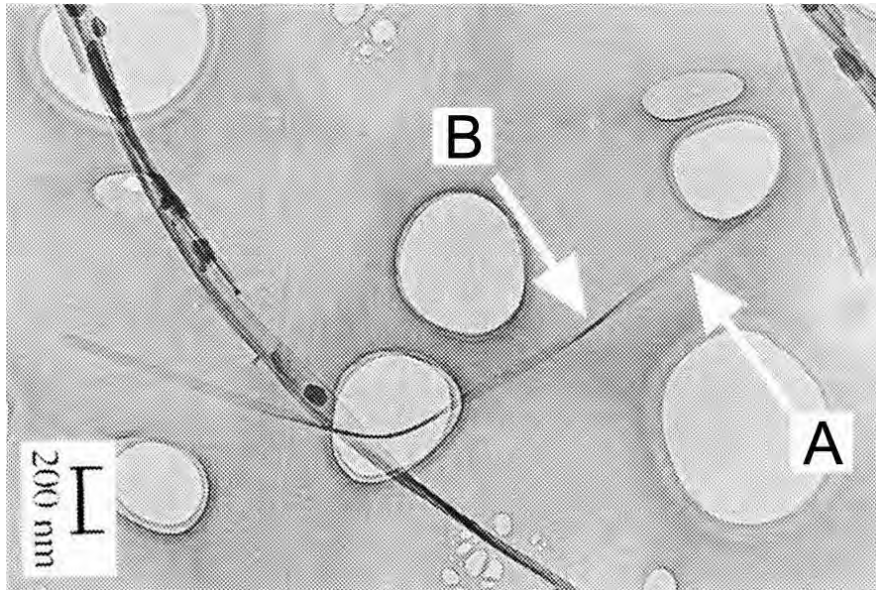


Figura 2.10. Imagen TEM de un CNT colapsado. Las flechas señalan la zona aplanada (A) y la zona rotada del tubo colapsado [34].

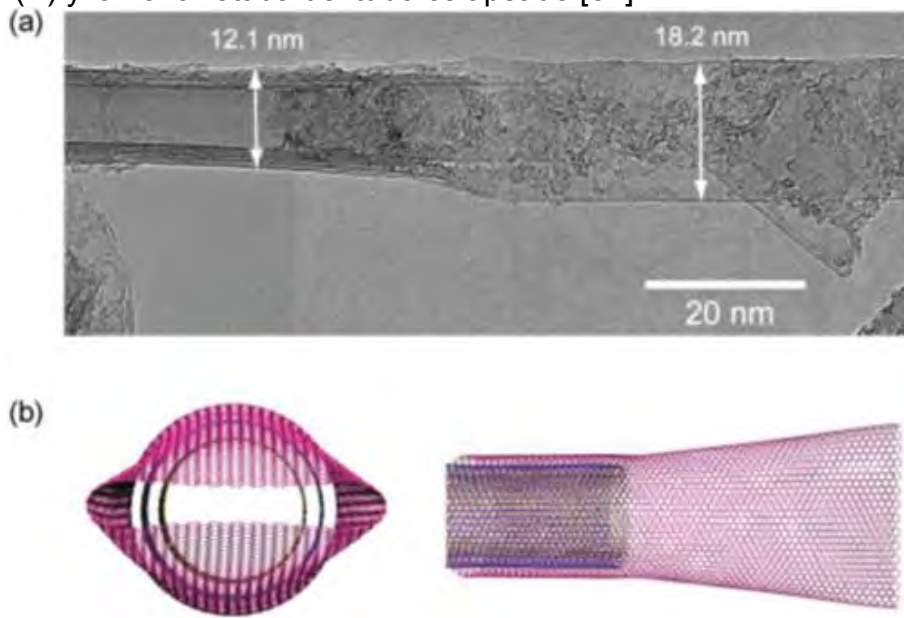


Figura 2.11. (a) Imagen de TEM que muestra el proceso de extracción de un CNT de diámetro de 12 nm en un MWCNT. El CNT extraído se aplanar espontáneamente para tener una anchura mayor que el diámetro del MWCNT original. b) se representa el proceso de extracción con el aplanamiento de la capa formando un listón en la zona aplanada [36].

2.2.4. Uniones unidimensionales

Este tipo de uniones se forman interponiendo dos CNTs de diferente tipo, parecido al ejemplo mostrado en la Figura 2.9 en donde se pegó un SWCNT en un

MWCNT. Otro ejemplo consiste en interponer uno o varios defectos topológicos como pentágonos o heptágonos en la red hexagonal de los segmentos de los CNTs con diferente quiralidad [37-38]. La presencia de anillos pentagonales o heptagonales en la red gráfica distorsiona su estructura hexagonal perfecta, dando lugar a dos tipos de curvatura positiva y negativa respectivamente. En un CNT, los anillos pentagonales y heptagonales, pueden unir dos CNT de diferente quiralidad, produciendo un CNT como el de la Figura 2.12. En este CNT con forma de codo, la presencia del par pentágono-heptágono cambia los índices en la quiralidad (n,m) de CNT y crean una curvatura positiva y negativa respectivamente, generando un tipo de doblez en el tubo. Este tipo de uniones se han observado frecuentemente en muestras de SWCNT producidas por CVD, ablación láser y arco eléctrico, también cuando se introduce azufre en la solución precursora o alterando la temperatura durante el proceso de síntesis; el azufre modifica los sitios activos de la catálisis, mientras que la temperatura afecta directamente el diámetro de los nanotubos [1].

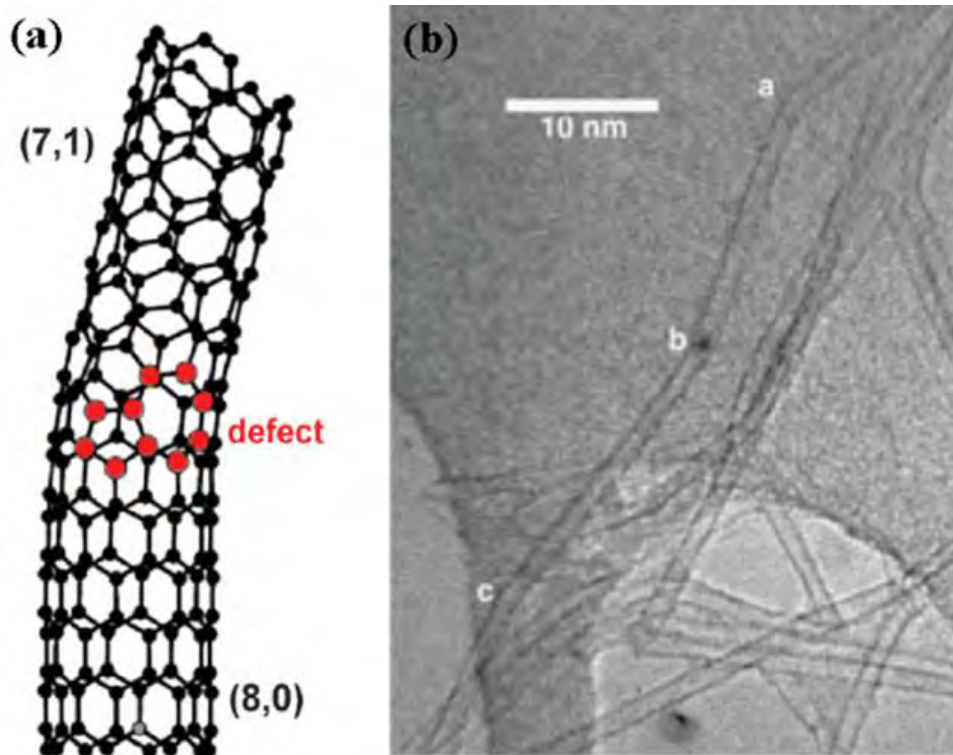


Figura 2.12. (a) En esta figura se muestra la estructura atómica de un nanotubo con índices $(8,0)/(7,1)$, tiene un defecto topológico dado por la presencia de un par pentágono-heptágono. (b) Imagen de TEM de SWCNT doblados con ángulos 18, 26 y 34 obtenidos por CVD a 600-1200 °C [1].

Ma y Wang [39] formaron uniones unidimensionales, llamadas uniones intramoleculares, de forma controlada con los CN_x y MWCNT mediante deposición química de vapor por microondas y utilizando la mezcla de gases N_2/CH_4 (para los CN_x) y H_2/CH_4 (Para los MWCNT). Durante la síntesis estas mezclas de gases fueron alternadas continuamente, es decir cuando se suspendía el paso de uno de

los gases, se dejaba pasar el flujo de gas diferente. En la Figura 2.13a se muestra el proceso de crecimiento de los diferentes tipos de CNT: i) representa el crecimiento de un MWCNT; ii) representa el crecimiento de un CN_x ; iii) representa la unión de un MWCNT en la punta y un CN_x en la base; y iv) representa la unión de un CN_x en la punta y un MWCNT en la base. Para obtener este tipo de uniones se puede alternó el paso de los gases precursores de cada tipo de CNT. La Figura 2.13b y c exhiben CNTs que resultaron de la síntesis de uniones de CN_x con MWCNT, en donde se nota que los compartimentos son de dimensiones irregulares, pero sus interfaces están definidas. Los compartimentos más largos y cilíndricos corresponden a los MWCNT, mientras que los más cortos y cónicos pertenecen a los CN_x . (ver Figura 2.13b). Algunos de los nanotubos formaron manojos coalescidos y quedaron recubiertos por material extra de carbono (Figura 2.13).

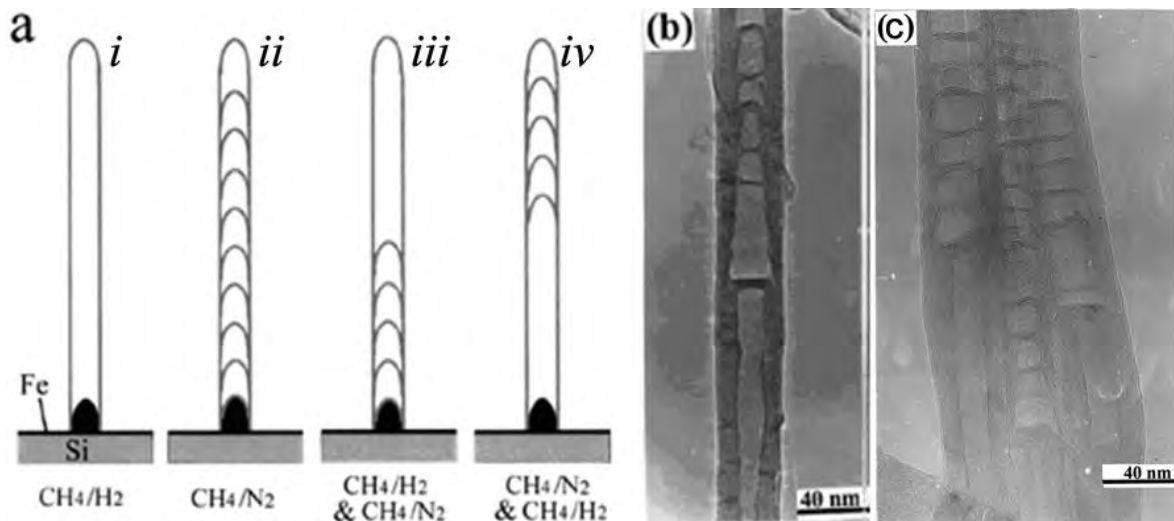


Figura 2.13. Proceso de crecimiento de los CN_x . (a) representación de la formación de las secciones que le dan la forma tipo bambú a este tipo de CNTs unidos unidimensionalmente, se obtienen diferentes configuraciones si se varía o se combina el precursor, (b) en esta imagen de TEM se muestran las capas, las secciones y las partes huecas del CN_x . (c) unión lateral de CNT formando una estructura coalescida [39].

2.2.5. Uniones multiterminales

Las uniones multiterminales son nanotubos de carbono unidos con diversas estructuras y tamaños. Teóricamente sirven para construir redes periódicas con arquitecturas de dos o tres dimensiones [37]. De acuerdo al tipo de arquitectura, existen varios tipos de uniones multiterminales como: tipo Y, tipo T, tipo X, ramificados, tipo anillo y redes tridimensionales [37]. En la Figura 2.14 se muestran los diferentes modelos de los tipos de uniones multiterminales de CNTs. La forma más simple de conectar dos nanotubos para obtener cualquiera de las uniones Y, T o X es mediante la introducción de pares pentágono-heptágono y en el resto de los sitios debe contener hojas de grafeno. Este tipo de uniones

multiterminales reciben este nombre debido a que presentan ramas o brazos que a su vez pueden formar redes unidimensionales, que actúan como nodos repitiéndose periódicamente para construir arquitecturas de mallas bidimensionales (2D) y tridimensionales (2D) [40]. Romo-Herrera *et al.* [19] mostraron teórica y experimentalmente modelos de mallas en 2D y 3D, experimentalmente fabricaron mediante CVD, CNT interconectados con diferentes nodos compuestos por uniones covalentes de nanotubos de carbono. Demostraron además que se pueden obtener uniones con diferentes tipos de ángulos, como propusieron de acuerdo a sus cálculos teóricos.

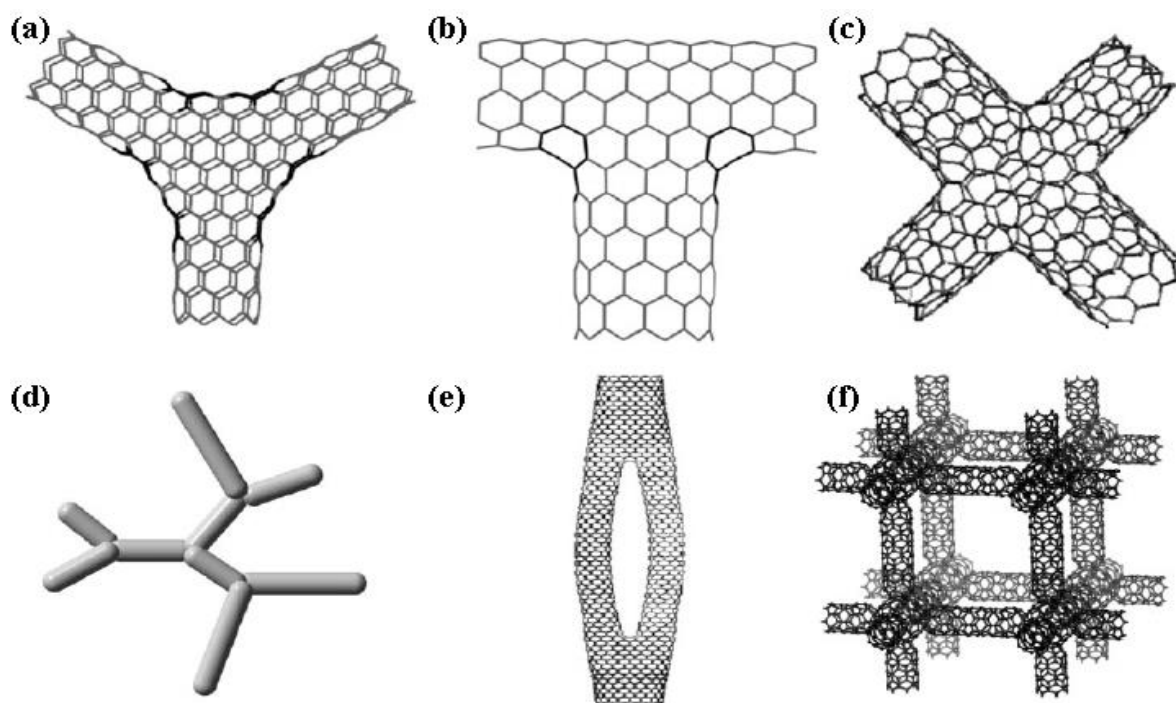


Figura 2.14. Esquema de los diferentes tipos de uniones multiterminales de los CNTs: (a) tipo Y, (b) Tipo T, (c) Tipo X, (d) ramificados, (e) tipo anillo y (f) red tridimensional [37].

Las uniones multiterminales pueden fabricarse experimentalmente, específicamente mediante CVD. Por ejemplo, en la pirólisis de ferroceno y melanina, Chai, Zhang y Wu [41] encontraron uniones multiterminales como las mostradas en la Figura 2.15. La cantidad de estas morfologías fue de un 20-30 % del producto total. Estas estructuras se forman en un segundo paso, cuando se cambia el tipo de precursor.

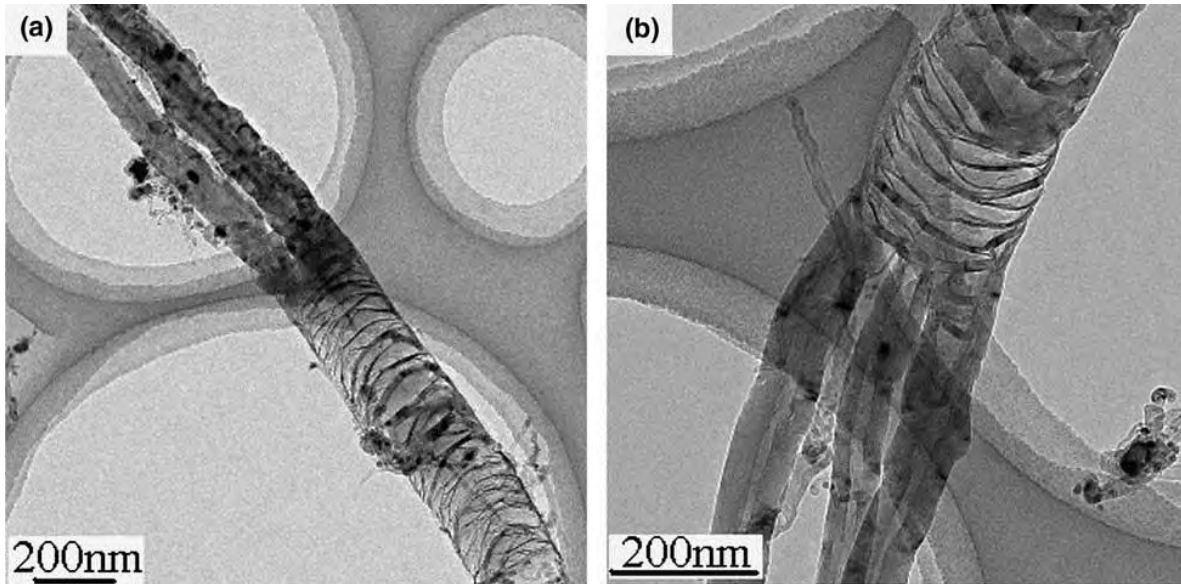


Figura 2.15. Imágenes HRTEM de una estructura individual ramificada (a) con dos terminales y (b) con cuatro terminales [41].

Uno de los aditivos más usados en la síntesis de estructuras ramificadas o multiterminales es el azufre (obtenido desde el tiofeno o del octadecanetiol), el cual promueve el crecimiento de estas estructuras en la pirolisis de precursores organometálicos combinados con una fuente de carbono adicional. La unión tipo Y mostrada en la Figura 2.17a es un ejemplo de estas estructuras obtenidas al agregar azufre como aditivo [42]. En el crecimiento, el azufre es considerado como veneno del catalizador, es decir fracciona las partículas y limita los sitios activos del catalizador. El dopaje con Ti como dopante también permite la formación de estructuras ramificadas aproximadamente en un 90% del material resultante (ver Figura 2.16b). Debido a que tiende a formar carburos, las partículas catalíticas se adhieren en las paredes para formar nuevas ramas en la estructura [42]. Otra ruta de producir estructuras ramificadas como la mostrada en la Figura 2.17a, es inducir fluctuaciones en el flujo del gas inerte o en la alimentación del material precursor en el método de CVD [43]. El flujo influye en que las partículas catalíticas se mueven aleatoriamente y coalescen con las partículas vecinas durante la fluctuación (Figura 2.17b).

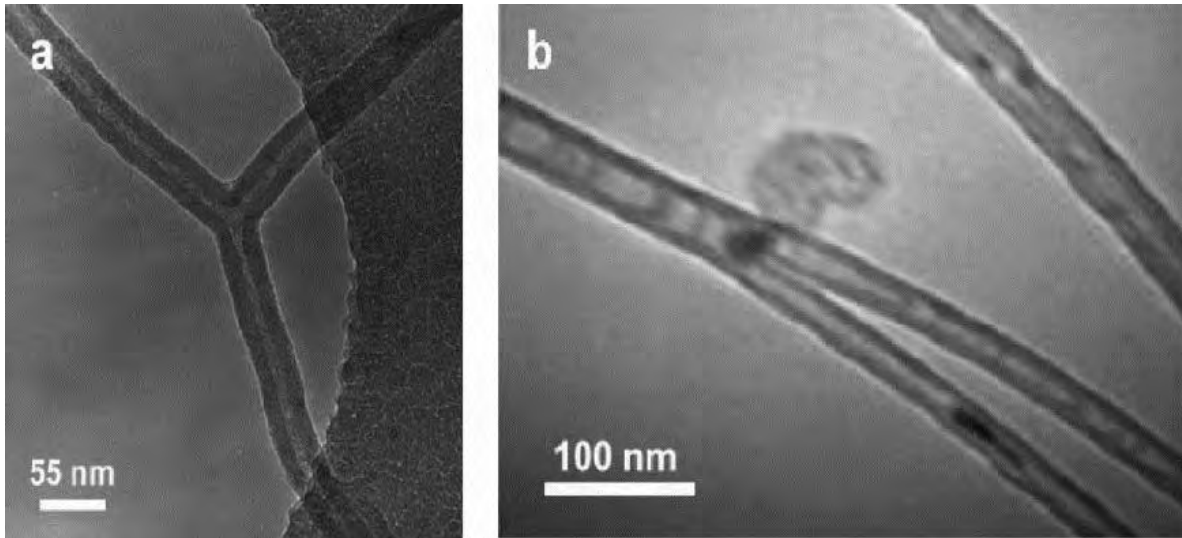


Figura 2.16. (a) Imágen HRTEM de un CNT ramificado con forma Y producido por CVD agregando azufre como elemento aditivo. (b) Imágen HRTEM de un CNT en forma de Y producido por un procedimiento de CVD utilizando Ti como dopante [42].

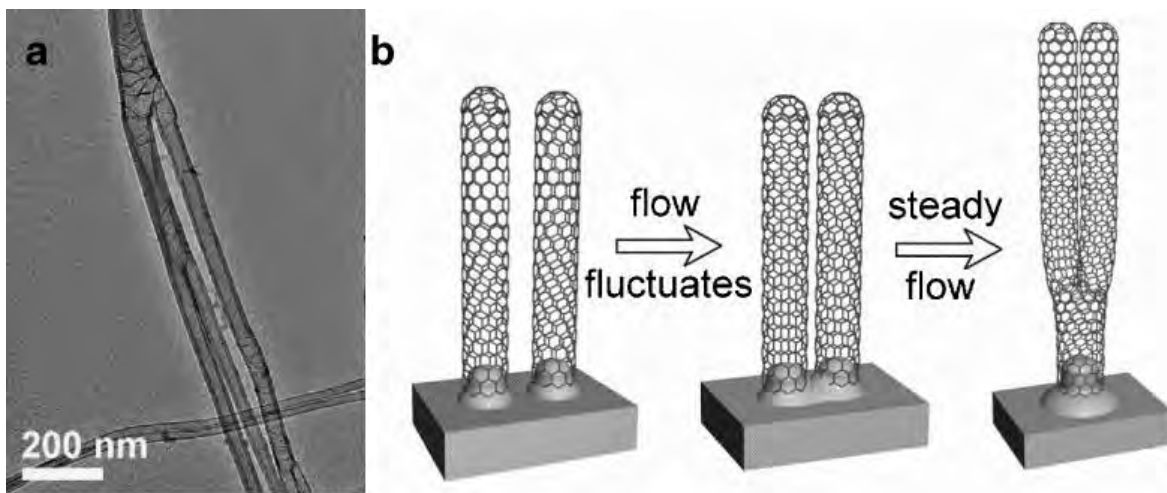


Figura 2.17. (a) Imágen HRTEM de un CNT ramificado producido mediante la fluctuación del flujo en el método CVD. (b) El mecanismo de la formación de los CNT ramificados con fluctuación del flujo en CVD [43].

2.2.6. Heterouniones

Las heterouniones se componen de CNTs y otro tipo de materiales tales como otras nanoestructuras de carbono, metales o moléculas. Estas se producen con el objetivo central de obtener propiedades específicas. De acuerdo a los modelos teóricos, que de estas estructuras, han sido estudiados este tipo de uniones presenta propiedades electrónica muy interesantes. Por ejemplo, la unión de CNTs

con fulerenos obtenida mediante la unión covalente de fulerenos y SWCNT fabricados por el método de CVD, tiene mejores propiedades de emisión de campo que otros sistemas [37,44]. Otro ejemplo de heterouniones con materiales de carbono, consiste en unir nanotubos con hojas y nanolistones de grafeno [45-46]. Recientemente las uniones híbridas entre CNT y grafeno (ver Figura 2.18) se han producido para combinar sus propiedades [47].

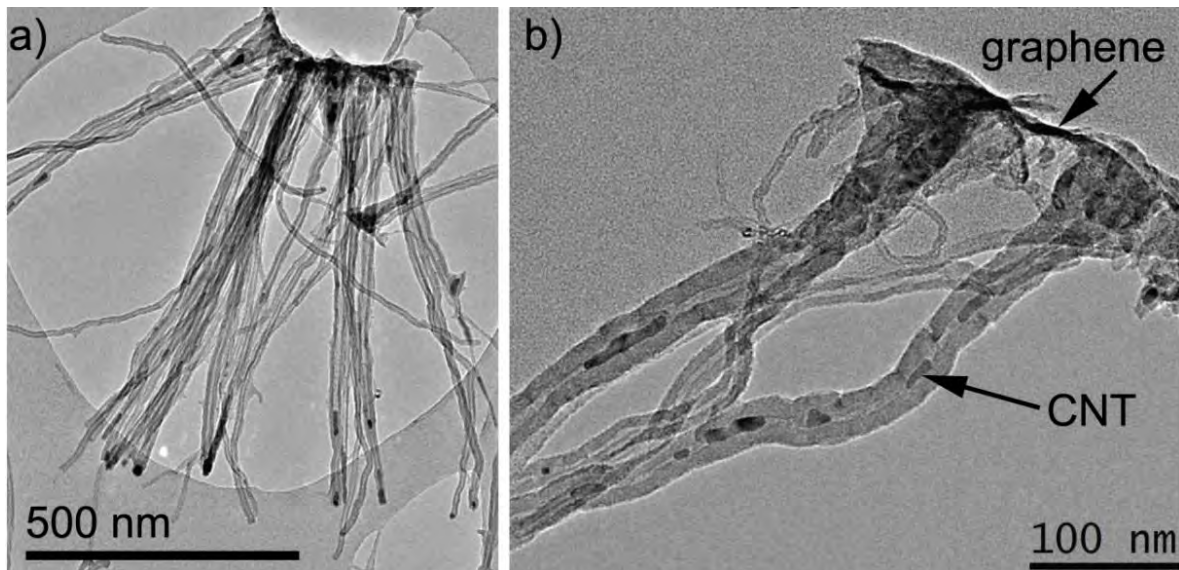


Figura 2.18. Imágenes HRTEM de una estructura híbrida formada por CNT y grafeno [47].

Las estructuras híbridas con materiales metálicos también son de gran utilidad para producir crecimientos de CNT modificados. El primer ejemplo (ver Figura 2.19a) es sobre el depósito de nanopartículas relativamente grandes de silicio adheridas a la superficie de un CNT [48]. En otros casos estas nanopartículas ancladas se obtienen en gran cantidad en los CNT alineados y crecidos sobre un sustrato usando un método de CVD asistido por aire (ver Figura 2.19b). El efecto que tiene el aire sobre la síntesis es de oxidación sobre el material catalítico que tiende a acumularse en la parte superior de los CNT, obteniendo mayor cantidad de este material en la parte media del tapete de CNT. La importancia de la presencia del oxígeno radica en que mantiene la catálisis muy activa, generando CNT muy largos (~1.5 cm), pero con material catalítico en la parte superior, confirmando que el crecimiento inicia desde la base [49].

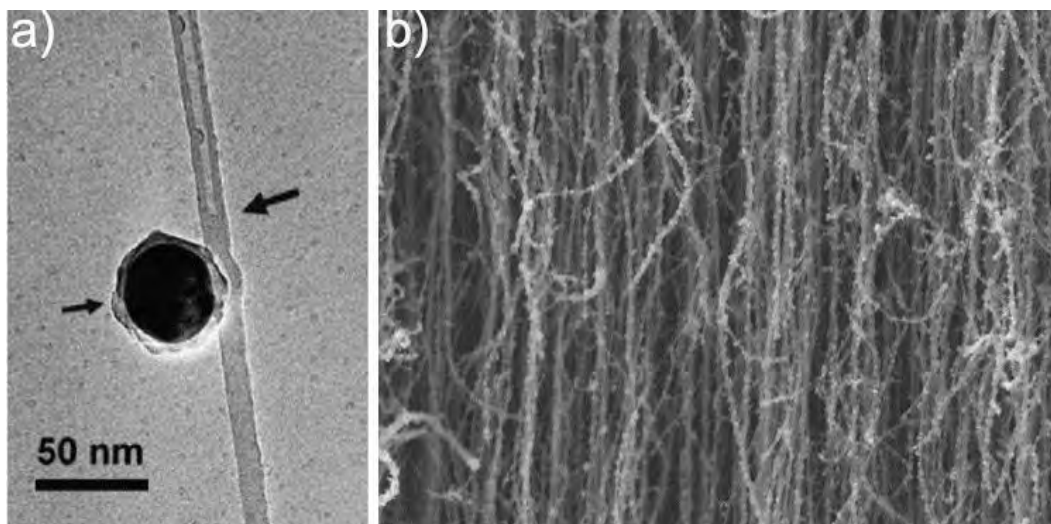


Figura 2.19. (a) Imagen HRTEM de una unión de un nanopartícula de Si pegada en la superficie de un CNT. (b) Imagen SEM tomada a la mitad de un bosque de CNT obtenidos mediante CVD asistido con aire [49].

2.2.7. Magnetismo en CNT

El magnetismo de materiales es un campo muy extenso que en particular no queremos profundizar en ello ya que el estudio del magnetismo que presentan los nanotubos de carbono es causa de las nanopartículas catalíticas. Hay estudios que han propuesto que los nanotubos de carbono presentan un tipo de magnetismo [julio], pero no es un subtema de este trabajo de tesis. En esta tesis simplemente veremos los efectos que la morfología de los nanomateriales, que intervienen en la síntesis, tienen en las propiedades magnéticas de los mismos [50]. Son conocidas las propiedades magnéticas que presentan sistemas muy pequeños y de ciertas geometrías y esto ha sido desde hace mucho tiempo atrás. Sin embargo, lo novedoso de los sistemas magnéticos nanoestructurados es que sus constituyentes aparentemente son individuales e interactúan entre ellos no de una manera usual sino de variadas maneras, lo cual enriquece las propiedades y la teoría del magnetismo. También es conocido que la combinación de materiales magnéticos de baja dimensionalidad presentan propiedades nunca antes vistas (por ejemplo, el fenómeno de magneto resistencia gigante; transporte de espín, etcétera).

Podemos decir brevemente que experimentalmente puede medirse la magnetización (M_H) de un material ferromagnético, independientemente de sus características físicas o químicas, a lo largo de la dirección del campo aplicado H . La variación de M_H con el campo depende fundamentalmente de las propiedades físicas del material en cuestión, pero las curvas generalmente presentan la apariencia mostrada en la Figura 2.20. Inicialmente se considera que el material

se encuentra en un estado desmagnetizado, indicado por cero. Cuando un campo es aplicado y se incrementa uniformemente a medida que pasa el tiempo, la magnetización M_H incrementa hasta que se alcanza el valor de saturación, este comportamiento es indicado por la curva $OABC$ de la Figura 2.20. Esta parte del gráfico de M_H contra H es conocido como la curva virgen de magnetización. La curva $CDEFGC$ se conoce como la curva de histéresis o lazo de histéresis. En el lazo de histéresis el valor de la magnetización, para $H = 0$, es llamada la magnetización residual o remanente M_r (punto D). El valor del campo para el cual $M_H = 0$ es llamada fuerza de coercividad H_c (si es fuerza o es campo?). La magnetización al punto C es el valor de saturación M_s .

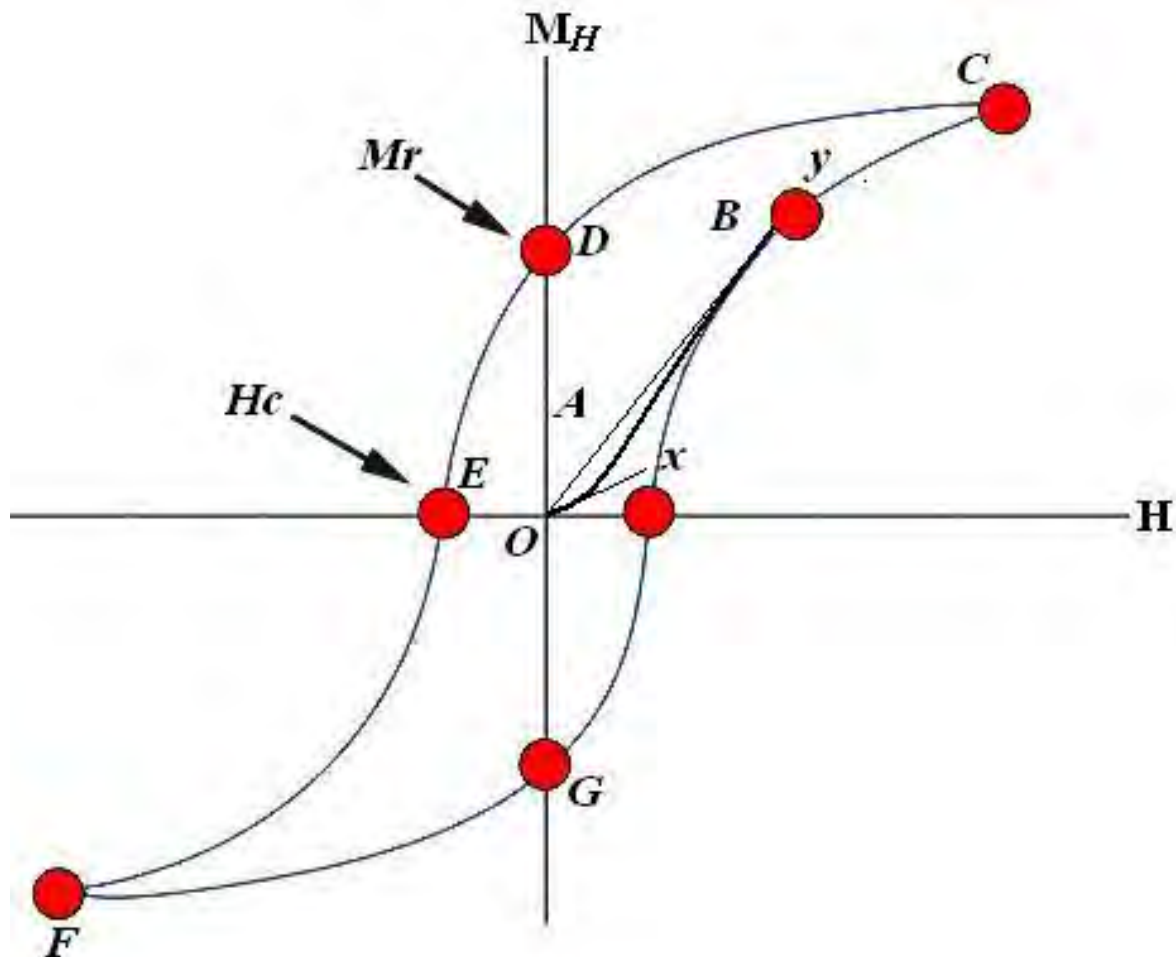


Figura 2.20. Curva de magnetización ($OABC$) y lazo de histéresis ($CDEFGC$) de un material ferromagnético típico.

2.3. Metodología Experimental

2.3.1. Arreglo experimental y modificación del CVD

En este trabajo se sintetizaron nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno (CN_x) mediante el método de deposición de vapor químico (CVD). Este proceso se realizó usando un arreglo experimental con la configuración mostrada en el esquema de la Figura 2.21. Los principales componentes son: i) horno tipo tubular marca Thermolyne F21100 *Tube Furnace*; ii) tubo de cuarzo de 2.54 cm de diámetro interno y 50 cm de longitud colocado dentro del horno; iii) material de vidrio pyrex conector (cuello de ganso) (ver la parte izquierda) al contenedor donde se coloca la solución precursoras de carbono y catalíticas; iv) vaso grueso de pyrex que contiene: un contenedor de 1 L, la cámara de pulverización y en cuya base se encuentra un piezoeléctrico que es estimulado mediante pulsos; v) generador y transductor ultrasónico; tipo pyrosol marca RBI Instrumentation, vi) tanque de gas inerte que se conecta al contenedor del generador de vapor; vii) un burbujeador en la zona derecha del tubo de cuarzo, que es la zona de salida, y que sirve como trampa del material residual; usualmente se coloca acetona a un nivel medio (200 ml) para síntesis de 30 min. Esta configuración del montaje experimental, típicamente usada en la fabricación de NTC, se modificó la parte definida en el punto vii, es decir la salida de la mezcla. En nuestra configuración se usó H_2O y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso diferentes, 1% (baja), 15.48% (medio saturado) y 26.92% (saturado) en lugar de la acetona. Además, para tener un mejor control de nuestra muestra, se colocó dentro del tubo de cuarzo, un sustrato de silicio de 1 cm x 2 cm con una capa de SiO_2 en ambos lados, justo al centro del horno. No obstante que esta diferencia parece irrelevante, produce cambios significativos en la morfología de los nanotubos con lo iremos viendo durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

2.3.2. Preparación de la solución

La solución precursora se preparó mediante la mezcla de ferroceno ($FeCp_2$ -Sigma Aldrich) y bencilamina (C_7H_9N Sigma-Aldrich). La mezcla se sometió a un baño ultrasónico durante 30 min. y se colocó en el contenedor del generador de vapor. La bencilamina es el precursor de carbono y del nitrógeno; el ferroceno contiene el catalizador que es hierro y además contiene carbono. Esta solución se preparó a 6% en peso de $FeCp_2$.

2.3.3. Parámetros y montaje experimental para la síntesis

El sustrato de silicio fue colocado dentro del tubo de cuarzo que fue fijado a la mitad del horno, luego la solución precursora se colocó en el contenedor del generador. Seguido de esto el sistema se selló completamente para evitar la entrada de oxígeno. Luego se colocó el líquido en la trampa para luego hacer pasar gas de Ar con el fin de purgar dentro del sistema durante 5 min. Luego de transcurrida la purga el flujo del gas se fijó a 0.5 L/min y se la temperatura del

horno se puso hasta los 850 °C, una vez alcanzada esta temperatura, el flujo se aumentó hasta 2.5 L/min y se encendió el generador de vapor para comenzar la síntesis durante 30 min. Al término de estos 30 min, se apagó el generador, la temperatura del horno se volvió a colocar a 0 °C y el flujo del gas a 0.5 L/min para enfriamiento. Cuando se enfrió el sistema, se retiró el tubo de cuarzo y se extrajo el sustrato que contiene CN_x para su caracterización. Se realizaron cinco experimentos siguiendo estos pasos en el CVD con cinco tipos de sustancias en la trampa: C₃H₆O (acetona) H₂O (agua) y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso diferentes, 1% (baja), 15.48% (medio saturado) y 26.92% (saturado).

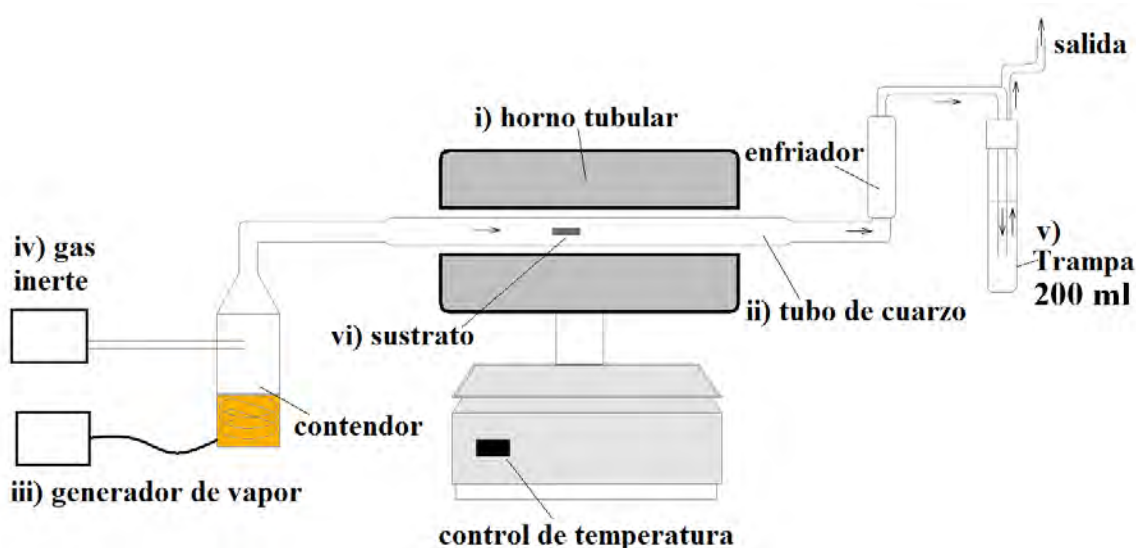


Figura 2.21. Esquema del arreglo experimental del método CVD usado en este experimento cuyos componentes son: i) horno tubular, ii) tubo de cuarzo, iii) generador ultrasónico y contenedor, iv) gas inerte, v) trampa; usualmente se coloca acetona a un nivel medio (200 ml) para síntesis de 30 min, en este experimento se H₂O y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso diferentes, 1% (baja), 15.48% (medio saturado) y 26.92% (saturado) en vez de la acetona. vi) de silicio colocado en el centro del horno.

2.3.4. Caracterización

La caracterización de las muestras se realizó en los siguientes equipos: difractómetro de rayos X marca Advance Bruker con un paso de 0.4 ° con 5 seg de exposición en cada paso, en el intervalo de 20-90°; microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI XL 30 SFEG a 15 y 30 eV; microscopio electrónico de transmisión (HRTEM) TECNAI F30 a 300 kV ambos marca Philips; un equipo de espectroscopía Raman marca Renishaw Raman con la línea de laser 514 nm; un equipo para análisis termo gravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) marca Thermo Cahn, modelo Versa Therm, las propiedades magnéticas y de transporte

se efectuaron en un equipo PPMS (por sus siglas en inglés, Physical Properties Measurement System), de la marca Quantum Design.

2.3.5. Experimentos de reflujo

Con el fin de verificar el efecto de la sustancia en la trampa sobre la morfología y propiedades físicas de los CN_x se llevaron a cabo dos experimentos adicionales: i) se realizó un experimento con la trampa de llenada con 300 ml de solución con bencilamina y ferroceno (a 2.5% en peso, se siguió el mismo proceso de CVD pero el contenedor del generador de vapor se mantuvo vacío. ii) en el siguiente experimento el contenedor del generador se mantuvo vacío y fijo, pero esta vez se colocó 320 ml de solución acuosa de NaCl a media saturación (15.48% en peso de NaCl en agua). En ambos experimentos se colocaron sustratos de silicio a la entrada, al centro y a la salida del horno dentro del tubo de cuarzo. Las muestra del experimento i) se caracterizaron en SEM y la muestra del experimento ii) se caracterizó en un espectrómetro de emisión óptica marca VARIAN para medir Na en partes por millón.

2.4. Resultados y discusión

2.4.1. Imágenes SEM y HRTEM de los CN_x sintetizados con acetona (C_3H_6O)

La Figura 2.22 muestra imágenes SEM representativas de la morfología de los CN_x s sintetizados mediante CVD, utilizando 200 ml de acetona en la trampa. En este caso, el bosque de CN_x s se ve alineado y limpio (Figura 2.22a), cuya morfología general presenta una forma tubular definida (Figura 2.22b). Los CN_x vistos a una magnificación mayor revelan que las nanopartículas metálicas catalíticas se encuentran en uno de los extremos típicamente en lo que se llama raíz o la parte que está adherida al sustrato, presentando morfología cónica (Figura 2.22b), esta morfología ya ha sido reportada para este tipo de nanopartículas en los extremos de los CN_x [51]. La parte interior de estos CN_x s están prácticamente vacíos (Figura 2.22d). Y el hueco está formado por compartimentos cuyas separaciones son en algunos casos de longitud irregular y separados por capas muy delgadas y casi indistinguibles (Figura 2.22e), en otros casos puede tener los compartimentos bien definidos, separados por varias capas de grafito y de separaciones de longitud uniforme (Figura 2.22f). La Figura 2.23 presenta la distribución de diámetros que presentan estos nanotubos sintetizados con acetona, en donde se aprecia que el diámetro mayoritario es de alrededor 60 nm.

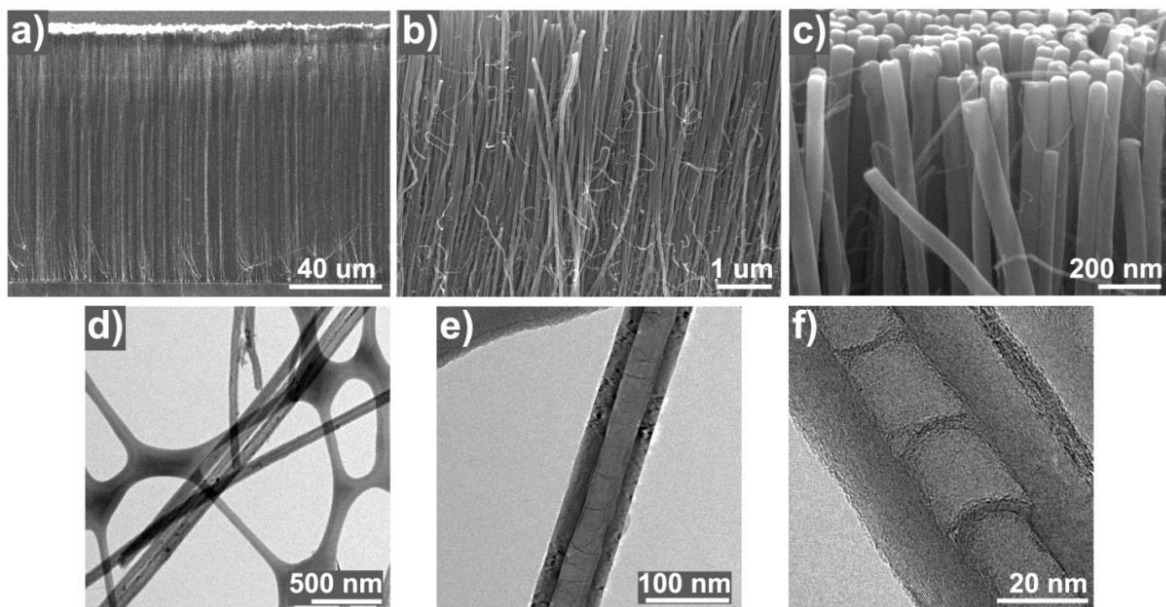


Figura 2.22. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno CN_x sintetizado por CVD utilizando una trampa con 200 ml de acetona: (a) bosque perpendicular y altamente alineado crecido sobre el sustrato de Si/SiO₂; (b) vista general de la morfología de los CN_x , (c) imagen SEM con mayor magnificación de los CN_x que contienen partículas catalíticas en sus extremos, el diámetro CN_x es ~ 70 nm. Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución que revelan la morfología del hueco de los CN_x (d) varios CN_x ; (e) morfología de un CN_x individual, en este caso los compartimientos de bambú son apenas visible; (f) morfología bambú, típica de los CN_x producidos con acetona en la trampa.

Con el fin de comparar las muestras, en la Figura 2.24 se presentan imágenes SEM de los diferentes tapetes de nanotubos CN_x crecidos en circunstancias distintas. En general, todos los tapetes muestran CNT alineados y perpendiculares al sustrato, en algunos de ellos con una capa extra de material amorfo. Sin embargo, aparentemente a esta magnificación no es posible distinguir fehacientemente si hay una característica especial del tipo crecimiento o una morfología particular dependiendo del líquido utilizando como acetona (Figura 2.24a) o utilizando NaCl + H₂O (Figura 2.24b-d). Si observamos con más detalle, vemos claramente que en el caso de la acetona en la trampa y a esa magnificación se observan CNT sin aparentes defectos morfológicos o de carbono amorfo (Figura 2.24a). Si cambiamos la acetona por agua en la trampa, la altura del tapete de los nanotubos de carbono fabricados de esta manera es mayor que la tienen para el caso de acetona (ver Figura 2.24b), esto posiblemente sucede por la presencia de oxígeno que mantiene activa la catálisis y promueve un crecimiento mayor [52-53]. Además, la morfología también cambia un poco, pues se pueden observar algunas irregularidades en diferentes sitios del tapete, como si los CNT se rompieran en diferentes sitios. En el caso de la sustancia H₂O + NaCl,

los cambios en la morfología son más dramáticos y el tamaño se reduce en el caso de 1 (baja) y 15.48 (media) % en peso de NaCl (Figura 2.24c-d) y se incrementa de nuevo en el caso de 26.92 % en peso de NaCl (Figura 2.24e). Además, en el caso de 1 % en peso de NaCl suele aparecer una capa de material posiblemente amorfo. En la Figura 2.24d-e, se aprecian también tapetes que están conformados por CNT de diferentes alturas. Este efecto es menor en el caso de 26.92 % en peso de NaCl (Figura 2.24e).

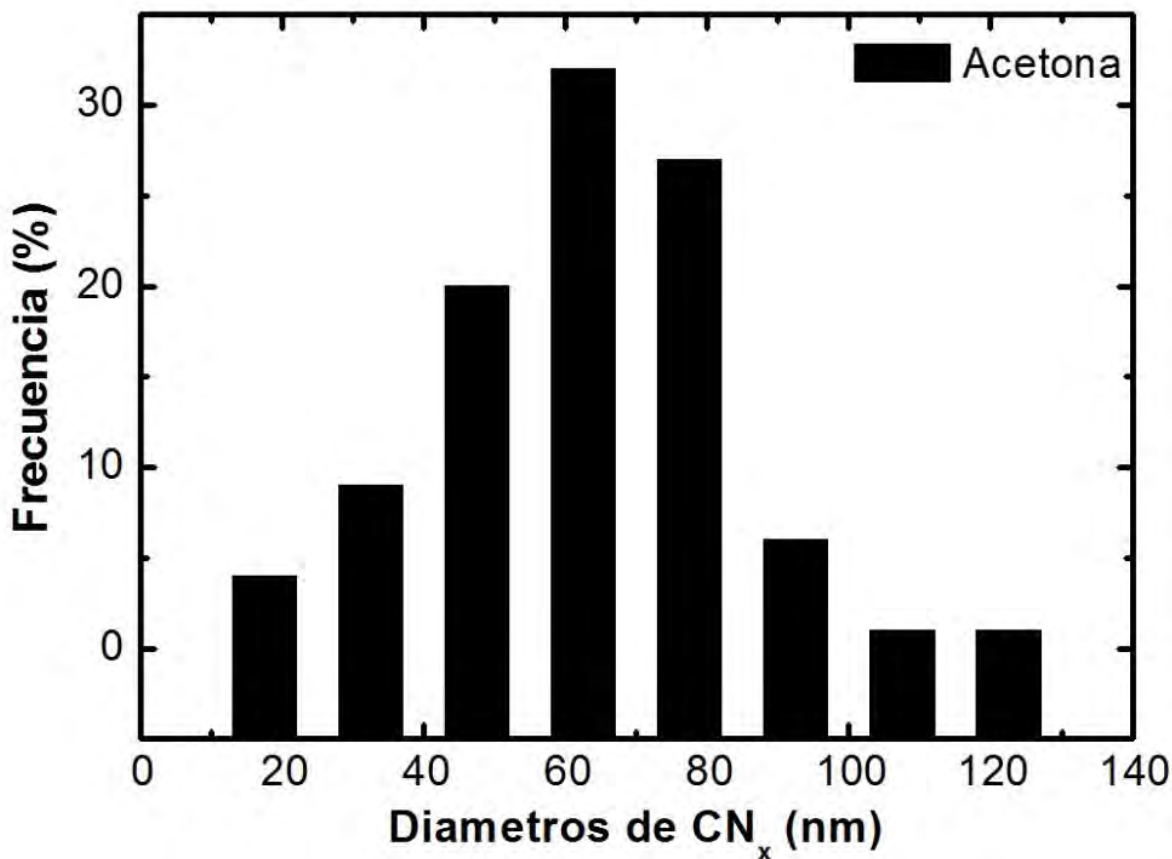


Figura 2.23. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando acetona en la trampa.

En la Figura 2.25 se presenta la comparación de la longitud de los CN_x como función de la sustancia usada en la trampa. Como puede verse, los CN_x sintetizados con agua en la trampa, los nanotubos son más largos que en los demás casos. Cuando se introduce NaCl en la trampa (1 y 15.48 % en peso) este efecto se ve afectado y aparentemente no hay mucha diferencia en la longitud de estos casos con respecto al caso de la acetona. Al incrementar el contenido de NaCl en la trampa hasta la saturación, los CN_x son más largos que los dos casos de más baja concentración de NaCl, pero no tan largos como los sintetizados con agua.

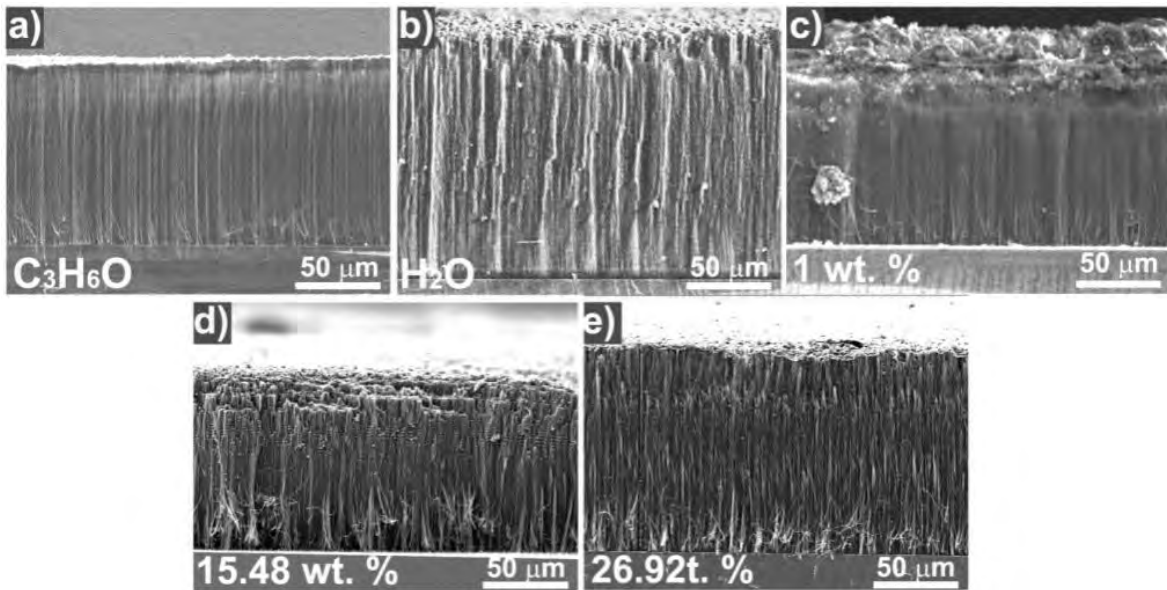


Figura 2.24. Micrografías SEM de las alfombras de CN_x crecidos en soportes de Si/SiO_2 producidos con diferentes sustancias en la trampa del CVD: (a) C_3H_6O (acetona); (b) H_2O (agua), y diferentes concentraciones en peso de Na Cl (c) 1 % (baja), (d) 15.48 % (media), (e) (alta) 26.92 %.

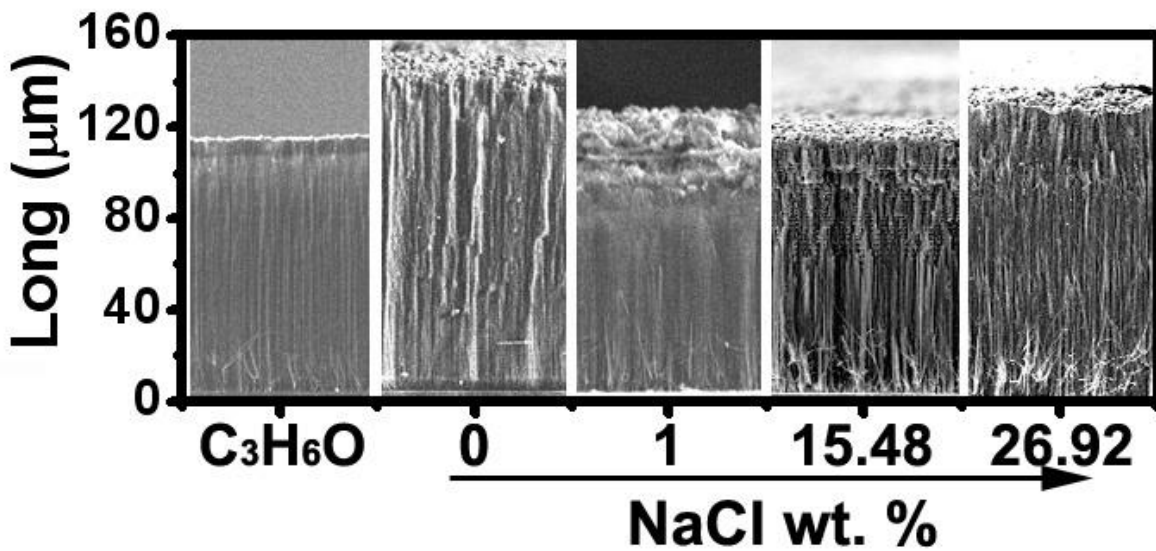


Figura 2.25. Comparación de la longitud de los tapetes de CN_x sintetizados para las diferentes sustancias en la trampa. C_3H_6O acetona y diferentes concentraciones en peso de NaCl.

2.4.2. CN_x sintetizados con H₂O

2.4.2.1. *Morfología de los CN_x*

En la Figura 2.26, se muestran imágenes SEM de la morfología de los CN_x crecidos en sustratos de Si/SiO₂ utilizando 200 ml de agua en la trampa del CVD (véase Figura 2.21). En la Figura 2.26a muestra una imagen SEM de la parte media del tapete, donde se aprecian CN_x alineados pero con nanotubos enredados de diámetros pequeños. Algunos CNTs tienen terminación en puntas tipo lápiz. La Figura 2.26b muestra una imagen SEM de los mismos nanotubos con mayor magnificación (50000x) que la anterior, centrándose en la región de las puntas afiladas. En una de las puntas se puede apreciar una capa que se desenrolló del pico (marcada con un cuadro blanco). Si se analiza con más detalle, podemos ver que esta terminación es parte de la fracción de CN_x que se alcanza a ver en la parte arriba (marcado con una flecha). En esta imagen, también es posible observar que los nanotubos delgados aparentemente salen de las paredes de los CN_x de diámetro mayor. En la Figura 2.26c se muestran conjuntos de CNT (~ 20 CNT) con terminación tipo lápiz, que muy probablemente se rompieron y fueron separados de su parte superior, muy probablemente durante el corte del sustrato. Esta situación indica que los nanotubos de carbono tienen partes muy débiles en las fronteras de las compartimentos de la estructura bambú. En la Figura 2.26d mostramos una gran cantidad de CNT de diámetro pequeño (~ 50). Además, algunos de los CN_x de mayor diámetro tienen abultamientos (véase flechas), estos abultamientos son conocidos como nanogrupos (nanolumps). La Figura 2.26e muestra mejor la morfología de las puntas de los CN_x, en donde se nota que las capas exteriores son irregulares y las terminaciones están formadas por CNT abiertos que muy probablemente los CNT se rompieron abruptamente. En la Figura 2.26f se muestra la parte inferior del tapete de CNT, en donde puede observarse que las nanopartículas catalíticas permanecen en la parte inferior. En otras palabras, en este caso en el proceso de crecimiento la nanopartícula catalizadora se queda en la base del tubo, similar al caso de la acetona. Sin embargo, en este caso las nanopartículas aparentemente no presentan forma tipo cónica.

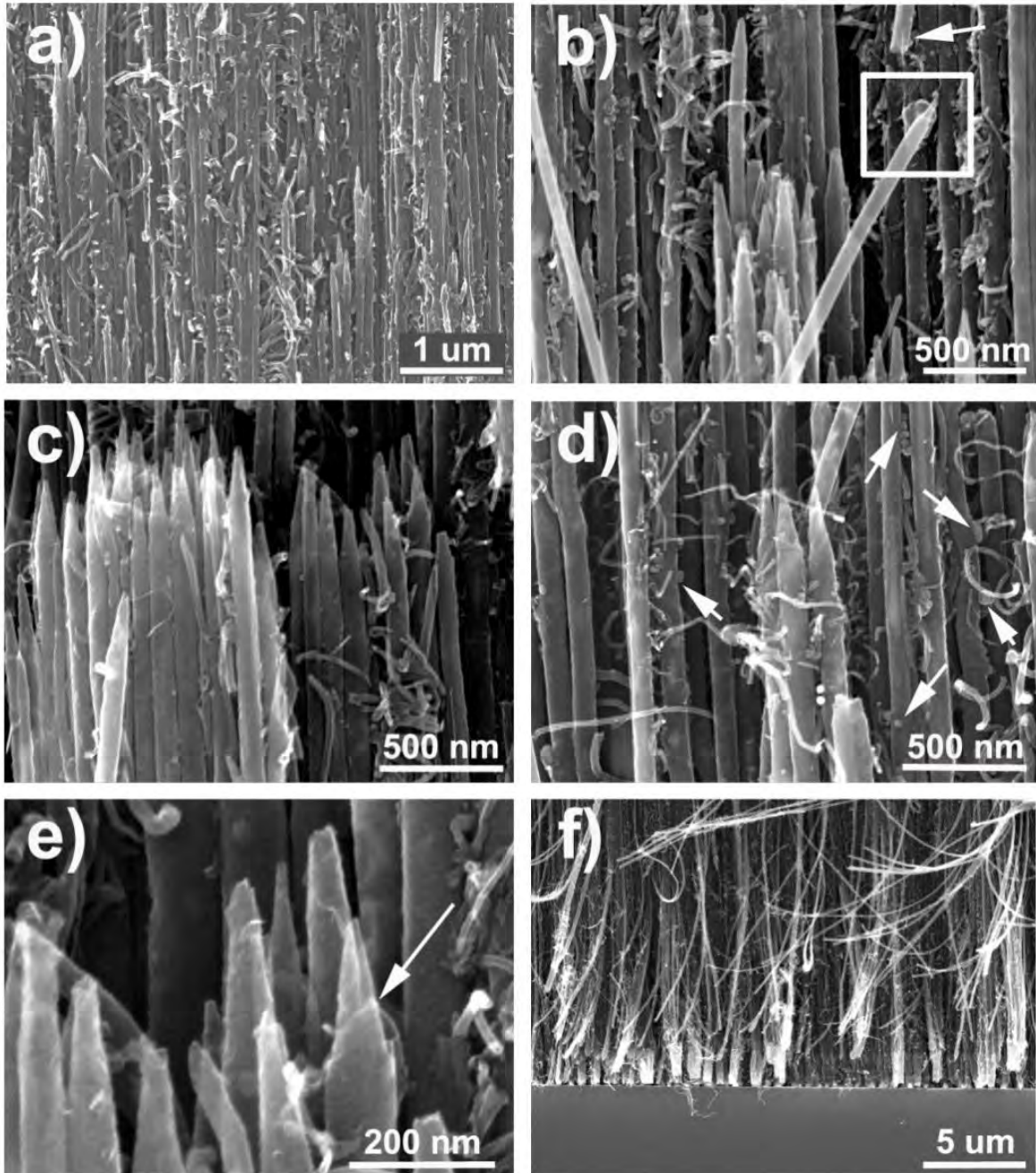
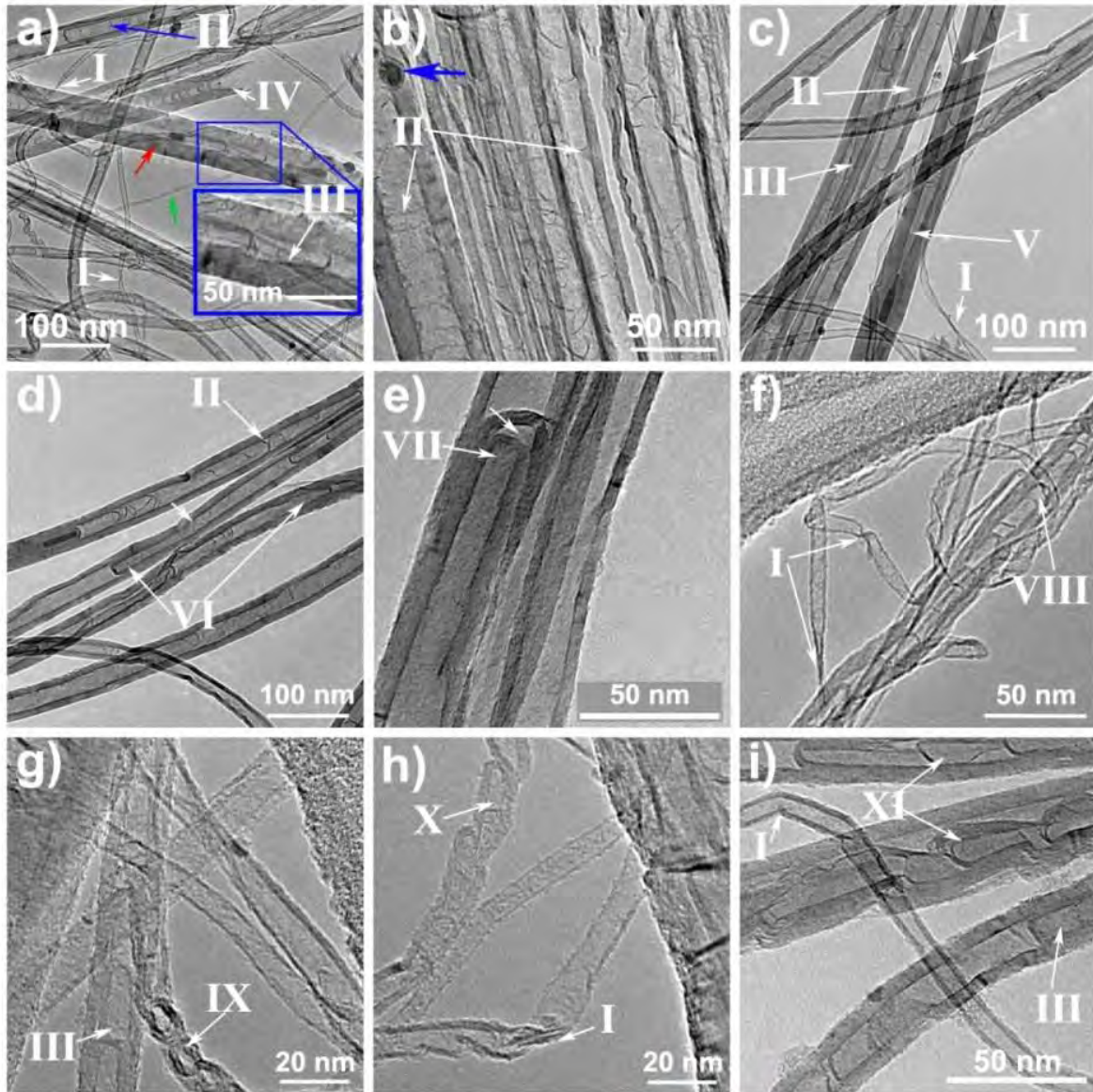


Figura 2.26. Imágenes SEM de CN_x crecidos en Si/SiO_2 sintetizados por CVD utilizando agua en la trampa. (a) Imagen SEM de la parte media que muestra una vista general de la morfología, los CN_x aparecen alineados con ramas de pequeño diámetro y un poco de CN_x con punta afilada; (b) imagen con mayor magnificación centrándose en las puntas afiladas que tienen morfología de lápiz, (c) la imagen que presenta dos manojos de múltiples CN_x afilados; (d) imagen SEM de otro punto de la muestra que presenta CN_x con algunas ramificaciones; (e) presenta una gran ampliación de las puntas de CN_x , donde es posible ver parte de la morfología de la pieza rota compuesta grafeno enrollada. (f) imagen de la parte inferior de CN_x que están cerca al sustrato de Si/SiO_2 .



Defectos en los huecos

● C ● Fe

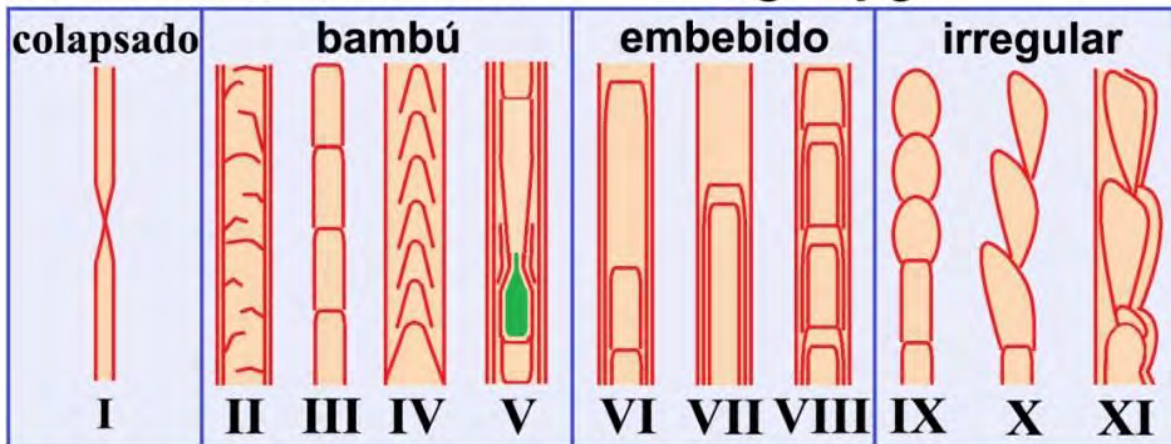


Figura 2.27. Imágenes HRTEM de los defectos en los huecos de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno crecidos verticalmente sobre sustrato de Si/SiO₂ sintetizados utilizando 200 ml de agua en la trampa. Los dibujos de la parte inferior representan a los diferentes defectos observados en la estructura de los huecos de los CN_x. Los defectos se clasificaron en tres grupos: colapsados, bambú (I, II, III, IV), embebido (VI, VII, VIII) e irregular (IX, X, XI). Estos tipos de defectos se indican en cada una de las imágenes HRTEM (a-i). Colapsados tipo I se encuentran en (a) (c) (f) (h) (i). Bambú: tipo II se indica en (a)(b)(c)(d); tipo III se marcan en (a)(c)(g)(i); tipo IV se observa solo en (a); y tipo V se señala en (c). Embebido: tipo VI se presenta en (d); tipo VII se muestra en (e); tipo VIII se exhibe en (f). Irregular: tipo IX está señalado en (g); tipo X se indica en (h) y el tipo XI se presenta en (i).

2.4.2.2. Morfología interna de los nanotubos de carbono.

La Figura 2.27 muestra imágenes de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) de la morfología de los CN_x obtenidos cuando la trampa se llena con 200 ml de agua. Estas imágenes muestran las morfologías de las partes internas de los CN_x (huecos). Como puede notarse las morfologías de estos CN_x tienen una variedad de defectos en la estructura principalmente en el hueco. La presencia de los defectos en los huecos forma diferentes tipos de compartimentos, estos han sido descritos con dibujos en la parte inferior de la Figura 2.27: por ejemplo el colapsado corresponde a (I), el tipo bambú a (II, III, IV, V), el embebido está representado por (VI, VII, VIII) y el irregular por (IX, X, XI). La Figura 2.27a muestra la variedad de nanotubos de carbono, con diferentes diámetros, producidos usando agua e la trampa. En esta imagen el nanotubo más delgado tiene ~ 5 nm de diámetro (ver la flecha verde) mientras que el más grueso tiene ~ 60 nm de diámetro (ver la flecha roja). La distribución de diámetros de nanotubos de la muestra esta graficada en la Figura 2.28, en la cual puede notarse que el máximo en la distribución fue para nanotubos de carbono con diámetros menores a los 10 nm. En los nanotubos de carbono con diámetros pequeños, se encontró el defecto tipo I, llamado deformado que es simplemente cuando el nanotubo se colapsa (véase el dibujo inferior). Las causas del colapsamiento del CNT se explicarán en detalle más adelante (los nanotubos colapsados están indicados con el número I en las imágenes HRTEM de la Figura 2.27).

Otro tipo de defecto encontrado en los huecos de los nanotubos de carbono multicapa fue la estructura tipo bambú. En el dibujo inferior se presentan las cuatro variantes de este defecto en los huecos. En el caso del tipo II, el bambú se forma con compartimentos separados por pocas capas. Además, a lo largo de los compartimentos hay capas que no están bien definidas dando la apariencia de que estas capas están incompletas o rotas (se puede ver claramente en la Figura 2.27b). El bambú tipo III ocurre en nanotubos de carbono multicapa con compartimentos mejor definidas y separadas a una distancia uniforme. En este

caso, las capas que separan los compartimentos se pueden notar mejor y son rectangulares (ver la inserción en la Figura 2.27a). Para el bambú tipo IV, la estructura de los compartimentos tiene forma de "campana", con límites bien definidos y distribución regular (ver IV en Figura 2.27a). En general estas morfologías tipo bambu II, III y IV están distribuidas en toda la muestra y es posible que aparezcan en las demás imágenes HRTEM de la Figura 2.27. Por ejemplo, en la Figura 2.27b, se muestra un manojito de nanotubos de carbono multicapa con huecos de estructura de bambú tipo II. Aquí, el CNT más grueso tiene un diámetro de ~ 50 nm. En uno de ellos, se puede observar una partícula de diámetro ~ 60 nm pegada en la superficie (señalado con la flecha azul). La Figura 2.27c muestra otra variante de la estructura bambú identificada con número V. Este tipo de estructura bambú es similar a la morfología de CNT con hueco tipo III, sin embargo contiene compartimentos de dimensiones irregulares y encapsula una nanopartícula metálica en uno de ellos. Esta muestra, también contiene compartimientos tipo II, como el que se ve inmediatamente al que contiene la nanopartícula (estructura cónica aguda). En la muestra se encontraron también nanotubos de carbono multicapa con estructuras tipo bambú un poco diferentes a las mencionadas. Por ejemplo, Figura 2.27d presenta CNT con un hueco tipo VI, llamado "embebido". Se le llamó embebido porque presenta compartimentos más grandes que del tipo II. Este tipo de compartimiento es como un tubo de pared múltiple incrustado en otro MWCNT; i. e. un MWCNT creció dentro de otro MWCNT. Otro caso se muestra en la Figura 2.27e, con hueco "embebido" tipo VII, el cual ocurre cuando hay tres tubos incrustados formando dos compartimentos: el más grande de los compartimentos es formado por el MWCNT interior seguido por uno más pequeño en el interior del tubo principal. La Figura 2.27f muestra un CNT con hueco tipo VIII cuya estructura es formada por una serie periódica de compartimentos con defectos similares a los embebidos (tipo VII, mencionados previamente); el compartimiento largo es seguido de un compartimiento más pequeño.

El último grupo de defectos en los huecos de los CNT se nombraron como "irregulares". El primer ejemplo, es el hueco tipo IX, mostrado en la Figura 2.27g. Este tipo de nanotubo de carbono presenta una estructura combinada compuesta por compartimentos tipo bambú y por compartimentos unidos en forma de cadena. El siguiente ejemplo de nanotubos con huecos irregulares, tipo X, se presenta en la Figura 2.27h. En este nanotubo los compartimentos no están pegados linealmente. En este caso la estructura de bambú creció a un lado del compartimiento anterior, produciendo esta morfología anómala. El último ejemplo de nanotubos con huecos irregulares corresponde al tipo XI, descrito en la Figura 2.27i. La morfología de este tipo de hueco es compleja, ya que está formado por dos partes: 1) Un nanotubo interno que tiene compartimentos totalmente irregulares y desalineados, similar a lo que sucede en el nanotubo con hueco tipo X; 2) El CNT tiene un depósito adicional de capas gráficas que siguen la forma de la estructura interna en la parte inferior y en la parte superior las capas gráficas adicionales se ven depositadas uniformemente, sin seguir la forma de la parte interior. Es claro que todos estos nanotubos de carbono se formaron en el proceso de síntesis por algún efecto combinado promovido por el cambio de

líquido en la trampa en el montaje experimental CVD. Uno de los principales procesos que consideramos que está sucediendo es el refluo proveniente de la trampa que interviene en la síntesis. Este efecto realmente está produciendo un cambio en la velocidad del material transportado, así como su composición química.

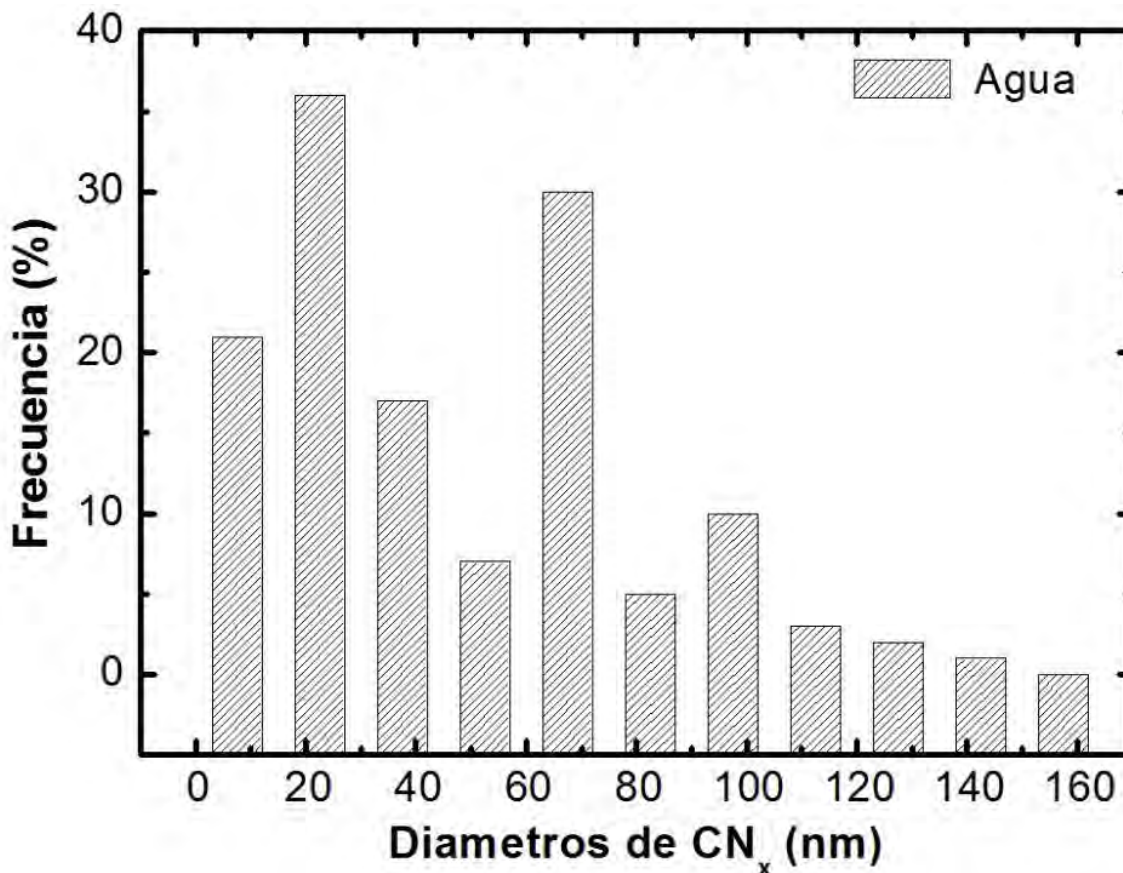


Figura 2.28. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando agua en la trampa. Para esta distribución se midió un total de 505 tubos presentes en 60 imágenes de HRTEM.

Para esta clasificación se analizaron 505 nanotubos de carbono en 60 imágenes de HRTEM. El resumen del análisis se muestra en la Tabla 2.1, en donde se observa el intervalo del diámetro de los nanotubos y el porcentaje de cada tipo de defecto de los huecos en donde se observaron defectos. De estos datos, los tubos más delgados con morfología distorsionada presentaron un intervalo en el diámetro de 5.38 - 26.85 nm y el porcentaje más alto en la muestra del 34%. Los tubos más anchos corresponden a los de tipo bambú, los cuales pueden alcanzar hasta un diámetro de aproximadamente 90 nm. Específicamente, el tipo bambú II varía su diámetro de 27.32 a 90.21 nm y corresponde a 20 % en la muestra, seguidos del tipo III que aparecen en tubos más delgados, cuyo diámetro varía desde 12.12 a 58.05 nm y correspondiendo a un 19% del total. Los CNT con huecos tipo campana o tipo IV ocurren en tubos con diámetros más

grandes (21.97 a 85.19 nm); siendo los más pocos encontrados en la muestra (solo 4%).

Tabla 2.1. Resumen de los diferentes tipos de huecos en los CN_x sintetizados utilizando 200 ml de agua en la trampa. Los tipos de huecos se comparan en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje para cada caso. Los datos se obtuvieron a partir de la medición de 504 CNT.

Tipo de hueco	Intervalo de diámetro (nm)	Porcentaje (%)
I	5.38 - 26.85	34
II	27.32 - 90.21	20
III	12.12 - 58.05	19
IV	21.97 - 85.19	4
V	31.44 - 87.50	6
VI-XI	11.31 - 63.19	17

Una de las variantes del bambú es cuando presentan partículas encapsuladas en los huecos dándole una forma irregular al hueco del nanotubo, en este caso se presentaron en nanotubos con diámetros de 31.44 a 87.50 (6% de la muestra). Los diámetros de los nanotubos con defectos clasificados como embebidos e irregulares fueron muy irregulares (de 11.31 a 63.19 nm) siendo un 17% del total.

La forma del hueco en los nanotubos de carbono, específicamente de los compartimentos depende principalmente del tipo de precursores utilizados en la síntesis de estos. En el caso de los nanotubos de carbono multicapa tienen en general compartimentos largos y amplios y pueden tener estructura tipo cadena o embebido [54]. Por otro lado, la presencia de dopaje en nanotubos de carbono multicapa cambia su morfología. Específicamente, la concentración de nitrógeno modula el tamaño de los compartimentos en los nanotubos de carbono multicapa; en altas concentraciones los compartimentos tienden a estar menos espaciados [55]. La combinación de los nanotubos multicapa puros con los dopados produce uniones unidimensionales entre ambos tipos de nanotubos [39,41,56]. En estas uniones 1D de CNT es fácil de diferenciar los compartimentos correspondientes a cada tipo de nanotubo. Por el lado dopado hay CN_x, en donde la estructura puede tener compartimento en forma de campana o de bambú, adquirida por la presencia

y cantidad de nitrógeno. Y por la parte sin dopaje se tienen cilindros o compartimentos largos formados en la presencia de precursores de MWCNT [39]. En este trabajo los nanotubos con este tipo de morfologías se producen en un solo paso, mediante la modificación de la configuración de la trampa. Los cambios son realmente muy detallados que consideramos que este método podría servir para diseñar morfologías específicas de acuerdo a las necesidades tecnológicas. Es claro que esta situación es posiblemente negada para situaciones de producción en masa, pero para la fabricación de un número pequeño de nanotubos sería ideal.

2.4.2.3. Nanotubos colapsados

Las imágenes HRTEM de varios de los CNT distorsionados o colapsados se exhiben en la Figura 2.29. Para una mejor comprensión, en la parte derecha de esta figura se muestran las imágenes dibujadas de cada uno de los tipos de distorsión en los nanotubos de carbono de diámetros pequeños. Este tipo de nanotubos de carbono presentan este defecto debido a su pequeño diámetro, tal como se pudo observar en la Tabla 2., correspondiente a la clasificación de los huecos en los nanotubos de carbono de esta muestra. Este efecto ocurre en CNT que tienen los diámetros cercanos a los 20 nm. La Figura 2.29a muestra tres tipos de nanotubos colapsados, marcados con un cuadrado, un rectángulo y un triángulo. El triángulo rojo encierra la parte colapsada de un CNT de carbono de pocas capas y de diámetro de ~ 22 nm, que no se aprecia a simple vista debido a que esta encima de la rejilla de carbono, sin embargo es posible observar la zona superior del CNT justo al costado izquierdo de la rejilla (ver flecha azul). El rectángulo rojo muestra la zona colapsada de un CNT con diámetro de ~ 16 nm y con 3 capas, este nanotubo se encuentra detrás de otro nanotubo con más capas, cuya zona colapsada se encuentra encerrada en el cuadro rojo. La ampliación del cuadro rojo se exhibe en la Figura 2.29b, en donde puede apreciarse con más detalle la morfología de la zona colapsada, así como también el número de capas. Respecto a la morfología se puede decir que el nanotubo tiene un diámetro de ~ 23 nm y que la zona colapsada presenta líneas paralelas que corresponden a planos grafiticos vistos de manera lateral. En la parte superior de la parte derecha de la figura se presenta una representación pictórica de la zona colapsada vista de manera lateral (línea verde), cuya sección transversal permite apreciar que esta zona se trata de capas grafiticas del nanotubo que fueron unidas paralelamente formando una estructura tipo listón con los bordes cerrados. Este tipo de defecto fue observado y explicado teóricamente por Chopra *et al.* [34] y se produce debido a interacciones de Vander Walls entre las capas de nanotubos de carbono con diámetros pequeños como se muestra en la Figura 2.29a (15-22 nm) y de pocas capas (menos de 9 capas).

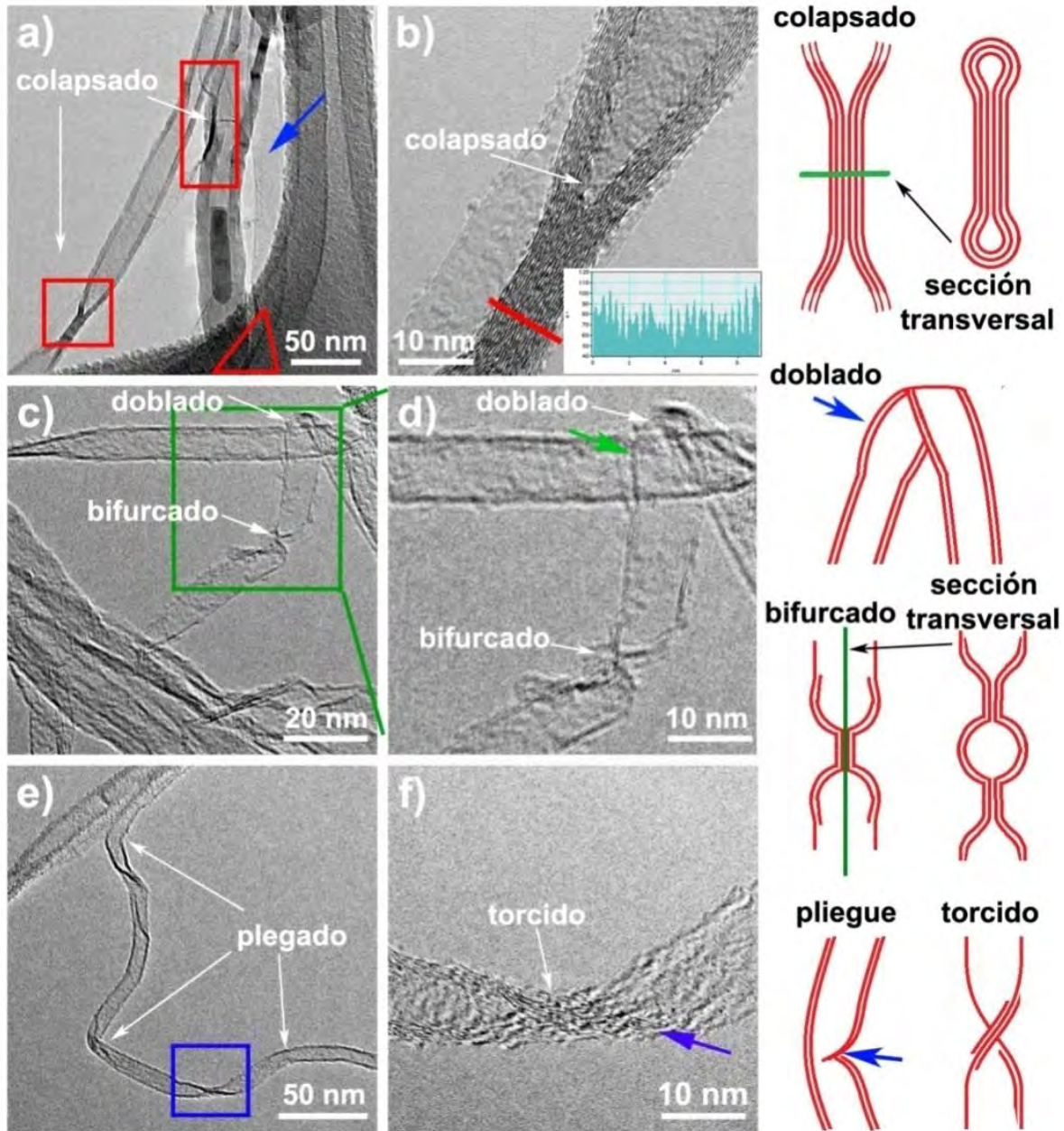


Figura 2.29. Imágenes HRTEM y dibujos de nanotubos distorsionados. (a) CNT colapsado con diámetros de ~ 20 nm. Los polígonos encierran los sitios colapsados en los CNT. (b) Magnificación de la zona encerrado en el cuadro rojo de (a) que muestra con más detalle el CNT colapsado. La línea roja que atraviesa la región colapsada es la medición del número de capas cuyo grafico fue insertado en la imagen HRTEM. Según el grafico la zona colapsada tiene 24 capas, por lo tanto el CNT tiene un 12. La representación pictórica de este defecto se muestra en el dibujo de la derecha, en donde puede verse que la sección transversal de la región colapsada forma un listón grafitico con los bordes cerrados. (c) Dos tipos de distorsión en el mismo CNT: doblado y bifurcado. Estos defectos están separados por una distancia de ~ 30 nm. (d) Magnificación de la sección encerrada en el

cuadro verde de la imagen mostrada (c). Esta ampliación permite apreciar mejor los defectos, el número de capas del CNT y las hinchazones cerca de las bifurcaciones (ver dibujo). (e) CNT con diferentes sitio con pliegues y con una región torcida. (f) Magnificación de la zona encerrada en el cuadrado azul de (e). Esta ampliación permite apreciar la zona torcida del CNT compuesto por tres capas.

En la Figura 2.29b, es posible apreciar el número de capas de cada tubo, el tubo de atrás tiene dos o tres capas, mientras que el de enfrente tiene doce capas que fueron medidas (véase el recuadro insertado). Esto es contrario a lo que concluyó Chopra, *et al.* que propuso que ocurre en nanotubos de menos de 9 capas. Esto podría haber sucedido por la razón de que interviene otro mecanismo para el colapso de nanotubos de carbono. Por ejemplo; es posible que en estructuras tubulares exista un diámetro máximo que permite construir aun la estructura tubular. En el caso de pocas capas y largos diámetros puede estar sucediendo algo parecido. La Figura 2.29c muestra un CNT de diámetro de ~11 nm con dos tipos de distorsiones en su estructura: doblado y bifurcado. En el primer caso es el doblez típico que puede ocurrir en cualquier tipo de tubo en donde la distorsión tiene lugar debido a que las paredes quedaron en contacto. Mientras que en el segundo caso hay una parte de contacto de las paredes, sin embargo hacia ambos lados el tubo también se pone en contacto y luego la forma del tubo continúa. La Figura 2.29d es la magnificación del cuadro verde de la Figura 2.29c, en donde puede notarse que el tubo está compuesto por dos capas. También se puede apreciar con más detalle la estructura que toma el nanotubo en la región afectada. En el caso de la región doblada el tubo tiende a ensancharse después del doblez (ver flecha verde). El dibujo representativo de la zona doblada (parte derecha y marcado con una flecha azul) muestra la representación de este defecto en donde se ha resaltado la zona ensanchada. Para la región bifurcada, hay una pequeña región donde se colapsó el tubo, no tan larga como el caso de la Figura 2.29b. Después de la zona central colapsada la región inmediata en ambos lados también colapsa en dirección perpendicular a la central. En el dibujo de la derecha puede apreciarse la representación de la bifurcación en la vista frontal y sección transversal, en donde se explica en detalle la zona central colapsada y ambos lados de la restructuración del tubo que también están colapsados. La Figura 2.29e es una imagen de un CNT con pliegues en diferentes sitios, tres de ellos señalados con flechas. Este tipo de distorsiones se produce debido a un doblez muy suave del nanotubo. El pliegue aparece como una abolladura hacia adentro del tubo, como se indica con la flecha azul en el dibujo rojo de la parte derecha de la figura. El mismo tubo de la Figura 2.29e muestra una torsión encerrada en el cuadro azul. La magnificación de esta torsión es exhibida en la Figura 2.29f, donde se puede notar que el tubo está compuesto por tres capas y tiene ~10 nm de diámetro. Además se pueden observar las líneas que cruzan la estructura de la torsión correspondiente a las capas gráficas del CNT vistas lateralmente (ver la flecha azul que indica la dirección de las líneas). El dibujo representativo de este tubo ayuda a visualizar que la estructura es más parecida a

un listón torcido y esto puede ser apreciado mejor en la estructura de la Figura 2.29e. Yakobson *et al.*, sugirieron que esto ocurre debido a la torsión de un tubo de pocas capas dando lugar a una estructura plana o listón en esta región [35].

2.4.2.4. Nanopartículas fuera de los CNT

Con el fin de entender las diferentes morfologías de los CNT se analizaron las nanopartículas metálicas formadas por el catalizador, las cuales pueden ser las siguientes: 1) grumos o bultos exteriores pegados en superficie y 2) encapsuladas de varios tipos. En esta sección, se presenta el análisis de las nanopartículas pegadas en la superficie de los CNT. Este tipo de partículas se conocen generalmente como "nanogrupos" (en inglés nanolumps) [57-59]. La Figura 2.30 muestra cinco tipos de nanogrupos predominantes en los CN_x obtenidos usando agua en la trampa. La parte inferior de la figura muestra una representación pictórica de cada una de las morfologías de los nanogrupos. Las siguientes morfologías fueron observadas y clasificadas como sigue: tipo cebolla o multicapa, ramificado, ovalado, incrustado y grumoso. El tamaño de los grumos varía en sus diámetros; pueden ser tan pequeños como 1.69 nm o pueden ser hasta de 47.56 nm, cuando la partícula queda encapsulada en múltiples capas de carbono con forma esférica. La distribución de los diámetros de los grumos nos puede dar más información de las dimensiones que pueden tomar, así como de la frecuencia con que aparecen en determinado rango de longitud del diámetro. La Figura 2.31 presenta la gráfica de distribución del diámetro de nanogrupos. Puede verse que el mayor porcentaje se ubica entre 5-20 nm. La Figura 2.30a muestra un grumo representativo de la estructura tipo cebolla. Este tipo de nanogrupo tiene en el centro a una nanopartícula esférica encapsulada por carbono grafitico. El grumo tipo cebolla de la imagen HRTEM tiene un diámetro de ~ 43 nm y una nanopartícula encapsulada cuyo diámetro es ~ 18 nm. El espesor de las capas del nanogrupo y del tubo que lo sostiene es similar, de aproximadamente 12 nm. El espesor de estas capas indica que pueden estar compuestos de aproximadamente de 30 capas gráficas. La Figura 2.30b presenta un nanogrupo ramificado. El grumo compuesto por una partícula esférica con ~ 12 nm en diámetro presenta un pequeño nanotubo de carbono de espesor muy pequeño. La Figura 2.30c exhibe un nanogrupo semi-encapsulado con geometría ovalada. La longitud y ancho de este grumo es de ~ 29 nm and ~ 15 nm respectivamente. La Figura 2.30d describe un nanogrupo incrustado en el CNT con forma ovalada cuyas medidas son ~ 14 nm y ~ 8 nm de longitud y de ancho respectivamente. La incrustación de la nanopartícula deformó por completo la estructura del hueco y de las paredes del CNT, como puede verse en la imagen HRTEM. Además, la partícula tiene una formación de capas de carbono hacia arriba y hacia abajo, como si se haya formado un CNT adicional. La Figura 2.30e muestra un CNT con una multitud de grumos en su superficie e internos entre las capas, deformando por completo la estructura de este y dando lugar a una estructura grumosa. El grumo más pequeño tiene un diámetro de ~ 3 nm (ver fleche roja) mientras que el

más grande tiene un diámetro de ~ 18 nm ver flecha azul). Además, el tubo encapsula una nanopartícula metálica en el hueco (ver flecha verde).

Los nanogrupos se forman por muchas causas. Por ejemplo, Seah *et al.* [57] proponen que se forman debido a aglomeraciones de partículas catalíticas debido a un exceso de catalizador. Khavrus *et al.* [60] propusieron que estas partículas pequeñas promueve el crecimiento de CNT muy delgados, adheridas a la superficie de CNT más grandes. Bai *et al.* [58] sugieren que estas estructuras pueden ser usadas como refuerzo en nanocompositos. La importancia de estudiar la morfología de las nanopartículas adheridas en la superficie de los CNT radica en que pueden afectar considerablemente sus propiedades físicas. Como es bien sabido, las propiedades magnéticas dependen en gran medida de la forma y morfología de las partículas.

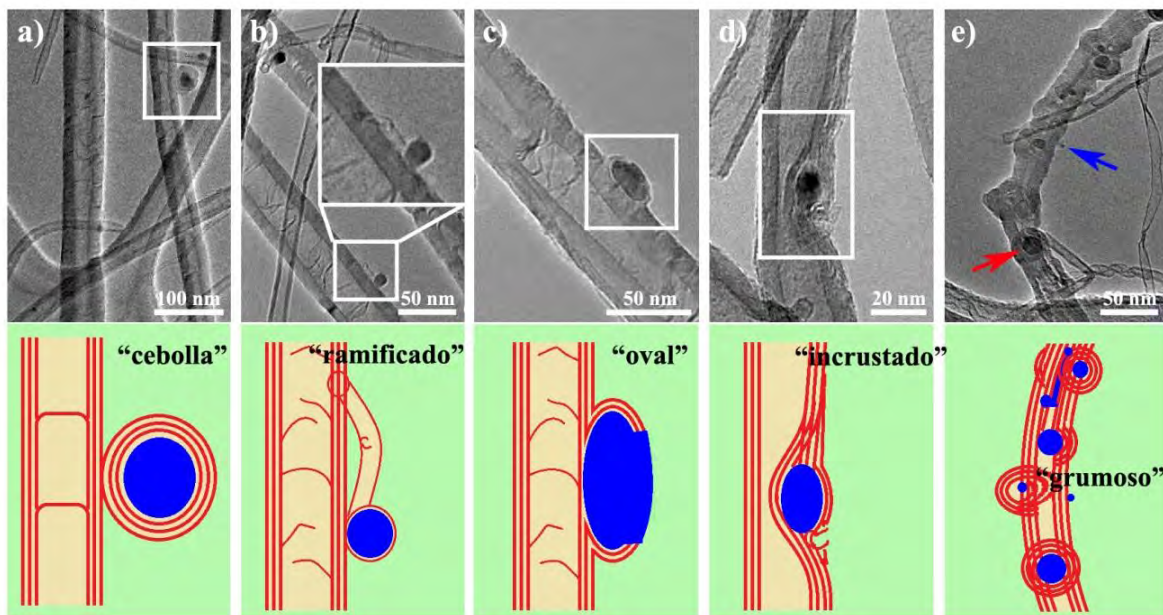


Figura 2.30 Imágenes HRTEM de los nanogrupos pegados en la superficie de los CNT con diferentes morfologías. Los grupos pegados en las paredes de los CNT han sido representados pictóricamente con los dibujos de la parte inferior de esta figura. (a) Tipo cebolla que tiene capas múltiples y encapsula una partícula metálica con forma esférica. (b) Tipo ramificado con un CNT muy pequeño junto a la partícula. (c) Partícula ovalada con multicas rotas del lado derecho. (d) Nanogrumo incrustado en uno de los costados y que da deformidad la estructura del CNT. (e) CNT grumoso con nanogrupos pegados aleatoriamente en la estructura.

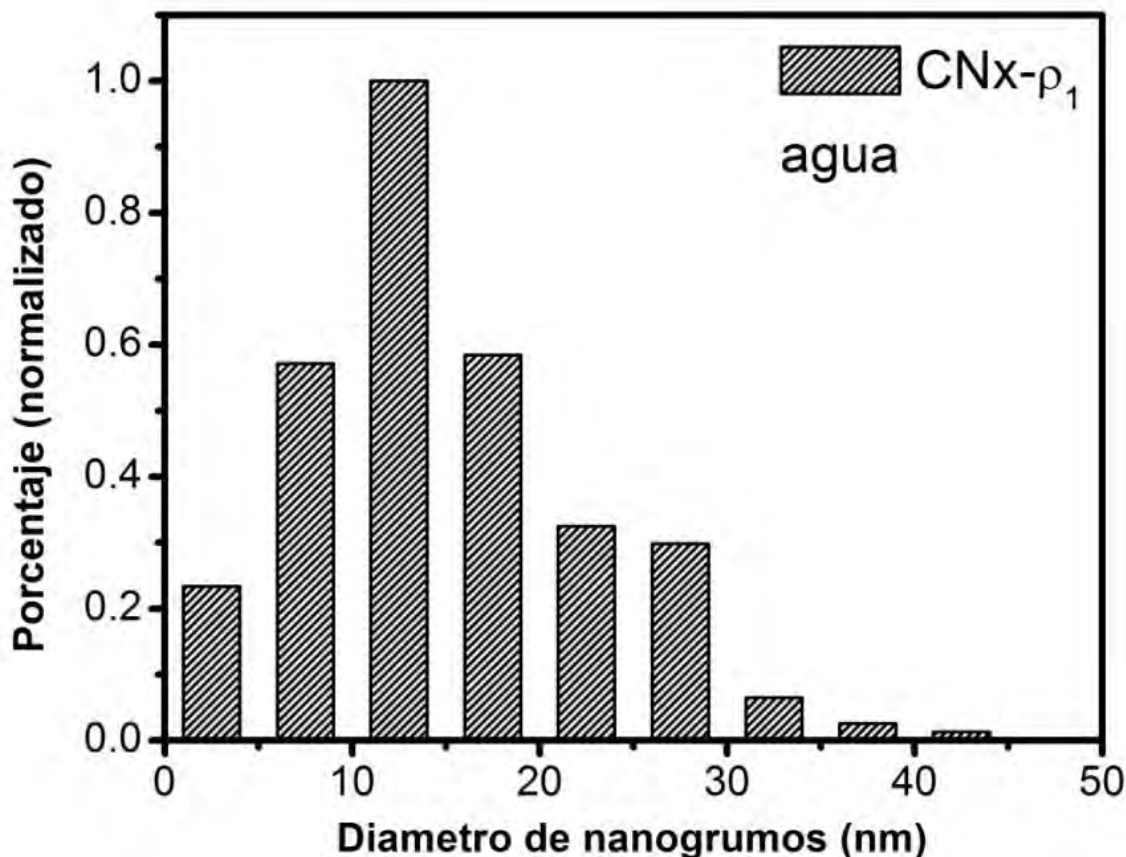


Figura 2.31. Distribución de los diámetros de los nanogranulos que aparecen pegados en la superficie de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando agua en la trampa. Para esta distribución se midió un total de 98 granulos presentes en los nanotubos de las imágenes de HRTEM.

2.4.2.5. Nanopartículas encapsuladas en los CNT

El análisis de las nanopartículas encapsuladas en el hueco de los CNT se realizó en términos de la forma, dimensiones (diámetro y longitud) y porcentaje. El análisis es útil para correlacionar las propiedades físicas de los nanotubos de carbono y de la morfología de las nanopartículas en la superficie o encapsuladas en el hueco. La Figura 2.32 muestra las imágenes de HRTEM representativas de las principales morfologías de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los CNT. En general se observaron seis tipos de nanopartículas clasificadas como sigue: a) cebolla, b) cono, c) flecha, d) cilindro, e) deformado, y f) botellas. La Tabla 2.2 resume las dimensiones y el porcentaje de las diferentes formas de las nanopartículas metálicas que se encuentran encapsuladas en los CNT. El porcentaje respectivo se obtuvo de la siguiente manera: 1) Se contaron 505 nanotubos de carbono a partir de 60 imágenes HRTEM y sólo una fracción de ellos (17%) presentaron las nanopartículas metálicas; 2) de los 87 CNT que

contenían nanopartículas metálicas encapsuladas se realizó una clasificación de formas y se midieron las dimensiones (diámetro y longitud). La Figura 2.32a muestra la nanopartícula encapsulada tipo "cebolla o multicapa". La mayoría de este tipo nanopartículas que tienen un núcleo metálico encapsulado por multicapas de carbono con una geometría esférica, aparecen en la punta de los CNT. Las dimensiones de las nanopartículas tipo cebolla puede ser tan pequeño como 3 nm (véase Tabla 2.2). Es posible que este tipo de nanopartículas cataliza los nanotubos de carbono de diámetro pequeño de ambos tipos, colapsadas y bambú. De la Tabla 2.2 se puede ver que el intervalo de diámetro es de 3-26 nm y el porcentaje de este tipo de nanopartículas es de 34%. Las nanopartículas tipo cebolla pueden estar relacionadas con el crecimiento de CNT que tienen huecos con defectos tipo I, III, IX y X (véase la Figura 2.27 y Tabla 2.1) los cuales tienen diámetros en el intervalo de las dimensiones de estas nanopartículas (3-26 nm). La Figura 2.32b presenta la nanopartícula metálica encapsulada con estructura y geometría tipo "cono" que aparece normalmente en uno de los extremos de los CNTs, el que esté adherido al sustrato o el tubo de cuarzo. La nanopartícula cónica produce nanotubos multicapa dopados con nitrógeno con hueco bambú con forma de campana o hueco tipo IV (ver Figura 2.27). Como puede verse en la Tabla 2.2, los CNT bambú tipo IV tienen un porcentaje de 4%, lo que está de acuerdo con el porcentaje de nanopartículas con forma de campana, que es del 5% en la Tabla 2.2. El las dimensiones de las nanopartículas encapsuladas con forma de campana son: diámetro de la base (17 a 78 nm) y la longitud (42-182 nm). Este resultado sugiere que la nanopartícula con forma de cono puede producir CNT con diámetros desde los 21 nm hasta los 85 nm (véase la Tabla 2.2). La Figura 2.32c exhibe la nanopartícula metálica encapsulada con morfología de "flecha", la cual tiene una relación de aspecto relativamente grande si la comparamos con la anterior, por ejemplo. Esta nanopartícula conserva la morfología tipo cono en la punta y aparece con una base cilíndrica que se asemeja a una flecha. Estas nanopartículas pueden encontrarse en cualquier sitio de la estructura del CNT. En la Figura 2.32c se puede observar que en la punta del nanotubo, en donde se encapsula la nanopartícula, hay material depositado que no tiene forma definida, aparentemente son capas de carbono grafitico dañado (ver flecha roja). La longitud de estas partículas puede ser hasta de 470 nm y se forman en los huecos de hasta 30 nm en diámetro. Estos tipos de nanopartículas son sólo el 2% y puede aparecer en CNT con hueco de tipo V (véase la Figura 2.28). La Figura 2.32d expone la nanopartícula metálica encapsulada con forma de "cilindro" cuyo diámetro es regular y con una de las caras redondeada. Este tipo de nanopartículas es de las más observadas ya que el porcentaje es del 27%, según la Tabla 2.2. Las dimensiones son: diámetro (3-48 nm) y la longitud (13 a 66 nm), lo que sugiere la presencia de nanopartículas metálicas uniformemente geométricas que determinan el tamaño de los compartimentos; también podemos ver que la longitud de la partícula que es similar el siguiente compartimiento (ver flecha verde en la Figura 2.32d).

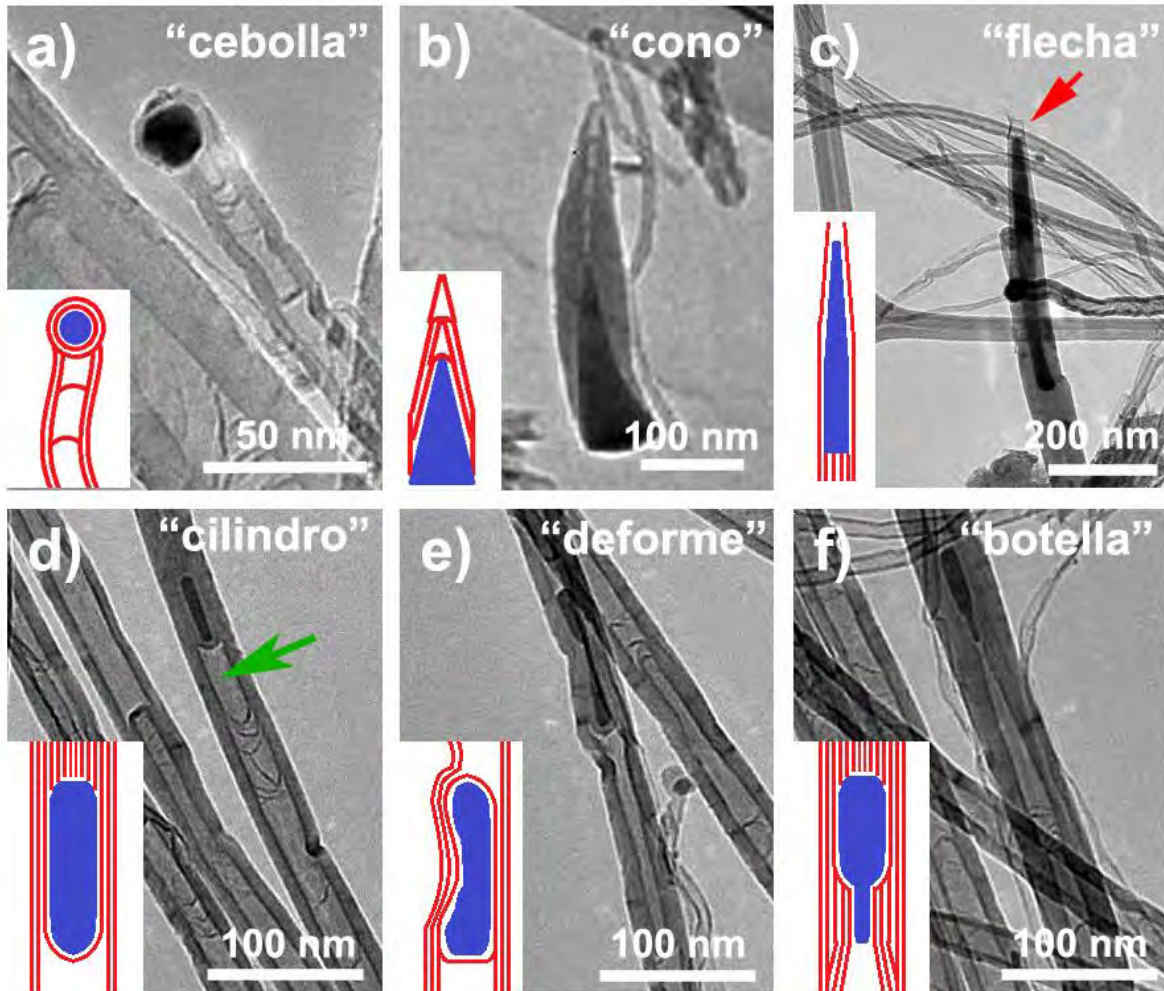


Figura 2.32. Imágenes HRTEM de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los huecos de los CNT. Los recuadros en cada imagen HRTEM son dibujos que representan la forma correspondiente de cada nanopartícula. (a) Nanopartícula esférica tipo "cebolla", encapsulada por capas gráficas (~8 capas). La partícula tiene un diámetro de ~18 nm y es seguida por un CNT con hueco bambú tipo II cuyo diámetro es ~19 nm. (b) Nanopartícula tipo "cono", encapsulada por CN_x con hueco bambú tipo III. El diámetro de la base del cono de nanopartículas es ~77 nm y la altura es de 183 nm. La partícula está formada en el extremo del CN_x de diámetro ~70 nm y el hueco es el 15% del diámetro del CNT. (c) Nanopartícula con estructura de "flecha" que aparece encapsulada en la punta de una CN_x roto (ver flecha roja). La partícula tiene una relación de aspecto y de 19,37 (465nm: 24nm). Este tipo de partícula se encapsula por CNT con hueco tipo V. (d) Nanopartícula con forma de "cilindro", encapsuladas en un CNT bambú con hueco tipo II y de hueco embebido tipo VI-VII. La nanopartícula tiene ambos extremos redondeados. La relación de aspecto de esta partícula es 4,7 (43 nm: 9 nm), casi el 25% de la partícula con forma de flecha que se muestra en (c). (e) Nanopartícula "deforme" encapsula en un CNT irregular. La partícula no se fraccionó y escapó completamente para formar un nuevo compartimento, (f) Nanopartículas "botella", encapsuladas en un CNT con el hueco bambú tipo V.

La Figura 2.32e exhibe la nanopartícula metálica encapsulada con morfología "deformada" que originalmente es cilíndrica pero con irregularidades en su diámetro. El porcentaje de CNT con nanopartículas metálicas encapsuladas deformadas es del 22%. Estos defectos en la nanopartícula se forma durante la catálisis y de crecimiento [61] y está compuesta por dos estructuras una cilíndrica y una cónica. En este tipo de partícula el diámetro no se midió a causa de la compleja morfología, pero la longitud puede medir hasta los 105 nm (véase Tabla 2.2). Como se puede observar, la longitud que alcanzan estas nanopartículas, 105 nm, es aproximadamente el doble de la longitud que alcanzan las nanopartículas tipo cilindro. Esto significa que las nanopartículas deformadas simplemente no alcanzaron a fraccionarse para formar nanopartículas independientes. Esta morfología deformada en las nanopartículas metálicas se puede correlacionar con los huecos tipo bambú II, V y con el irregular tipo IX, X y XI (ver Figura 2.27).

Tabla 2.1. Resumen de la morfología, formas, dimensiones and porcentaje de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados cuando se utiliza agua en la trampa. Se revisaron 60 imágenes HRTEM y un total de 87 nanopartículas metalizas.

Nanopartícula	Intervalo del Diámetro (nm)	Longitud (nm)	Porcentaje (%)
cebolla	3-26	-	34
cono	17-78	42-182	5
flecha	20-27	400-470	2
cilindro	3-48	13-66	27
deforme	-	26-105	22
botella	5-19	16-74	10

Es conveniente decir aquí que aparentemente todas las nanopartículas observadas con diferentes morfologías fueron formadas en el proceso de síntesis, en el cual hay procesos muy complicados de temperatura y presión, que muy posiblemente tengan un impacto en el proceso de crecimiento de los nanotubos [julio]. Por último, la Figura 2.32f enseña la nanopartícula metálica encapsulada tipo "botella". Esta nanopartícula está formada por dos nanopartículas cilíndricas de diferente diámetro, el diámetro del cuerpo es aproximadamente el doble del cuello (12 nm y 5 nm respectivamente). El porcentaje de aparición de este tipo de

morfología fue del 10%. El diámetro puede ser de 5 a 19 nm y la longitud de 16 a 74 nm. Estas nanopartículas son similares a las nanopartículas cilíndricas, sin embargo, una fracción de ella quedó presionada por las paredes del nanotubo durante el crecimiento. En este contexto, la morfología de botella como se puede considerar como una variación del tipo de cilindro.

2.4.2.6. Puntas individuales

Con el fin de tener un estudio completo de la muestra, se presentan otras morfologías observadas en la muestra: i) CNT individual roto con punta y ii) paquetes de CNT con varias puntas. La Figura 2.33 presenta imágenes HRTEM de CNT individuales rotos. Estos nanotubos fueron rotos en algún momento de la síntesis o cuando la muestra fue manejada para ser caracterizada. Los recuadros muestran los dibujos que representan la fractura de los CNT. En el caso de los nanotubos de carbono bambú con hueco tipo II, el rompimiento se ha dado de acuerdo a la estructura cilíndrica de sus compartimentos, aunque en el caso de los huecos las fronteras de estos no se aprecian muy definidas (Figura 2.27). Observe también nanopartículas esféricas adheridas e incrustadas en las paredes. En este caso, se puede apreciar que el compartimento tiene forma rectangular y que las capas exteriores que cubren el hueco se rompieron gradualmente dándole a la punta un poco de agudeza. La Figura 2.33b presenta dos CNT con huecos bambú tipo III y diámetros de ~ 40 nm y el diámetro del hueco en la punta de ~ 10 nm. En este caso la fractura sigue la forma del compartimento. Los tubos son delgados, consecuentemente son más agudos que el primer caso visto en Figura 2.33a. La Figura 2.33c exhibe un CNT con hueco bambú en forma de campana tipo IV cuyo diámetro es ~ 22 y con diámetro variable en el hueco sin embargo en la punta tiene ~ 6 nm. Este tubo tiene una punta con terminación formada por la fractura del CNT. Como puede verse, la fractura del CNT sigue la estructura triangular de los compartimentos internos. Nótese que la punta está seriamente dañada y en general la estructura del tubo no está tan bien definida como la anterior. La Figura 2.33d expone dos CNT cuyos diámetros son de aproximadamente 60 nm y la distribución de sus compartimentos es irregular, pues algunos son largos y de diámetros variables. La punta formada en este caso es alargada, ya que ocurre en CNT con hueco tipo V cuyos compartimentos son de dimensiones irregulares. Además, las paredes están formadas por diferente número de capas.

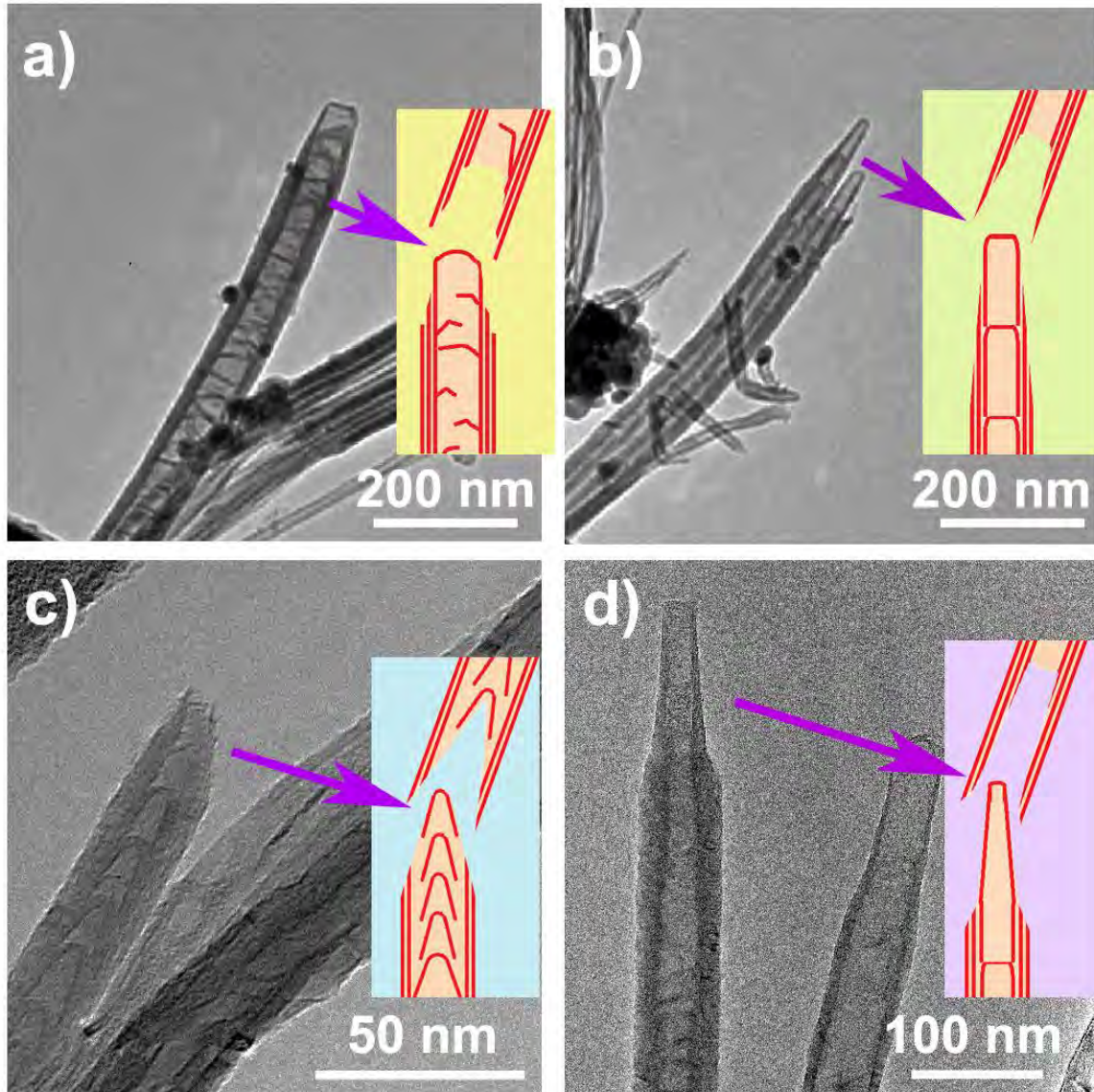


Figura 2.33. Imágenes HRTEM de las puntas en los CNT con diferentes morfologías que dependen del tipo de defecto en los huecos. Las puntas son formadas debido a la ruptura de los CNT. En general, la agudeza de la punta es dependiente principalmente del tamaño y geometría de los compartimentos. (a) CNT con hueco bambú tipo II. (b) Dos CNT pegados que tienen el mismo tipo de hueco y morfología bambú tipo III. (c) CNT con hueco bambú en forma de campana tipo IV. (d) Dos CNT con huecos que presentan compartimentos irregulares con puntas agudas y terminación plana.

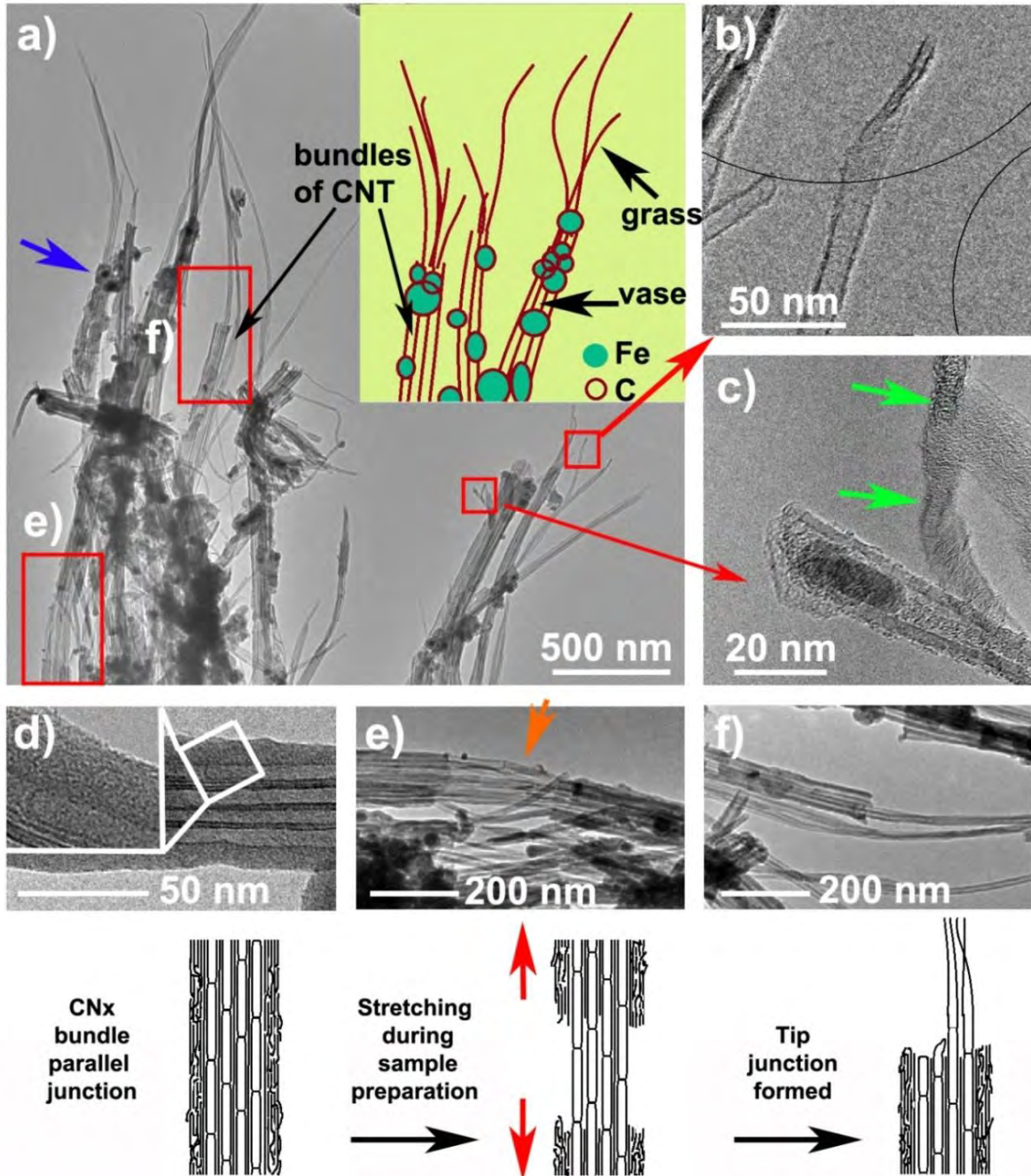


Figura 2.34. (a) Imágenes HRTEM de las puntas múltiples saliendo de los manojos de CNT. Las flechas azules señalan los grumos pegados en los manojos, mientras que los cuadros y rectángulos rojos encierran zonas que serán explicadas posteriormente. La inserción es un dibujo que representa a las puntas múltiples que salen de los paquetes de CNTs; (b) Imagen HRTEM con la magnificación de una de los CNT encerrados en uno de los cuadros rojos de (a) con la punta colapsada; (c) Imagen HRTEM con magnificación muestra dos puntas de CNT diferentes. El que está en frente está roto en la punta y presenta una nanopartícula metálica encapsulada. El CNT en la parte posterior muestra torsión dando como resultado una "cinta"; (d) Morfología de los manojos de CNT cubierto

con carbono amorfo (véase el recuadro). El interior de los nanotubos que componen el manajo conserva en sus huecos, la morfología de compartimentos; (e) Sección del manajo de CNT donde se produjo una fractura causada por el estiramiento inducido. Las capas externas tienen enlaces débiles de carbono, lo que permite una fácil extracción de los CNT interiores; (f) Esta imagen muestra la estructura final de la estructura de puntas múltiples, una vez que la sección superior del paquete se separó completamente. El dibujo inferior muestra el proceso de formación de puntas múltiples.

2.4.2.7. Puntas múltiples

La Figura 2. presenta imágenes HRTEM de manajos de CNT con puntas múltiples compuestas de otros CNT delgados que salen de la parte interior de los manajos. La Figura 2.a muestra una imagen HRTEM de los paquetes hechos por manajos de CNT con puntas múltiples. El recuadro es un dibujo representando esta imagen; existe una acumulación de nanopartículas de hierro (esferas verdes) en este manajo de nanotubos muy defectuosos y aparentemente adheridos unos con otros. Las nanopartículas hechas de hierro pegadas en el exterior de los tubos mantienen pegados a los tubos y da forma a los racimos de CNT. Los grumos se distribuyen en diferentes sitios de los paquetes (ver flecha azul). Para una mejor apreciación de los CNT que salen del interior de los paquetes, se presentan dos ejemplos de los CNT delgados, los cuales se han marcado en cuadrados rojos. La Figura 2.b presenta la punta de un CNT largo que sale de un manajo. El diámetro del tubo es ~ 12 nm. Sin embargo, la punta muestra un sitio colapsado, donde se puede apreciar la formación de una cinta retorcida cuya anchura es mayor que el diámetro del CNT que lo contiene. El espesor de la cinta es $\sim 3,86$ nm, que es aproximadamente el doble del espesor de las paredes en la región de CNT ($\sim 1,96$ nm). Los valores indican que el CNT colapsado tiene alrededor de 5 capas. La Figura 2.c muestra la magnificación de la segunda zona que contiene dos CNT. El diámetro del CNT que se ve en el primer plano, debido a que tiene una perspectiva inclinada, no se ve muy claro pero es alrededor de 20 nm. Este CNT está abierto y tiene una nanopartícula metálica encapsulada en la punta. El CNT que se ve en el segundo plano está torcido en dos sitios (ver flechas verdes) formando una cinta en la zona colapsada del CNT. La Figura 2.d muestra una imagen HRTEM de la estructura principal que contiene la unión en paralelo de CNT. El interior CNT forma un paquete de CNT con un depósito extra de carbono amorfo (ver recuadro). Si una fractura se induce en las paredes hechas de enlaces del carbono amorfo se rompen fácilmente, mientras que los CNTs del interior permanecen intactos y comienzan a ser extraídos, tal como se muestra en la Figura 2.e (ver flecha naranja y representada en el dibujo inferior). Es posible que esta situación se produjera durante el manejo de la muestra. La Figura 2.f muestra la estructura resultante después del rompimiento de los nanotubos de carbono que formaban un manajo de este tipo. Aparentemente, al jalar una parte del manajo esta se despegó y se produjo una ruptura. En la parte inferior de esta figura se ha dibujado el posible proceso de rompimiento de los

nanotubos que se encuentran encerrados en los rectángulos rojos de la imagen 2.34a.

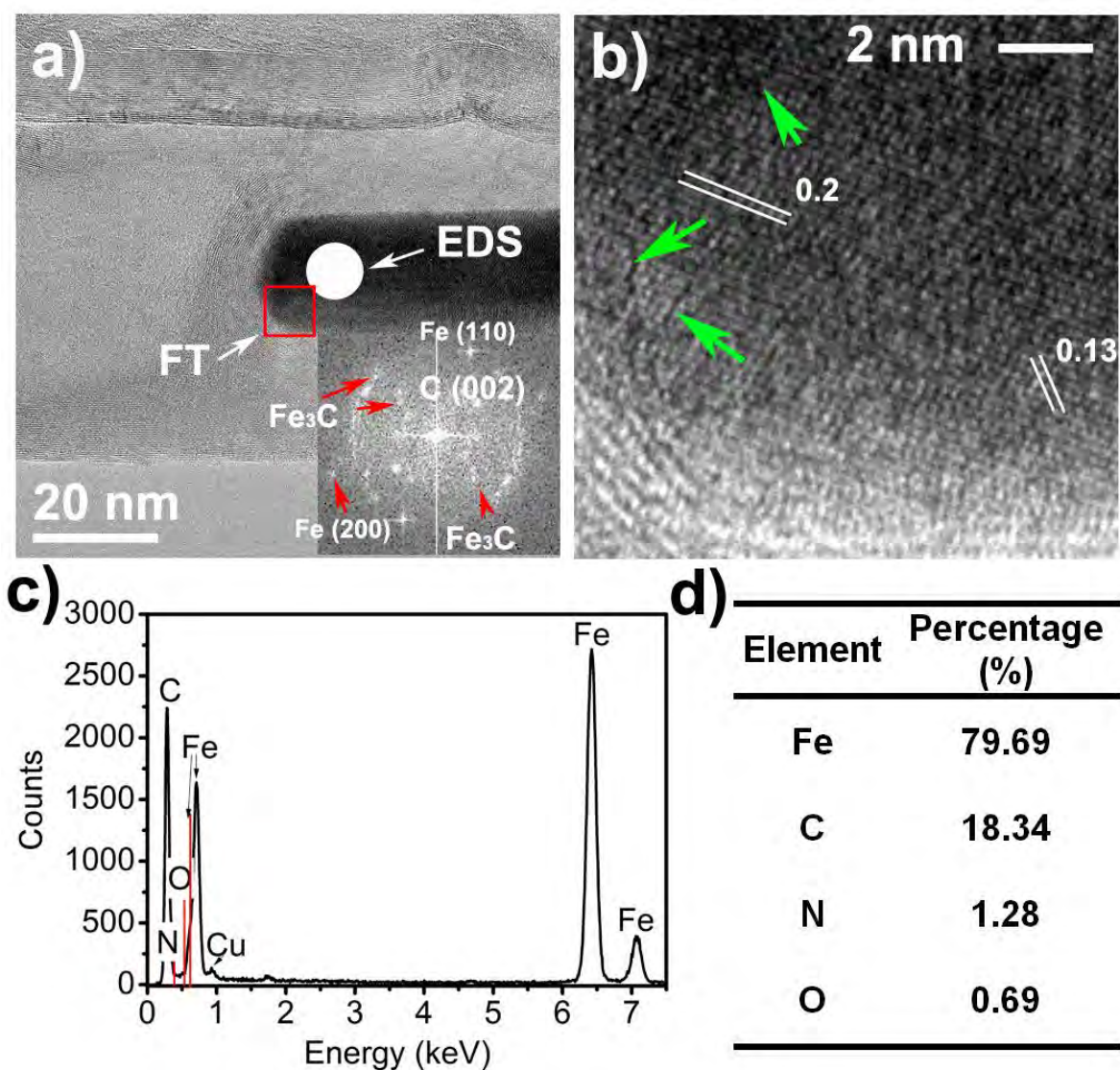


Figura 2.35. Análisis químico de una nanopartícula metálica encapsulada en CNx sintetizado con agua en la trampa. a) Imagen de HRTEM de la nanopartícula encapsulada. En la punta de la nanopartícula se realizaron dos tipos de análisis: en el cuadro rojo se obtuvo la transformada de Fourier, FT y en el círculo blanco se realizó el EDS. b) Imagen HRTEM de mayor magnificación de la zona delimitada en el cuadrado rojo en a), las líneas paralelas indican la distancia de los planos presentes en la nanopartícula. c) Espectro EDS de la nanopartícula metálica encapsulada. La medición se realizó sobre el círculo blanco en la imagen mostrada en a). d) Cuantificación en porcentaje del contenido de la nanopartícula metálica.

2.4.2.8. Composición y Transformada de Fourier

Con el fin de conocer la composición de las nanopartículas encapsuladas, se ha llevado a cabo la transformada de Fourier y análisis elemental sobre los CN_x de la presente muestra (CN_x sintetizados con agua en la trampa). La Figura 2.35a muestra una imagen HRTEM de una sección de un CN_x con compartimento tipo III (ver Figura 2.27) que contiene una nanopartícula metálica encapsulada. La transformada de Fourier se realizó sobre el cuadrado rojo marcado en la nanopartícula que se muestra en la Figura 2.35a. La inserción corresponde a la transformada de Fourier. La ampliación de la zona encerrada en el cuadro rojo se muestra en la Figura 2.35b, en la cual se muestra la distancia entre los planos, cuya distancia es 0.2 nm. El patrón de la transformada de Fourier reveló que las nanopartículas tienen su estructura cristalina con muchos defectos, porque los puntos en los patrones no están bien definidos. Además, en la ampliación de imagen HRTEM mostrada en la Figura 2.35b, es fácil ver los defectos en los planos de la partícula (ver flechas verdes), revelando que nanopartícula metálica encapsulada no es un cristal perfecto. En el modelo FT podríamos identificar de carbono grafitico, hierro, y el carburo de hierro. La composición de la muestra fue investigado por EDS (ver punto blanco y Fig. 2.36c); el porcentaje de los elementos que la forman fueron los siguientes: hierro (76,69%), carbono (18,34%), nitrógeno (1,28%) y oxígeno (0,69%) (ver Fig. 2.36d).

2.4.3. CN_x sintetizados con H_2O y diferentes concentraciones de NaCl

2.4.3.1. 1% NaCl

2.4.3.1.1. Morfología de los CN_x

En la Figura 2.36, se muestran imágenes SEM de la morfología observada en los CN_x crecidos en sustrato de Si/SiO₂ utilizando 200 ml de agua + baja concentración en peso de NaCl (1%) en la trampa del CVD. En la Figura 2.36a es una imagen SEM de un tapete de CN_x alineados tomada en la parte media; se aprecia su estructura vertical, algunas terminaciones en punta y múltiples nanogrupos pegados en la superficie de los CN_x verticales. La Figura 2.36b muestra una imagen SEM en donde se marca con la flecha inclinada la coalescencia de un manojito de CN_x con un CNT delgado y largo que sale de su interior, también se ve varios nanogrupos en algunos CN_x , se señala uno de ellos con la flecha horizontal; también hay ramas, como ejemplo, ver la marcada con la flecha horizontal. En la Figura 2.36c se observa un manojito de CN_x unidos que al romperse dejó expuestos a sus nanotubos interiores formando una estructura ramificada (ver flecha). En la Figura 2.36d se observan principalmente otro tipo de terminaciones de los CN_x , que muy probablemente corresponden a la parte inferior de manojos de CN_x con terminación en punta (véase flecha de la Figura 2.36c).

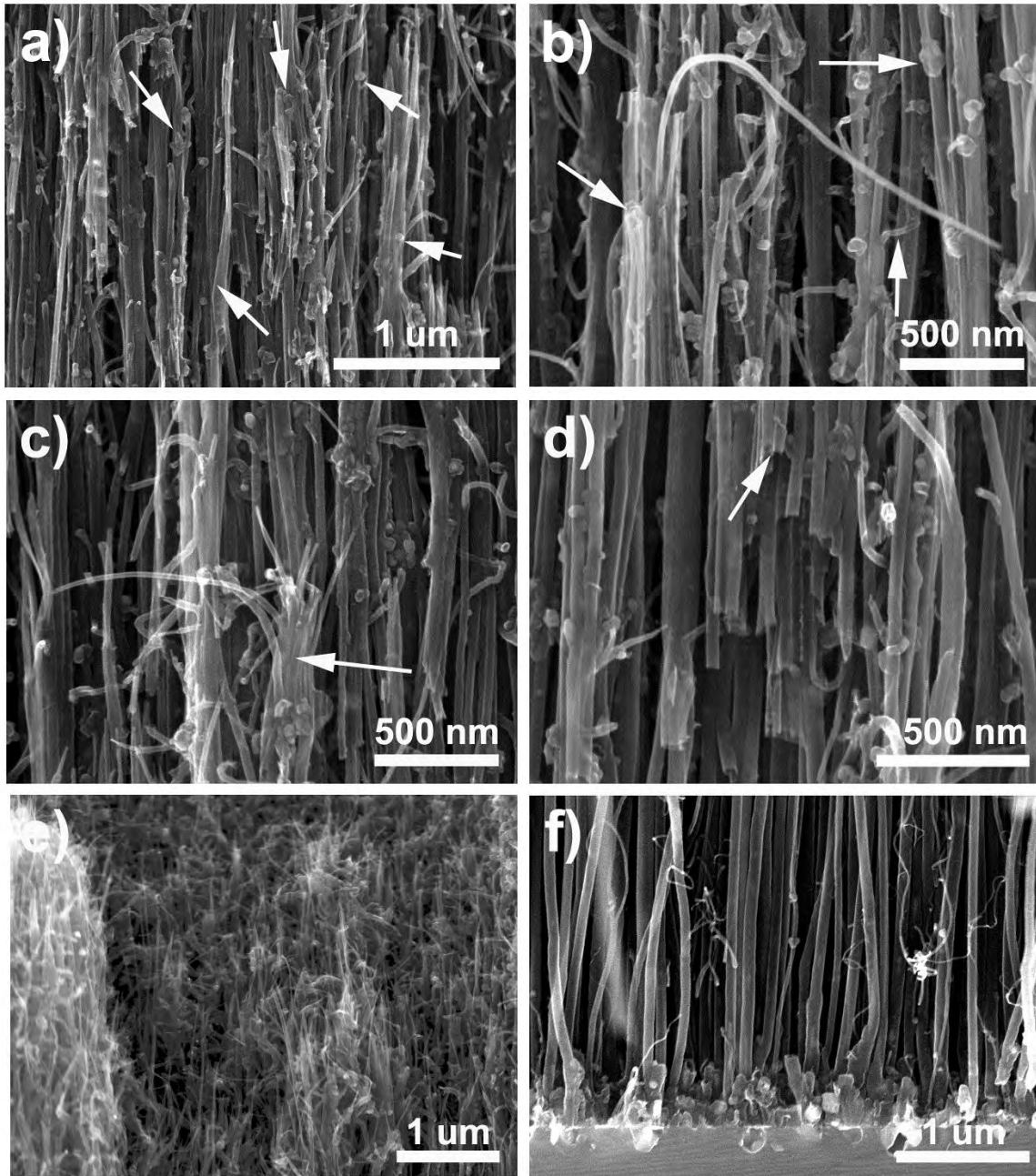
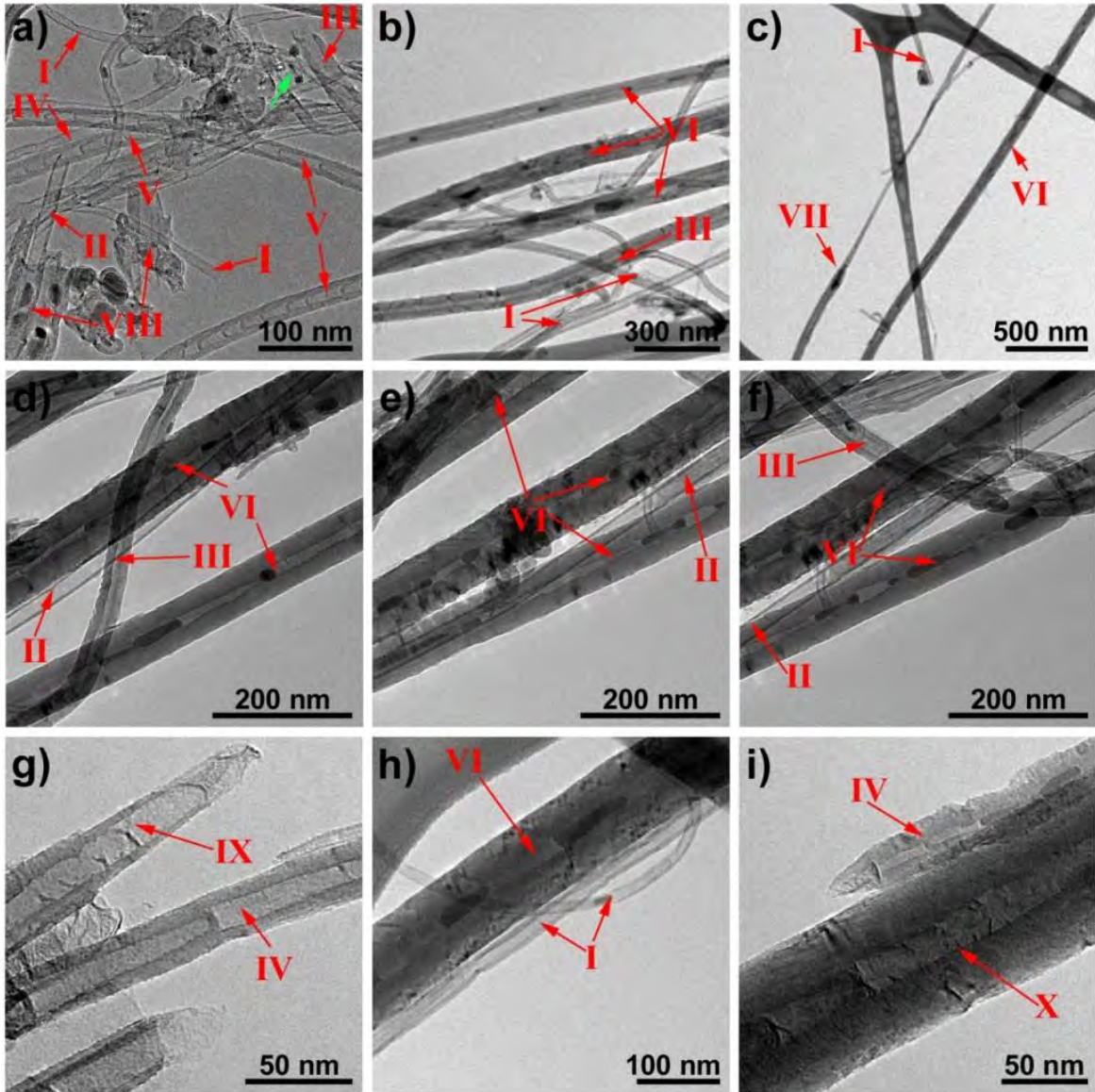


Figura 2.36. Imágenes SEM de CNx sintetizados con solución acuosa de NaCl a baja concentración (1% en peso) (a) Parte media del tapete con algunas terminaciones en punta y múltiples nanogrupos; (b) la flecha inclinada indica la coalescencia de un manjo de CNT, nanogrupos en varios CNT y ramificaciones. (c) manjo de CNT calescidos con estructura ramificada; (d) parte superior de CNT rotos con punta; (e) parte superior del tapete; (f) parte inferior del tapete).

La Figura 2.36e muestra un bosque de CN_x delgados, orientados verticalmente y observados en la parte superior del tapete. En la Figura 2.36f se muestra la parte inferior del tapete de estos CN_x , en donde se ve como el sustrato quedo seriamente afectado posiblemente por la presencia abundante de material formado por nanopartículas catalíticas y CNT.

2.4.3.1.2. Morfología de los huecos

La Figura 2.37 muestra imágenes HRTEM de CN_x con diferentes morfologías en los huecos, obtenidos en el caso cuando la trampa se llena a 200 ml con una solución acuosa de NaCl al 1% en peso. Las imágenes HRTEM muestran algunos ejemplos de las diferentes morfologías en los huecos de los CN_x , las cuales han se presentan en dibujos en la parte inferior de la Figura 2.37. Los defectos observados en los huecos, formados por diferentes tipos de compartimentos, se indican en cada imagen y han sido organizados como se muestra en los dibujos esquemáticos: deformes Figura 2.37(a,c,e,h), nanotubos de carbono de pared múltiple (MW) Figura 2.37(a,d,e,f), bambú Figura 2.37(a,b,d,f,i), multi-partículas encapsuladas Figura 2.37(a,f,i) y uniones Figura 2.37(a,g,i). La Figura 2.37a muestra la imagen HRTEM de diversos nanotubos de carbono con una variedad de morfologías y diámetros. En esta imagen, el CNT más delgado tienen ~ 5 nm de diámetro (indicado con la flecha verde), mientras que el más grueso tiene ~ 70 nm de diámetro (indicado con el número romano VIII en la parte inferior del lado izquierdo). En la Figura 2.37, los nanotubos de carbono marcado con el número I, indica que el defecto en la estructura hueca es "deformada" (véase el dibujo de la parte inferior en la Figura 2.37). También se encontraron nanotubos de carbono de pared múltiple, en los que extrañamente no se observaron compartimentos. Para la identificación de este tipo de CNT se utilizó el número romano II. Los MWCNT con hueco tipo II se pueden observar en las imágenes de la Figura 2.37(a,d,e,f); al parecer estos nanotubos sin compartimentos tienen muy pocas paredes. Por otra parte, se identificaron tres tipos de hueco con estructura bambú (III,IV,V Figura 2.38). Similar al caso del agua en la trampa, en el caso del hueco tipo III, el bambú se forma con compartimentos separados por pocas capas, y a lo largo de los compartimentos hay capas incompletas, como si estuvieran rotas (se puede ver en las imágenes HRTEM de la Figura 2.37a,b,d,f). El hueco tipo IV, tiene un bambú arreglado con compartimentos mejor definidos y separados a una distancia uniforme. En este caso, las capas que se separan los compartimentos son más rectangulares y más en número (véase la Figura 2.37a,g,i). El hueco tipo V, otro tipo de bambú, está arreglado con compartimientos con forma de "campana". En este caso la distribución de los compartimentos también es regular. En la Figura 2.37a exhibe un CNT con hueco tipo V. En este análisis se clasificaron aparte los CNTs que contienen nanopartículas metálicas encapsuladas. A este grupo de CNT se les llamó multi-partículas debido a que contienen más de una nanopartícula.



Defectos en los huecos

● C ● Fe

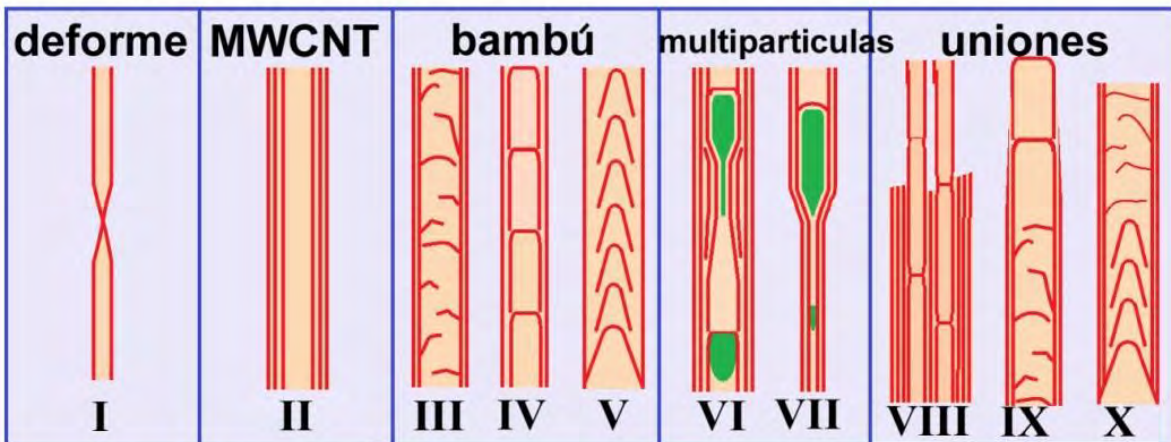


Figura 2.37. HRTEM imágenes de los defectos de los huecos en los CN_x crecidos sobre sustrato de Si/SiO_2 cuando la trampa se llena con 200 ml de una solución acuosa al 1% de NaCl. En general se observaron cinco tipos de defectos en los huecos: deforme (I), MWCNT (nanotubos de carbono de pared múltiple -II), bambú (III, IV, V), las multi-partículas (VI, VII) y uniones (VIII, IX, X). Ese tipo de defectos en los huecos se indican en cada imagen HRTEM (a-i). Deforme: tipo I con pliegues, colapsos, retorcidos o rizados (a), (b), (c), (e) y (h). MWCNT: tipo II sin compartimentos en el hueco (a), (d), (e) y (f). Bambú: tipo III con compartimentos no bien formados están marcados en (a), (b), (d) y (f); tipo IV con compartimentos rectangulares, bien formados y uniformes se indican en (a), (g) y (i); tipo V con compartimentos en forma de campana y uniformes en sus dimensiones se indica en (a). Los CNT con multi-partículas: tipo VI encapsulan nanopartículas con diferente forma y tamaño en los CNT que conservan el mismo diámetro (a-f) y (h); tipo VII encapsula nanopartículas, pero los CNT no tiene el mismo diámetro (c). Uniones: tipo VIII es la unión lateral de dos o más CNT que quedaron encerrados por un depósito adicional de carbono en las paredes exteriores en (a); tipos IX y X tienen combinación de formas en los compartimentos (g) e (i).

Se presentan dos casos, en el primero se tienen los CNT identificados con el número VI, los cuales son CNT que conservan el mismo diámetro, mientras que en el segundo caso se tienen los CNT marcados con el número VII que no conservan el diámetro. Los CNT con hueco tipo VI, tienen nanopartículas metálicas encapsuladas con diferentes morfologías dentro de un mismo nanotubo. A pesar de la morfología de las nanopartículas, los CNT conservan el diámetro, tal como se puede ver en las diferentes imágenes HRTEM de la Figura 2.37(a-f,h). En el caso del hueco tipo VII, la nanopartícula determina el cambio en el diámetro del CNT, como se puede ver en la Figura 2.37c. La última clasificación de los huecos en CN_x sintetizados usando 1% de NaCl en solución acuosa es las “uniones”. El hueco tipo VIII es una unión que se formó por la adhesión lateral de dos o más CNTs que fueron cubiertos con un depósito adicional de material en las paredes externas, como puede verse en la Figura 2.37a. En esta estructura las capas exteriores, que corresponden al material extra depositado, se rompieron, mientras que los CNT internos quedaron expuestos, dando lugar a una nanoestructura con varias puntas. Las últimas uniones son las estructuras con huecos tipo IX y X, formadas por la combinación de diferentes tipos compartimentos en un mismo CNT. El CNT con hueco tipo IX está compuesto por la unión de dos tipos de bambú: en una parte tiene compartimentos de tipo III y en cuenta con compartimentos tipo IV. En el caso del CNT con hueco tipo X también está formado por una unión de dos tipos de bambú, tiene compartimentos con forma de campana tipo V y compartimentos de tipo III.

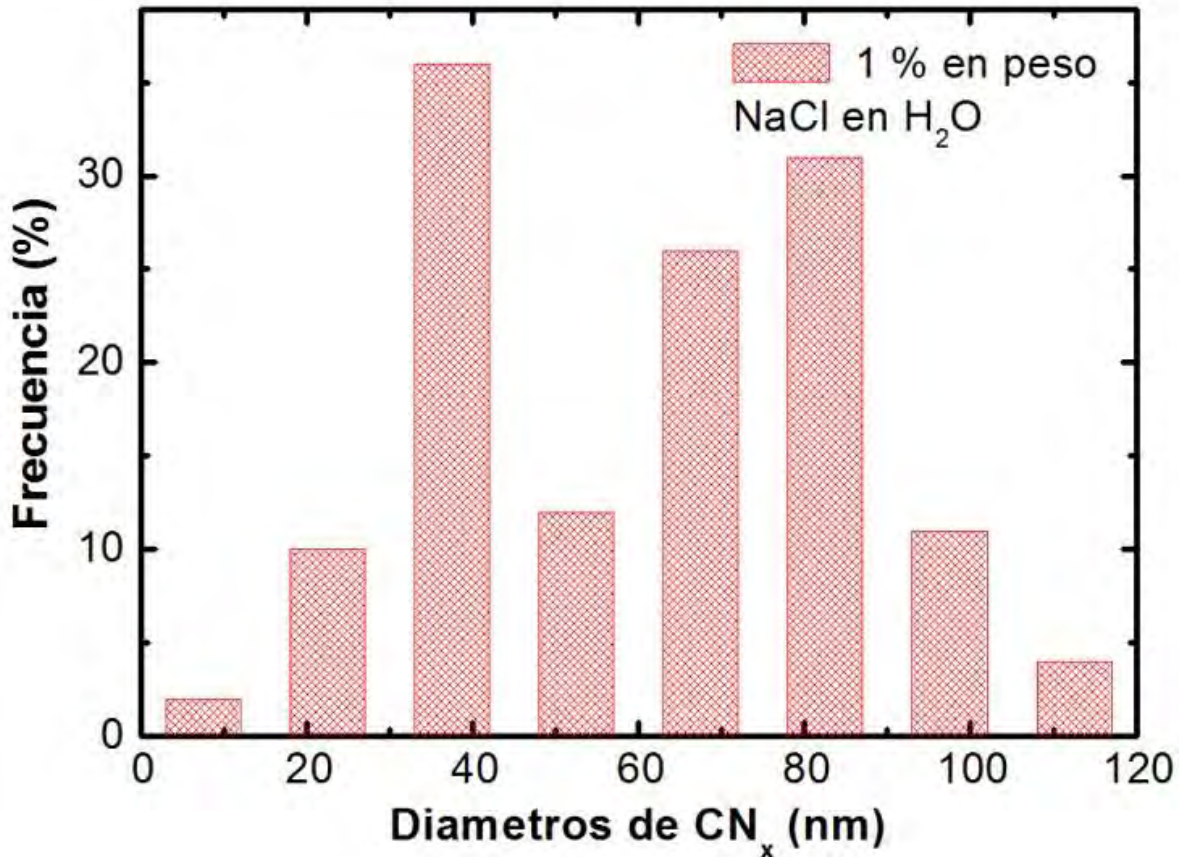


Figura 2.38. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 1%. Para esta distribución se midió un total de 480 tubos presentes en 45 imágenes de HRTEM.

La distribución de diámetros de todos estos tipos de CNTs se muestra en la Figura 2.38. En esta gráfica de la distribución el porcentaje fue normalizado con la frecuencia más alta, correspondiente al intervalo de 20-30 nm. La Tabla 2.3 muestra un resumen de los tipos de huecos observados en la presente muestra en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje en el que se observaron defectos. Para esta clasificación se analizaron 480 nanotubos de carbono en 45 imágenes HRTEM. La Tabla 2.3 desglosa los datos del análisis de la muestra para cada tipo de hueco y sus correspondientes intervalos de diámetro de los nanotubos y el porcentaje de cada tipo de defecto. De estos datos, los nanotubos más delgados con morfología distorsionada tienen un diámetro entre 2.55 y 30.84 nm y corresponden al porcentaje que con más abundancia fue encontrado (28% del total), aunque menor que en el caso del agua en la trampa, que fue 34%. Los MW CNT tipo II tienen diámetros de 20.15 a 40.33 nm y son un 17.48 % del total, menor que el caso de los distorsionados. Los tubos más anchos corresponden a los de tipo bambú que encapsulan nanopartículas, pudiendo tener un diámetro de hasta 104 nm. También se tiene el caso de las uniones laterales tipo VIII que pueden llegar a tener un diámetro de 156 nm, esto debido a que

tienen en su hueco dos o más CNT. Los diámetros de los CNT tipo bambú III-V van desde 9 nm hasta 88 nm y el número de nanotubos encontrados de este tipo corresponden a los porcentajes siguientes: tipo III 3.48%, tipo IV 13.9 % y tipo V 2.61, siendo el menos frecuente el tipo campana o tipo V. Una de las variantes del bambú es cuando presentan partículas encapsuladas en los huecos dándole una forma irregular al hueco del nanotubo, en este análisis hemos separado los CNT de este tipo. A este tipo de CNT le llamamos multi-partículas tipo VI y VII porque encapsulan más de un a con diferentes tamaños. Los diámetros de los nanotubos con multi-partículas son de 5.09 nm a 104.53 nm y se encontraron en un porcentaje de 21.72%. El último grupo de defectos en los huecos de esta muestra involucra a dos tipos de uniones laterales y uniones unidimensionales tipos VIII, IX y X (ver parte inferior izquierda de la Figura 2.38). Sus diámetros son desde 40.56 hasta 156.27 nm y se encuentran dentro de la muestra en un 12.59%.

Tabla 2.3. Resumen de los diferentes tipos de huecos en los CN_x sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 1% en peso en la trampa. Los tipos de huecos se comparan en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje para cada caso. Los datos se obtuvieron a partir de la medición de 480 CNT.

Tipo de hueco	Intervalo de diámetro (nm)	Porcentaje (%)
I	2.55 – 30.84	28.23
II	20.15-40.33	17.48
III	26.38 – 88.68	3.48
IV	9.21 – 78.18	13.90
V	55.15 – 88.50	2.61
VI-VII	5.09 – 104.53	21.72
VIII-X	40.56-156.27	12.59

2.4.3.1.3. Nanotubos colapsados

En esta sección se muestran algunas de las morfologías observadas en nanotubos de carbono delgados colapsados observados en la muestra de CNx sintetizados con 1% en peso de NaCl en solución acuosa en la trampa. La Figura 2.39 presenta imágenes HRTEM de los CNT distorsionados encontrados en la presente muestra. El dibujo en rojo del lado derecho de la figura explica gráficamente la morfología de cada tipo de distorsión. La Figura 2.39a muestra dos CNTs, de ellos, el que está en primer plano es más delgado y tiene un diámetro de ~ 7 nm. Este CNT delgado tiene dos sitios con pliegues marcados con flechas blancas en la imagen. Estos daños pueden deber al número de capas que tiene: 4 capas (aproximadamente debido al espesor de la pared del CNT). Figura 2.39b muestra una imagen HRTEM con mayor magnificación del nanotubo de 7 nm, en donde se permite ver con más detalle el sitio del pliegue; el nanotubo tiene 5 capas y un diámetro de ~ 11 nm. Este pliegue hunde la región en la estructura, dando lugar a un ligero doblez distorsionando su estructura. La Figura 2.39c exhibe un CNT delgado doblado pegado en otro de mayor diámetro. El CNT doblado tiene un diámetro de ~ 13 nm (ver flecha verde). Las paredes externas al doblez del nanotubo doblado tienden a estirarse y en la parte interna del tubo puede comprimirse o formar pliegues como el que se muestra en Figura 2.39a. En el caso de los nanotubos de carbono, con el doblez los átomos que componen el arreglo hexagonal pueden sufrir un reacomodo y formar estructuras diferentes a la tubular. La Figura 2.39d es una imagen HRTEM en la que se observa un nanotubo con estructura ondulada. El diámetro de ese CNT es de ~ 13 nm. Este CNT ondulado puede estar formado en sus rizos por dobleces y pliegues, sin embargo en algunos casos la zona curvada puede contener un arreglo de átomos de carbono diferente al hexagonal, en donde se incluyen anillos pentagonales y heptagonales, los cuales dan la curvatura al CNT (ver flechas). La Figura 2.39e exhibe un tubo doblado, pero compuesto por varios pliegues en el interior de la curvatura, engrosando la zona interior del doblez, las flechas están indicando los sitios que forzaron el doblado. Este CNT defectuoso tiene un diámetro de ~ 21 nm, el cual es más grueso que los ejemplos anteriores. La Figura 2.39f muestra un caso especial de los CNT distorsionados. Esta estructura está compuesta por dos nanotubos de carbono: un CNT delgado, de dos capas y ~ 3 nm de diámetro, crecido sobre otro de cinco capas y un diámetro de ~ 27 nm. La formación de este pequeño CNT puede ser debido al depósito de pequeñas nanopartículas en diferentes sitios en las superficies de CNT, sin embargo no se aprecia la presencia de alguna nanopartícula metálica.

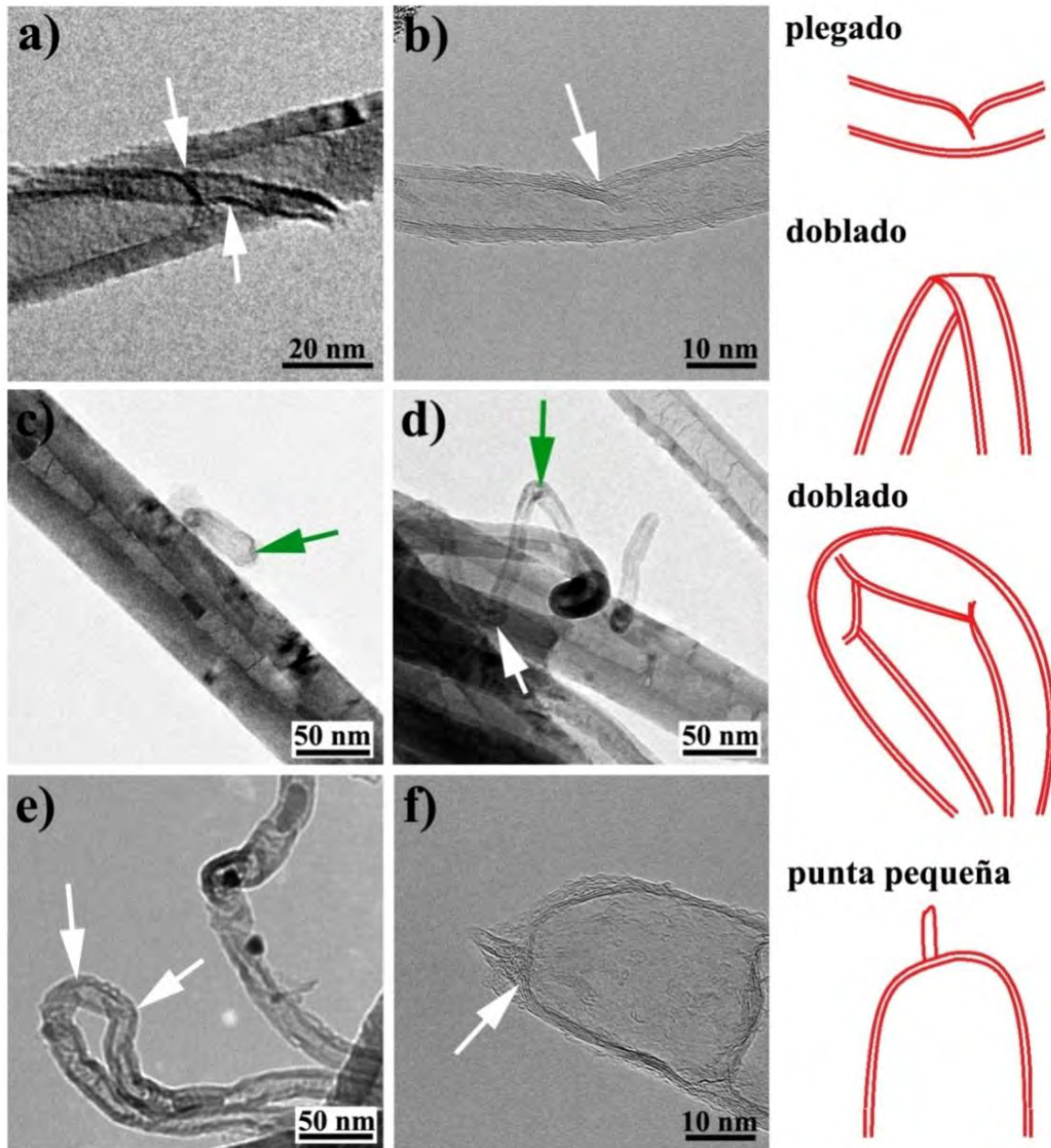


Figura 2.39. Imágenes HRTEM y dibujos de CNT distorsionados; (a) CNT de enfrente con diámetro de ~ 7 nm con dos sitios plegados (ver flechas); (b) CNT de diámetro de ~ 11 nm. El dibujo de la derecha representa el pliegue en un CNT con pocas capas; (c) El nanotubo pequeño que se encuentra pegado en el CNT mayor está completamente doblado, este tiene un diámetro de ~ 13 nm; (d) De los CNT aquí presentes, el rizado tiene un diámetro de ~ 13 nm y presenta sitios que pueden tener pliegues o sitios de curvatura; (e) CNT doblado de ~ 21 nm de diámetro, que presenta pliegues en la parte interna del doblez, lo que no permite que se haya doblado en su totalidad como el del caso presentado en (c); (f) CNT delgado con 2 capas y ~ 3 nm de diámetro, crecido en la punta de un CNT mayor de 5 capas y ~ 27 nm de diámetro.

2.4.3.1.4. Nanopartículas externas adheridas a los nanotubo de carbono.

En esta sección se presenta el análisis de nanopartículas metálicas que se formaron fuera de los CNT (NaCl 1% en peso); al sistema total conformado por las nanopartículas más lo que se encuentre alrededor de ella, le hemos llamado grumos. El estudio de los grumos, se centra principalmente en la clasificación de las morfologías observadas en la muestra. La Figura 2.40 muestra cinco tipos de morfologías de los grumos que también son representados por los dibujos que se encuentran en la parte inferior de las imágenes HRTEM, los clasificamos de la siguiente manera: a) multi-capa, b) grumoso, c) incrustada, d) grumos dobles y e) ramificado. Los grumos de esta muestra varían en diámetro, pero en promedio son más grandes que los de la muestra anterior (el caso de agua en la trampa); el grumo más pequeño tiene 6 nm de diámetro y el más grande tiene un diámetro de 46 nm. La distribución del diámetro de los diámetros de los grumos se muestra en la Figura 2.41. La Figura 2.40a presenta la imagen HRTEM del grumo multi-capa, que se ha encerrado por un cuadrado blanco. Este grumo aparece pegado a un CNT delgado con ~ 35 nm de diámetro.

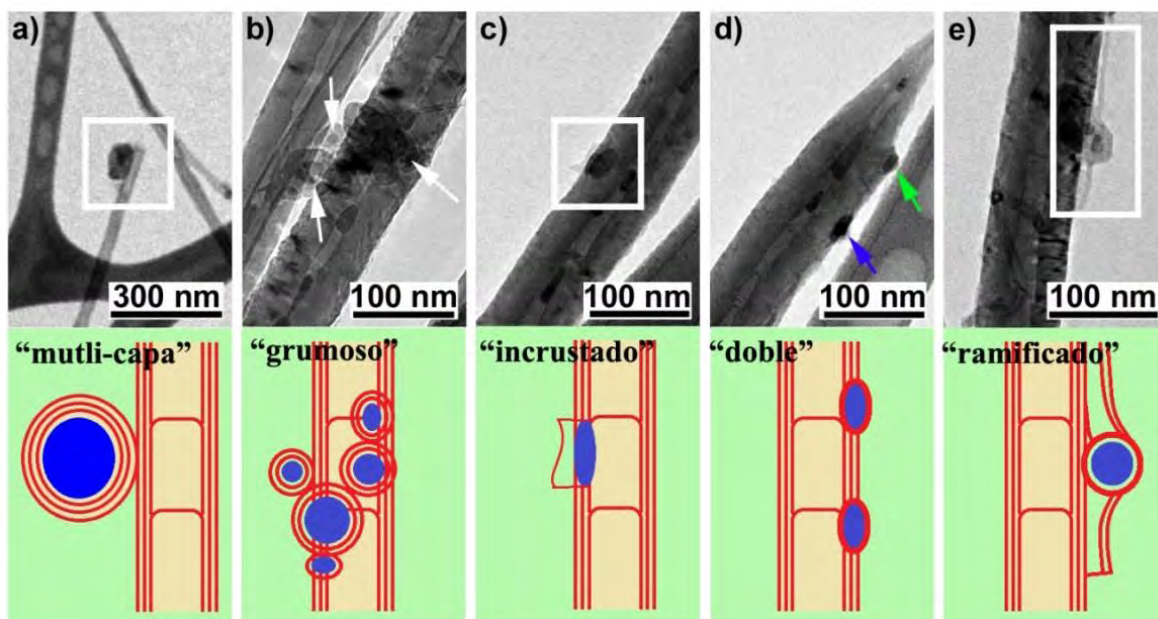


Figura 2.40. Imágenes HRTEM de los grumos pegados en la superficie de los CNT. Estos grumos tienen diferentes morfologías que se representan con dibujos en cada uno de los casos: (a) Multicapa que encapsula una nanopartícula metálica con forma esférica. (b) CNT grumoso con aglomeraciones en la superficie del CNT. (c) Incrustado con forma ovalada que presenta un crecimiento CNT roto. (d) Doble grumo ovalado en el mismo CNT. (e) Grumo ramificado con crecimiento de CNT hacia arriba y hacia abajo.

La parte metálica del grumo tiene un diámetro de ~ 25 nm y es encapsulado por carbono gráfico de espesor de ~ 30 nm. La Figura 2.40b presenta un CNT

con aglomeración de grumos en diferentes sitios (ver flechas blancas). No es fácil de ver en detalle la morfología de cada bulto, pero se puede apreciar que son grumos de diferentes tamaños. La Figura 2.40c exhibe un grumo "incrustado". La longitud y la anchura de este grumo incrustado son ~ 36 nm y ~ 20 nm, respectivamente. La Figura 2.40d muestra un CNT con diámetro de ~ 84 nm que tiene dos grumos, uno de ellos está incrustado y otro parece estar cubierto por capas de grafito. El grumo incrustado tiene forma ovalada, está cerca de la ruptura del CNT (ver flecha verde) y las dimensiones son de 10 nm de ancho y 21 nm de longitud. El grumo señalado con la flecha azul parece estar encapsulado por capas de espesor de ~ 4 nm. Las dimensiones del grumo encapsulado son ~ 8 nm de ancho y ~ 18 nm de longitud. La Figura 2.40e presenta un grumo "ramificado" (rectángulo blanco). El grumo tiene una partícula metálica con ~ 15 nm de diámetro que es encapsulada por una capa de carbono de ~ 10 nm. Este grumo tiene anclados CNTs hacia arriba y hacia abajo, paralelas al CNT principal en donde está pegado el grumo (ver rectángulo blanco).

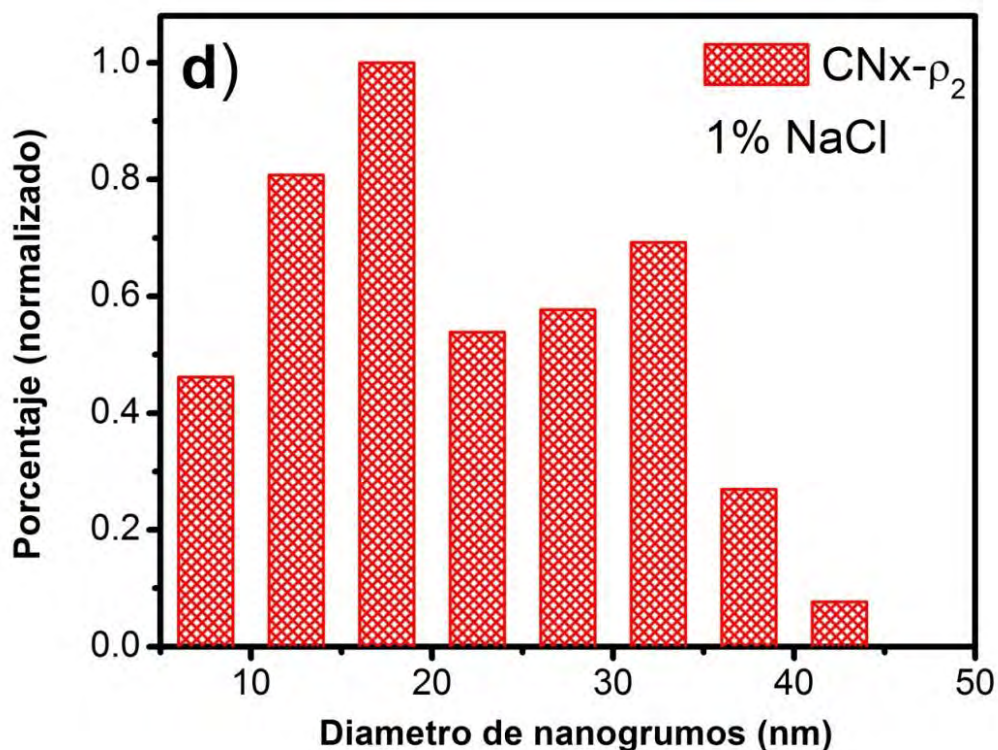


Figura 2.41. Distribución de los diámetros de los nanogrupos que aparecen pegados en la superficie de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 1%. Para esta distribución se midió un total de 250 grumos presentes en los nanotubos de las imágenes HRTEM.

2.4.3.1.5. Nanopartículas encapsuladas

Las nanopartículas encapsuladas se estudian y organizan en términos de su forma, geometría y dimensiones (espesor y longitud). Esta caracterización es importante para correlacionar la forma y estructura de las nanopartículas con sus propiedades físicas en función del líquido en la trampa. La Figura 2.42 muestra las imágenes HRTEM representativas de las formas principales en las que se encontraron las nanopartículas metálicas encapsuladas en los CNT. Los recuadros son dibujos de las diferentes morfologías incluidos con el fin de representar la geometría correspondiente. Las seis formas principales de nanopartículas que se observaron son: a) esfera, b) cilindro, c) deformada, d) tipo botella, e) tipo semilla y f) tipo bate.

La Tabla 2.4 resume las dimensiones y el porcentaje en las que se encontraron en la muestra, de las diferentes formas de las nanopartículas metálicas. El porcentaje respectivo se obtuvo de la siguiente manera: 1) 480 nanotubos de carbono fueron contados a partir de 40 imágenes HRTEM y sólo una fracción de ellas (252) presentó nanopartículas metálicas en la imagen, pero la mayoría de ellos contenía más de una nanopartícula; 2) a partir de las 252 nanopartículas metálicas encapsuladas hemos hecho una clasificación de formas, dimensiones y porcentajes de cada tipo. La primera geometría estudiada es la "esférica" (ver Figura 2.42a). Esta nanopartícula está encapsulada por un CNT que contiene otras nanopartículas con la misma forma (ver las flechas blancas). Este nanotubo con múltiples nanopartículas encapsuladas es típico de la muestra actual (véase el análisis de los huecos en la Figura 2.37). El CNT con encapsulación múltiple de nanopartículas esféricas tiene un diámetro de ~86 nm y un hueco formado por compartimentos irregulares con forma de campana. Las nanopartículas esféricas tienen diámetros de ~18 nm y se colocan exactamente en la punta de los compartimentos. Estas nanopartículas pueden ser tan pequeñas como ~5 nm como se informa en la Tabla 2.4. El porcentaje de este tipo de nanopartículas es bajo en comparación con las demás geometrías: 6,75%.

La nanopartícula metálica encapsulada con forma de "cilindro" se presenta en la Figura 2.42b, tiene un diámetro regular, un extremo plano y el otro redondeado. El porcentaje del número de nanopartículas cilíndricas observadas es de 21,83%, que es mayor que el correspondiente de las nanopartículas con forma esférica. Las dimensiones de estas nanopartículas cilíndricas encapsuladas en los CNT son: diámetro ~ 16 nm y longitud ~ 57 nm, cuyos valores se encuentran dentro del intervalo mostrado en la Tabla 2.4 para esta morfología: diámetro (de 4.73 a 36.11 nm) y longitud (de 8.89 a 160.60 nm). La nanopartícula está encapsulada por compartimentos irregulares: el compartimento que está en el lado izquierdo tiene aproximadamente la misma longitud que las nanopartículas (~ 57 nm), mientras que el compartimento que está en el lado derecho tiene más de 150 nm. La nanopartículas metálicas encapsuladas tipo "deforme" aparece en la Figura 2.42c. Esta nanopartícula es similar a la cilíndrica pero con muchos

defectos, ya que el diámetro varía a largo de la estructura de las nanopartículas. Esta partícula mide más de 550 nm, que es mucho más grande que las geometrías anteriores. El porcentaje del número de este tipo de nanopartículas deformes es de ~ 15,87%. En este caso no se midió el diámetro y su longitud se encuentra entre 34.49 y 1124.03 nm.

La nanopartículas metálica encapsulada con forma de "botella" se muestra en la Figura 2.42d. La forma de "botella" se puede considerar formada por dos diferentes nanopartículas: la base es similar que la de tipo cilindro y el cuello a la forma de semilla, más larga que la base. Note la similitud que tiene este tipo de nanopartículas por las fabricadas por Rodríguez-Manzo, *et al.* [62-63]. Para identificar la nanopartícula en esta imagen se ha encerrado en el cuadro blanco. La morfología de botella representa un 19,44% del total de nanopartículas analizadas. Las dimensiones de esta morfología son: diámetro de la base de 7.6 a 48.8 nm y de longitud de 37.4 a 303.5 nm. Estas nanopartículas también pueden ser considerados como cilindro deformado pero clasificadas como botella debido a las dos secciones que contiene, la base y el cuello, bien definidos. La nanopartículas metálicas encapsuladas con forma de "semilla" se exhibe en la Figura 2.42e, encerrada por un rectángulo blanco. La estructura de la nanopartícula tipo semilla está compuesta por un extremo redondeado y el otro triangulado. El CNT que se muestra en la imagen y encapsula la nanopartícula con forma de semilla tiene un diámetro de ~ 70 nm. La base de la nanopartícula y longitud son 18 nm y 106 nm, respectivamente. Como se puede ver en la Tabla 2.4, la morfología de la semilla se presenta en un 32.9%, que es la morfología más observada. Las dimensiones de las nanopartículas con forma de semilla son: diámetro de la base 7.32-45.12 nm y longitud 14.71 a 264.66 nm. Regularmente los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno fabricados con acetona en la trampa, presentan nanopartículas tipo con, muy parecidas a esta y son la principal morfología encontrada, sobre todo en la base del nanotubo.

La nanopartícula metálica encapsulada con forma de "bate" se puede observar en la Figura 2.42f. Este tipo de nanopartícula tiene una base alargada y una cabeza, ambas, con forma de semilla, con la base más grande que la cabeza. En la imagen, la nanopartícula con forma de bate está rodeada por un cuadrado blanco. La nanopartícula bate está encapsulada por un CNT con diámetro de ~ 50 nm. La base de la nanopartícula tiene un diámetro de 21 nm y la longitud es de 176 nm. Los tamaños de las nanopartículas con esta forma se encuentran dentro del intervalo de 10.6 a 25.1 nm para el diámetro y de 59.6 a 175.5 nm para la longitud. Este tipo de nanopartículas fue la menos frecuente en la muestra, ya que solo aparece en un 3.17%.

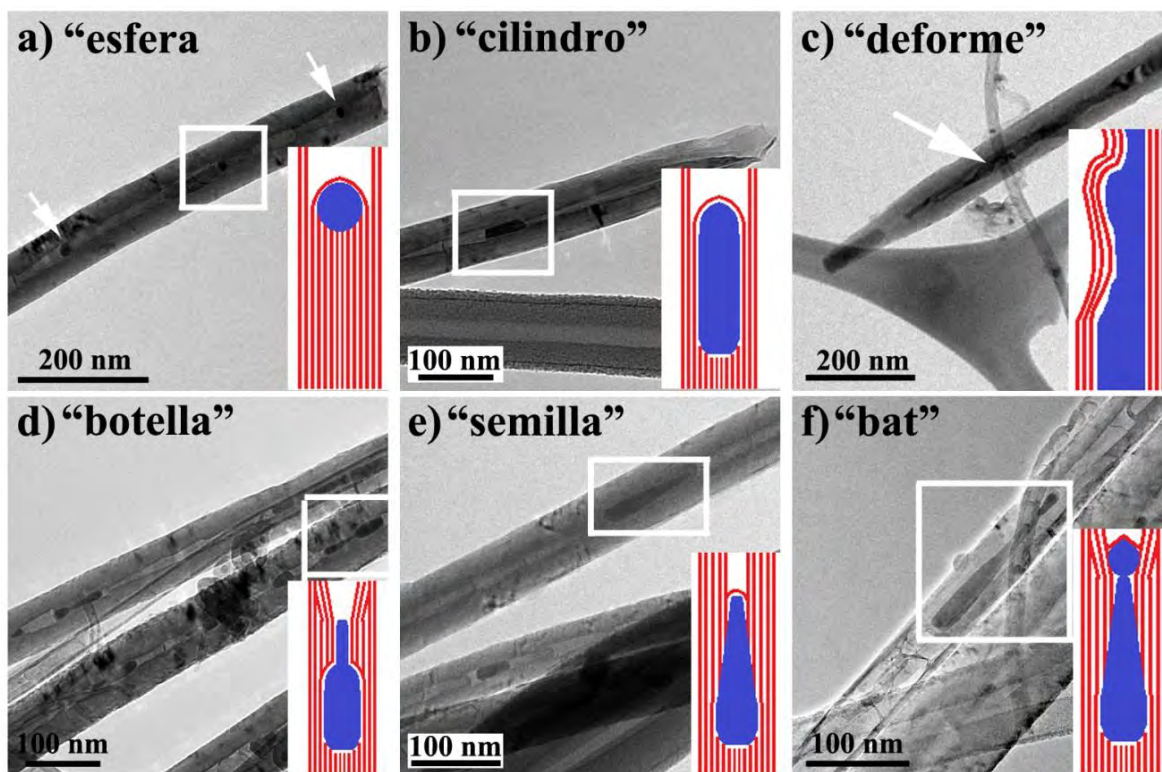


Figura 2.42. Imágenes HRTEM de nanopartículas metálicas encapsuladas en los CN_x sintetizados usando solución acuosa de NaCl al 1% en la trampa. La inserción en cada imagen es un dibujo que representa la forma de cada uno de nanopartículas correspondientes. (a) Nanopartículas "esféricas" encapsuladas en un CN_x cuyos compartimientos tienen forma de campana. El CN_x tiene un diámetro de ~ 86 nm. Las tres nanopartículas tienen un diámetro de ~ 18 nm. (b) Nanopartícula "cilíndrica" encapsulada en una CN_x con hueco formado por compartimientos irregulares. La nanopartícula tiene un extremo plano y el otro redondeado, y su diámetro y longitud son ~ 16 nm y ~ 57 nm, respectivamente. (c) Nanopartícula "deformada" con diámetro irregular y de más de 550 nm. Esta nanopartícula es seguida por una nanopartícula con forma de cilindro en la punta de CN_x cuyas dimensiones del diámetro y longitud son ~ 30 nm y ~ 120 nm respectivamente. (d) Nanopartícula con forma de "botella" cuya base tiene un diámetro de ~ 20 nm, mientras que el cuello tiene ~ 9 nm. El CN_x que la encapsula tiene un diámetro de ~ 80 nm. Esta nanopartícula se encuentra encapsulada junto con otras nanopartículas que tienen otras formas en un mismo CN_x . (e) Nanopartícula "semilla" encapsulada en un CNT tipo bambú cuyo diámetro es ~ 70 nm. Esta nanopartícula tiene un extremo redondeado y el otro agudo. La base de la nanopartícula y su longitud son 18 nm y 106 nm, respectivamente. (f) La nanopartícula con forma de "bate" tiene diámetro irregular y la encapsula un CNT con diámetro de ~ 50 nm. Las nanopartículas "bate" son similares a las tipo semilla, pero tiene una cabeza que le da esa morfología. La base de la nanopartícula tiene un diámetro y la longitud de 21 nm y 176 nm, respectivamente.

Tabla 2.4. Resumen de la morfología, formas, dimensiones and porcentaje de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados cuando se una solución acuosa de NaCl al 1%. Se revisaron 40 imágenes HRTEM y un total de 252 nanopartículas metálicas.

Nanopartícula	Intervalo del Diámetro (nm)	Intervalo de Longitud (nm)	Porcentaje (%)
esfera	5.78-21.26	-	6.75
cilindro	4.73-36.11	8.89-160.60	21.83
deforme	-	34.49-1124.03	15.87
botella	7.61-48.76	37.44-303.45	19.44
semilla	7.32-45.12	14.71-264.66	32.94
bate	10.59-25.05	59.60-175.52	3.17

2.4.3.1.6. CNT puntiagudos

Para continuar con la caracterización de la morfología de la muestra de CN_x sintetizada con la solución acuosa de NaCl al 1% en peso, se presenta el análisis de los CNT puntiagudos individuales. La Figura 2.43 muestra imágenes HRTEM de los CNT individuales con terminación puntiaguda. Las irregularidades en el hueco del CN_x son la causa de la formación de diferentes formas de las puntas. Como en el caso del análisis del caso en que se pone agua en la trampa, los CNT se rompieron en algún momento de la síntesis o durante la caracterización de la muestra. Los recuadros representan la posible forma de ruptura asociada a cada forma de punta. La Figura 2.43a presenta un CN_x con combinación de compartimentos, con hueco bambú tipo III y tipo V, cuyas dimensiones son variables. Esto significa que el compartimento de la punta tiene forma V, tipo campana y es más grande que las anteriores. Además, la punta contiene una nanopartícula metálica que probablemente no está encapsulada debido a la ruptura del CNT. En la formación de esta punta, el compartimento que la compone mantiene su forma cónica, dándole agudeza a la morfología. A su vez, las capas exteriores del CNT están rotas. La nanoestructura formada en este caso es

una reminiscencia a un lápiz, donde la nanopartícula representa la punta. Figura 2.43b presenta un CN_x con la punta más cónica formada por dos compartimientos de bambú Tipo V, seguidos por nanopartículas metálicas de diferentes dimensiones. Los compartimientos tienen aproximadamente las mismas dimensiones. La Figura 2.43c exhibe un CN_x con compartimientos irregulares, el más largo forma la punta y es seguido por otro que encapsula una nanopartícula. El compartimiento en la punta es muy largo y delgado, dándole agudeza a la estructura. El exterior de la punta está rodeado por una capa gráfica que se separó del CNT (véase la flecha). La Figura 2.43d muestra un CN_x formado por compartimientos irregulares, el más grande tiene una nanopartícula encapsulada. Lo particular de este CNT es que tiene una punta redondeada, hecha de una nanopartícula con forma esférica, encapsulada por multicapas gráficas. En la nanopartícula se adjuntan algunas hojuelas de grafito rotas (ver flecha blanca). No está claro si la nanopartícula esférica se formó durante el crecimiento del CNT o se le pegó en algún momento de la preparación de la muestra. Observe que hay muchas nanopartículas esféricas muy pequeñas en la parte un poco debajo de donde se encuentra la nanopartícula esférica grande. La Figura 2.43e es un CNT cuya punta está completamente deformada y es diferente a los otros casos que están formadas por uno o dos compartimientos alineados; la punta tiene dos CNT, uno a cada lado. Adicionalmente, se observan hojuelas gráficas en la punta, lo cual puede significar que esta punta fue formada por la ruptura del CNT. La Figura 2.43f presenta dos CNT, uno de ellos, roto en la punta. El CNT roto está formado por dos compartimientos; el de la punta es el más pequeño y tiene pocas capas, mientras el subsiguiente es más largo y ancho. Hay una nanopartícula entre ellos muy pequeña y al parecer con estructura. Todo este tipo de puntas es posible que también se presenten en el caso de que se usa acetona en la trampa pero lo notable de estos experimentos (agua y solución salina) es que hay una gran cantidad de estos ejemplos en la muestra que se toma para caracterización. Esto nos sugiere que de alguna manera hay un debilitamiento en el crecimiento de los nanotubos de carbono generado por el cambio de la substancia en la trampa. Se realizaron diferentes experimentos para tratar de entender que es lo que está sucediendo y es probable que exista un reflujo del vapor del líquido que se encuentra en la trampa.

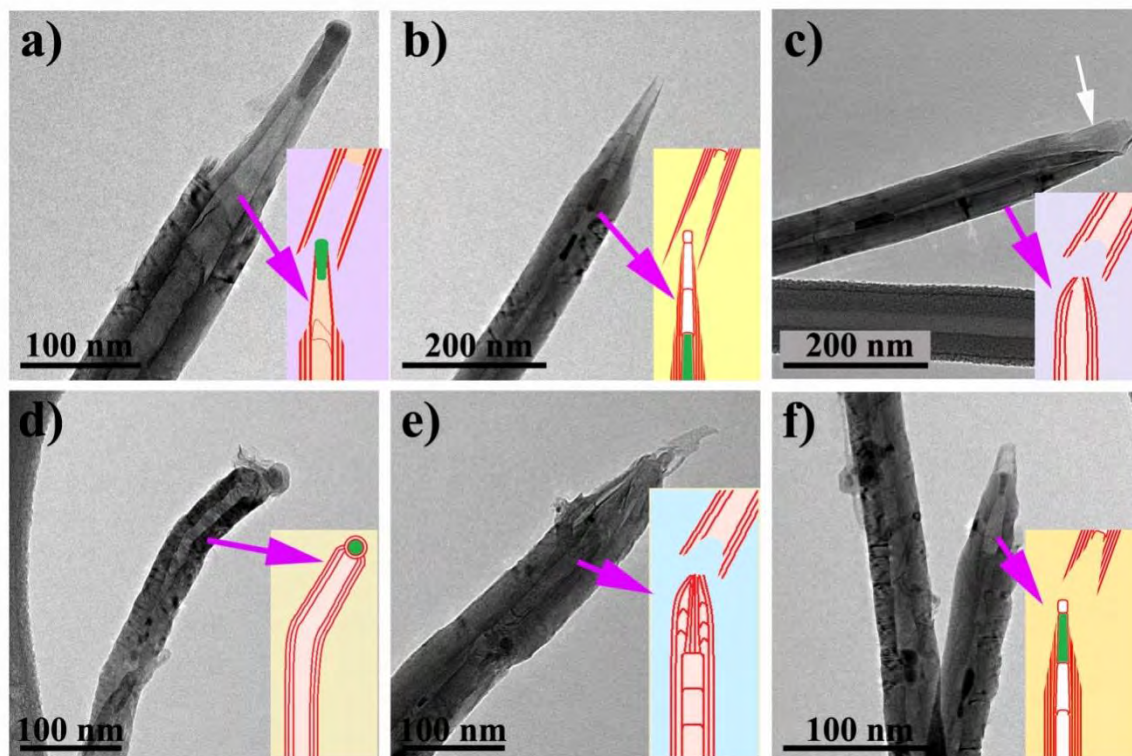


Figura 2.43. Imágenes HRTEM de CN_x individuales que están rotos y tomaron una variedad de puntas. Los recuadros muestran la posible ruta de ruptura en cada caso de la punta formada. (a) CN_x roto con punta bambú tipo IV con compartimentos de diferentes dimensiones. (b) CN_x roto con punta cónica y compartimentos bambú tipo II. (c) CNTs con punta afilada atribuida al compartimento delgado del interior. (d) CNT con hueco tipo campana o cónico largo, cuyas capas externas fueron rotas abruptamente. (e) CNTs con hueco tipo bambú, cuyos compartimentos tienen el mismo diámetro, longitud y distribución uniforme. Uno de los compartimentos contiene una nanopartícula metálica encapsulada. (f) CNT punta afilada compuesto por compartimentos irregulares en sus dimensiones.

2.4.3.1.7. Composición química y estructural

Con el objetivo de conocer la composición de la presente muestra, en la presente sección se muestra el análisis cuantitativo. Este análisis se realizó en HRTEM en el modo EDS, para investigar la presencia de Na y Cl en determinados puntos de las nanopartículas metálicas. El análisis idóneo para este objetivo es el mapeo de línea y se presenta en las Figura 2.44, Figura 2.45, Figura 2.46, Figura 2.47. La Figura 2.44a presenta una imagen de campo oscuro de un CN_x cuya imagen HRTEM fue mostrada en la Figura 2.42c. El CN_x tiene dos nanopartículas encapsuladas, la menor se encuentra en la punta y tiene forma cilíndrica y es de aproximadamente 100 nm, mientras que la mayor es más bien un nanoalambre de

más de 1 μm . La línea roja indica que sobre ese camino trazado se realizó un mapa lineal con el fin de investigar la composición de las nanopartículas metálicas encapsuladas. La Figura 2.44b muestra el perfil de las cuentas obtenidas en el trazo lineal en función de la posición. Las cuentas corresponden a la suma total de fotones de Rayos X detectados para cada uno de los elementos presentes en la muestra. La Figura 2.44c describe una representación de una sección del CN_x en donde se indican tres puntos sobre los cuales se efectuó la cuantificación de los elementos químicos presentes. El punto 1 se define justo en el borde de la partícula, el punto 2 al centro de la partícula y el punto 3 en las capas gráficas del CN_x .

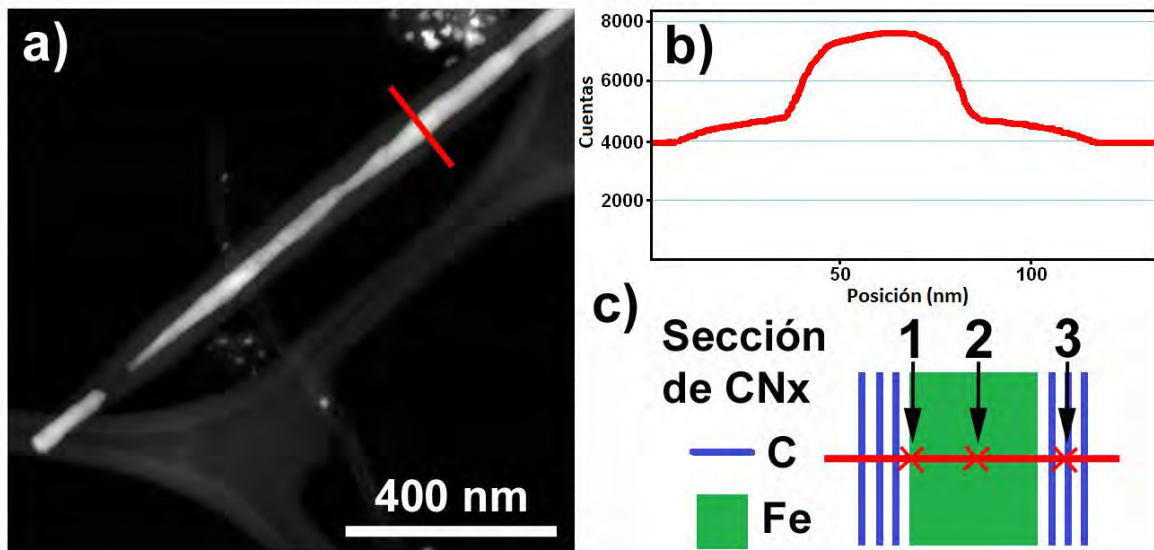


Figura 2.44. Análisis de composición en una nanopartícula metálica encapsulada. (a) Imagen HRTEM tomada en campo oscuro, la línea roja indica el trazo seguido para el mapeo. (b) Perfil del mapa de línea tomado a partir del conteo en función de la posición. Este perfil de línea es la suma del conteo de cada uno de los elementos químicos presentes en la muestra. (c) Representación esquemática del trazo de la línea de mapa en un CN_x , indicando tres puntos marcados con una cruzeta en donde se realizó un EDS y la cuantificación de los elementos presentes en esos puntos.

La Figura 2.45a muestra el espectro EDS realizado en el punto 1 del mapa lineal. El recuadro superior izquierdo es un dibujo de una sección del CN_x en donde se indica con una línea roja el trazo correspondiente al mapa lineal. En la línea se marca con una cruz la posición aproximada del punto 1, justo en el borde de la nanopartícula encapsulada. La gráfica del espectro es la original del análisis y para ver en detalle, se ha insertado la magnificación de la región encerrada en el recuadro azul. La Figura 2.45b muestra las curvas del perfil de cada uno de los elementos presentes en la nanopartícula mostrada como cuentas en función de la

posición. Cada uno de los perfiles se obtuvo en diferentes colores: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). Esta gráfica es también la original que fue obtenida en el mapeo lineal, en donde la línea 1 marca el punto en donde fue obtenida la cuantificación. La Figura 2.45c exhibe la tabla que resume la cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 1 en la nanopartícula. Esta tabla fue tomada tal como fue obtenida en el software para el EDS del TEM. Se investigó el porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos en la muestra. Los porcentajes en peso mayores se obtuvieron para el C y el N, 58.01 % y 41.58 % respectivamente y porcentajes menores para el O y el Na, 0.27 % y 0.11 % respectivamente. Es difícil concluir algo con respecto a estos últimos elementos.

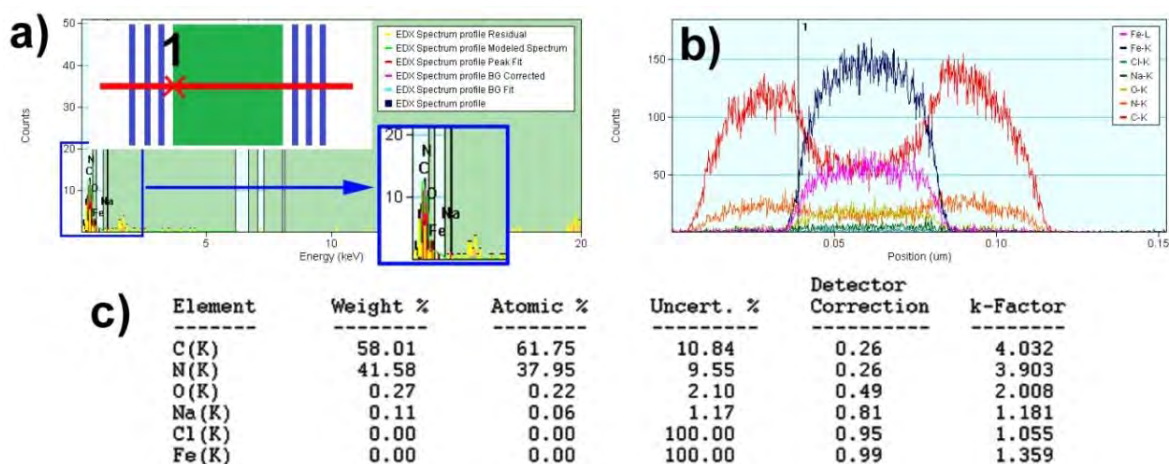


Figura 2.45. (a) Análisis EDS realizado en el punto 1. El recuadro muestra una sección del CN_x en donde se indica la posición aproximada del punto 1, justo en el borde de la nanopartícula encapsulada. (b) Curvas del perfil de cada uno de los elementos presentes en la nanopartícula. Cada color corresponde a los siguientes elementos: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). Esta gráfica es la original que fue obtenida en el mapeo lineal, en donde la línea 1 marca el punto en donde fue obtenida la cuantificación. (c) Tabla que resume la Cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 1. Esta tabla fue tomada tal como fue obtenida en el software para el EDS del TEM.

La Figura 2.46a Muestra el espectro EDS realizado en el punto 2 del mapa lineal. La organización es similar a la Figura 2.45a, solo que para este caso se cambió la posición del punto de escaneo para investigar el EDS. Como puede verse en Figura 2.46b, el análisis fue realizado a la mitad de la nanopartícula y se usaron los siguientes colores para identificar a los perfiles en función de la posición de los elementos presentes en la nanopartícula: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). Esta gráfica es

también la original que fue obtenida en el mapeo lineal, en donde la línea 1 marca el punto en donde fue obtenida la cuantificación. La Figura 2.46c exhibe la tabla que resume la cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 1 en la nanopartícula. En este caso solo se detectó el C y el Fe, 47.20 % y 52.79 % respectivamente. La Figura 2.47a exhibe el espectro EDS realizado en el punto 3 del mapa lineal. La organización es similar a las figuras anteriores, pero para este caso se cambió la posición del punto de escaneo para investigar el EDS, en las paredes del nanotubo, tal como aprecia en Figura 2.47b. En este análisis se usaron los siguientes colores para identificar a los perfiles en función de la posición de los elementos presentes en la nanopartícula: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). La Figura 2.47c exhibe la tabla que resume la cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 2 en la nanopartícula. En este caso solo se detectó el C y el N, 96.65 % y 3.34 % respectivamente.

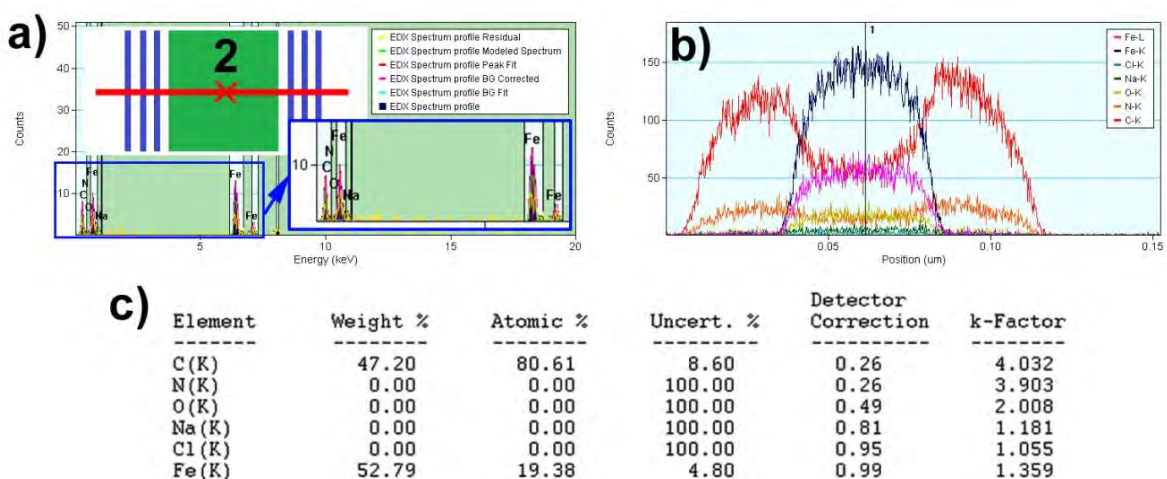


Figura 2.46. (a) Análisis EDS realizado en el punto 2. El recuadro muestra una sección del CN_x en donde se indica la posición aproximada del punto 2, justo en el centro de la nanopartícula encapsulada. (b) Curvas del perfil de cada uno de los elementos presentes en la nanopartícula. Cada color corresponde a los siguientes elementos: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). Esta gráfica es la original que fue obtenida en el mapeo lineal, en donde la línea 1 marca el punto en donde fue obtenida la cuantificación. (c) Tabla que resume la Cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 1. Esta tabla fue tomada tal como fue obtenida en el software para el EDS del TEM.

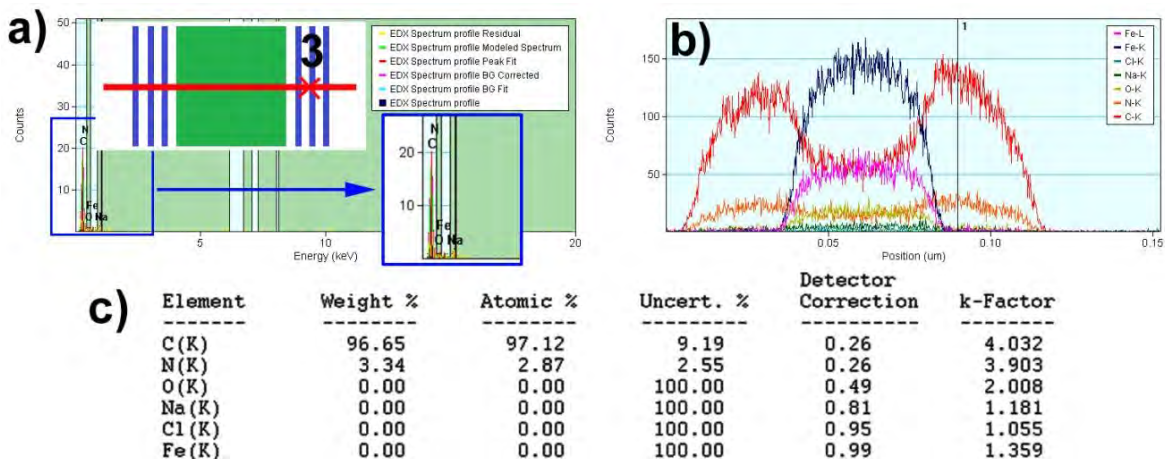


Figura 2.47. (a) Análisis EDS realizado en el punto 3. El recuadro muestra una sección del CN_x en donde se indica la posición aproximada del punto 3, en las capas gráficas del CNT **(b)** Curvas del perfil de cada uno de los elementos presentes en la nanopartícula. Cada color corresponde a los siguientes elementos: FeL (rosa), FeK (azul marino), C (rojo), N (naranja), O (amarillo), Na (verde) y Cl (azul). Esta gráfica es la original que fue obtenida en el mapeo lineal, en donde la línea 1 marca el punto en donde fue obtenida la cuantificación. **(c)** Tabla que resume la Cuantificación de los elementos químicos presentes en el punto que marca la posición 1. Esta tabla fue tomada tal como fue obtenida en el software para el EDS del TEM.

Para conocer un poco de la estructura de las nanopartículas encapsuladas, se obtuvo la transformada de Fourier en las imágenes HRTEM lo cual se presenta en la Figura 2.48. En la Figura 2.48a se observa la punta de un CNT que contiene una nanopartícula con relación de aspecto 2 y con forma cilíndrica, debido a que tiene más capas de un lado que del otro da la impresión que es un dedo. Se obtuvo la transformada de Fourier sobre la el cuadro punteado marcado en la imagen. La transformada de Fourier se puede ver en el recuadro inferior izquierdo, de donde se puede observar que el patrón no se formó muy bien, sin embargo se puede identificar que dos de los puntos están relacionados con el hierro por los planos (110) y con el carbono grafítico por medio de la familia de planos (101). El recuadro superior derecho muestra la magnificación de la zona encerrada en el cuadro donde se aplicó la transformada de Fourier. La Figura 2.48b muestra otro CNT de ~12 nm de diámetro, que contiene una nanopartícula encapsulada con relación de aspecto 2. Nuevamente, la transformada de Fourier fue aplicada en el recuadro marcado en la imagen cuyo patrón se observa en la parte superior derecha. El patrón de difracción muestra una partícula cristalina, ya que se observa solo los puntos para una familia de planos que corresponden al hierro (110).

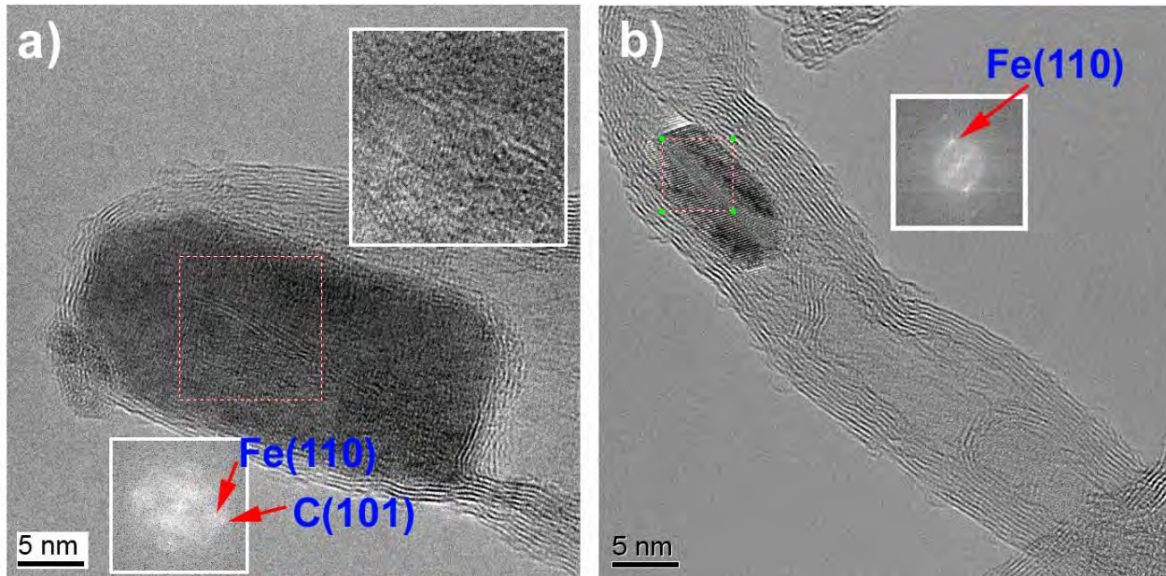


Figura 2.48. Imágenes HRTEM de CN_x que contienen nanopartículas en su interior. Los CN_x fueron sintetizados usando una solución acuosa de NaCl al 1 en peso % en la trampa. (a) CN_x con una nanopartícula encapsulada en la punta, la cual es similar a un dedo. La transformada de Fourier fue aplicada en aproximadamente en el centro de la nanopartícula (ver cuadro rojo). Los recuadros son: el superior es una magnificación de la zona donde se aplicó la transformada de Fourier el recuadro inferior es la transformada de Fourier. (b) CN_x que contiene una nanopartícula encapsulada en su hueco, en donde le fue aplicada la transformada de Fourier en la zona encerrada en el cuadro rojo. El recuadro muestra la transformada de Fourier de dicha zona.

2.4.3.2. Caso 15.48 % NaCl en peso en agua

2.4.3.2.1. Morfología de los CN_x

Las imágenes de SEM en la Figura 2.49 representan los CN_x crecidos en sustrato Si/SiO₂ sintetizados con solución acuosa de NaCl a aproximadamente media saturación (15.48 % en peso de NaCl) mediante CVD. En la Figura 2.49a se muestra una imagen SEM de la parte media del bosque de CN_x . En esta imagen, es posible observar que los nanotubos tienen diámetros aparentemente uniformes, algunos de ellos tienen terminación aguda (véase el triángulo); también algunos de los nanotubos tienen protuberancias (ver cuadrados) y ramificaciones (véase la flecha). En la Figura 2.49b se presenta una zona diferente de la muestra en donde se ve con mejor claridad los nanogrupos que están en la superficie de los nanotubos de carbono (ver cuadro). De acuerdo con Seah *et al.* [57] la morfología de nanogrupos puede deberse a la aglomeración de material catalítico. En la misma imagen también se aprecian nanotubos CN_x con terminación en punta aguda.

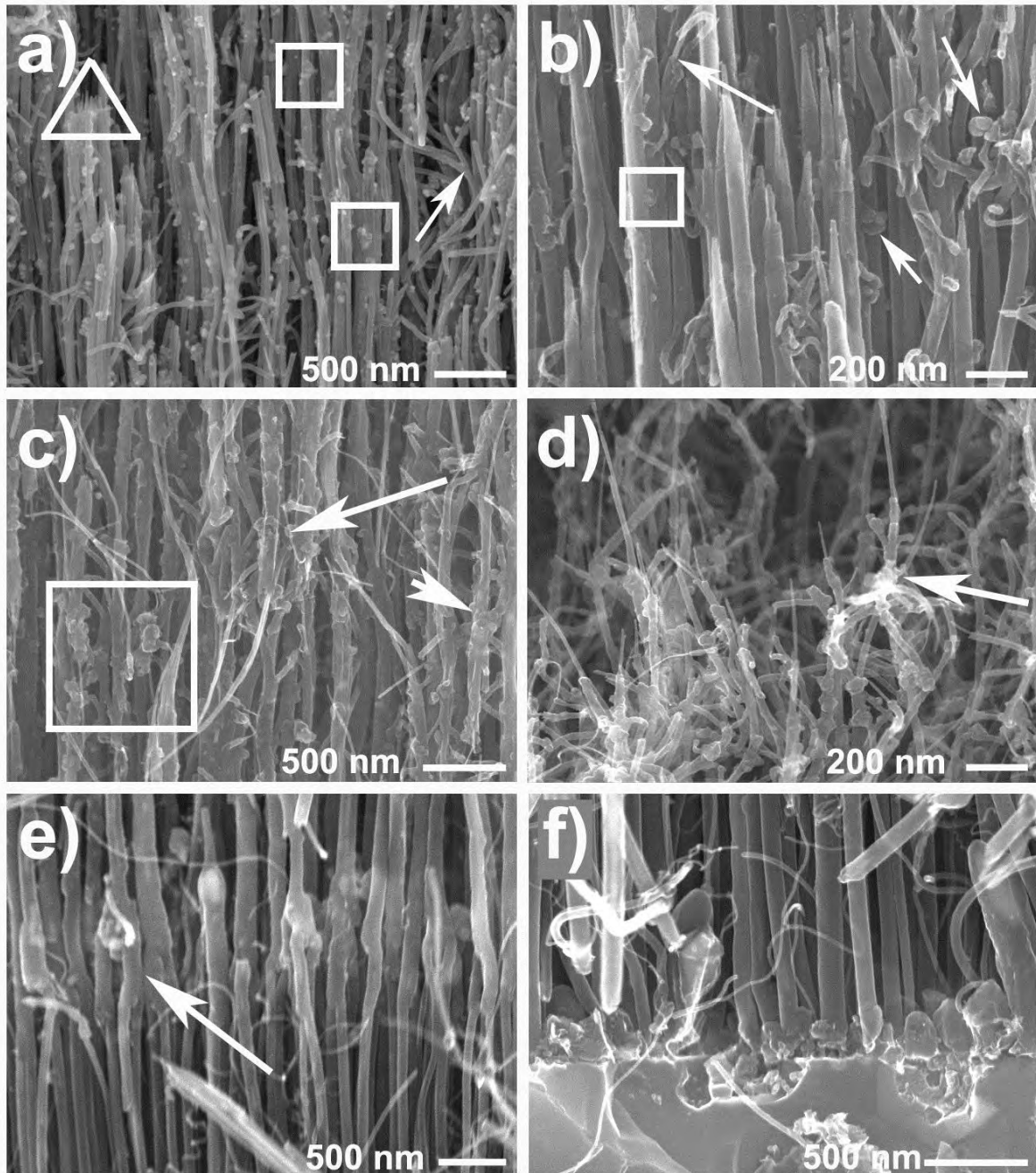


Figura 2.49. Imágenes SEM de CN_x sintetizadas en Si/SiO_2 sintetizados utilizando solución acuosa saturada (26.92%) de NaCl en la trampa del CVD. **(a-c)** Imagen de la parte media que muestra nanotubos de carbono alineados con algunos defectos: nanogrupos, ramificaciones y puntas rotas; **(d)** manojos de entrelazados CNT dejando expuesta las capas interna que son CNT muy delgados; **(e)** uniones formadas por CN_x con morfología de pantalón; **(f)** parte inferior del sustrato con daño en diferentes zonas.

En la Figura 2.49c se muestran un conjunto complicado de manojos de CN_x con superficie accidentada cubierta por nanogrupos y ramificaciones, de donde salen CN_x largos y delgados. La Figura 2.49d presenta la parte superior del tapete de los CN_x . Estos tubos son más delgados que los tubos están en la parte media de los tapetes mostrada anteriormente; están compuestos por tubos entrelazados y unidos, y los nanotubos delgados salen probablemente de la parte interior de los tubos principales que se (véase la flecha). Las Figura 2.49e y la Figura 2.49f presentan la parte inferior del tapete de CN_x , cerca del sustrato. En esta imagen se muestran estructuras verticales con morfología ramificada (ver las flechas), en algunos de ellos se alcanza a observar la nanopartícula catalítica. La característica de este tipo de nanotubos de carbono se analiza más adelante, donde se presentan imágenes de TEM. Como puede verse, el sustrato está altamente dañado de donde salen CN_x (Figura 2.49f) y se ven llenos de material catalítico aglomerado. Esta situación no se observa regularmente cuando la acetona o el agua se utilizan en la trampa. Podemos especular que Na y Cl podrían ser responsables por este daño [64-66].

2.4.3.2.2. Morfología de los huecos

La Figura 2.50 muestra imágenes HRTEM de nanotubos de carbono CN_x con defectos en la morfología fabricados usando la solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso. En general se observó que los CN_x tienen la misma estructura que los sintetizados con agua, pero se presentaron en la muestra seleccionada en diferentes porcentajes. Las morfologías más comunes fueron bambú tipo II, III, IV y V (véase la Figura 2.). También se observaron defectos adicionales en los huecos de los nanotubos de carbono. La distribución de diámetros de los tubos se obtuvo midiendo 500 CNT a partir de 50 imágenes HRTEM. La distribución del diámetro se muestra en la en la Figura 2.51. La Figura 2.50a muestra CNT con tres morfologías diferentes en los huecos, dos de ellas se observaron en el caso cuando se usó solo agua en la trampa: los CNT delgados tienen defectos por pliegues que corresponden al distorsionado tipo I (ver figura) y los que se forman con compartimentos cortos y separados por capas no bien definidas, tipo bambú II (señalado en la figura). El tercer grupo son las uniones unidimensionales (1D). La Figura 2.50a contiene también un CN_x con compartimentos inflados o circulares (véase la flecha). Los compartimentos son bambú tipo II. La Figura 2.50b presenta dos tipos de CN_x uno de diámetro grande y otro de diámetro pequeño. El CN_x más grueso corresponde a la unión conformada por dos tipos de bambú tipo III y IV. El tipo de bambú determina el diámetro del CN_x . La parte superior de CN_x es de tipo III y parte de abajo es de tipo IV. Los compartimentos en CNT tipo III están más separados que los compartimentos en tipo IV. Además de la separación, la forma de los compartimentos es diferente: el tipo III es más rectangular, mientras que el tipo IV es triangular. Las formas de determinar el diámetro: CN_x tipo III es un tubo delgado (~ 37 nm) mientras que el CN_x tipo IV es más grueso (~ 53 nm); este tipo de uniones se les ha llamado unión ID porque une MWCNT con CN_x .

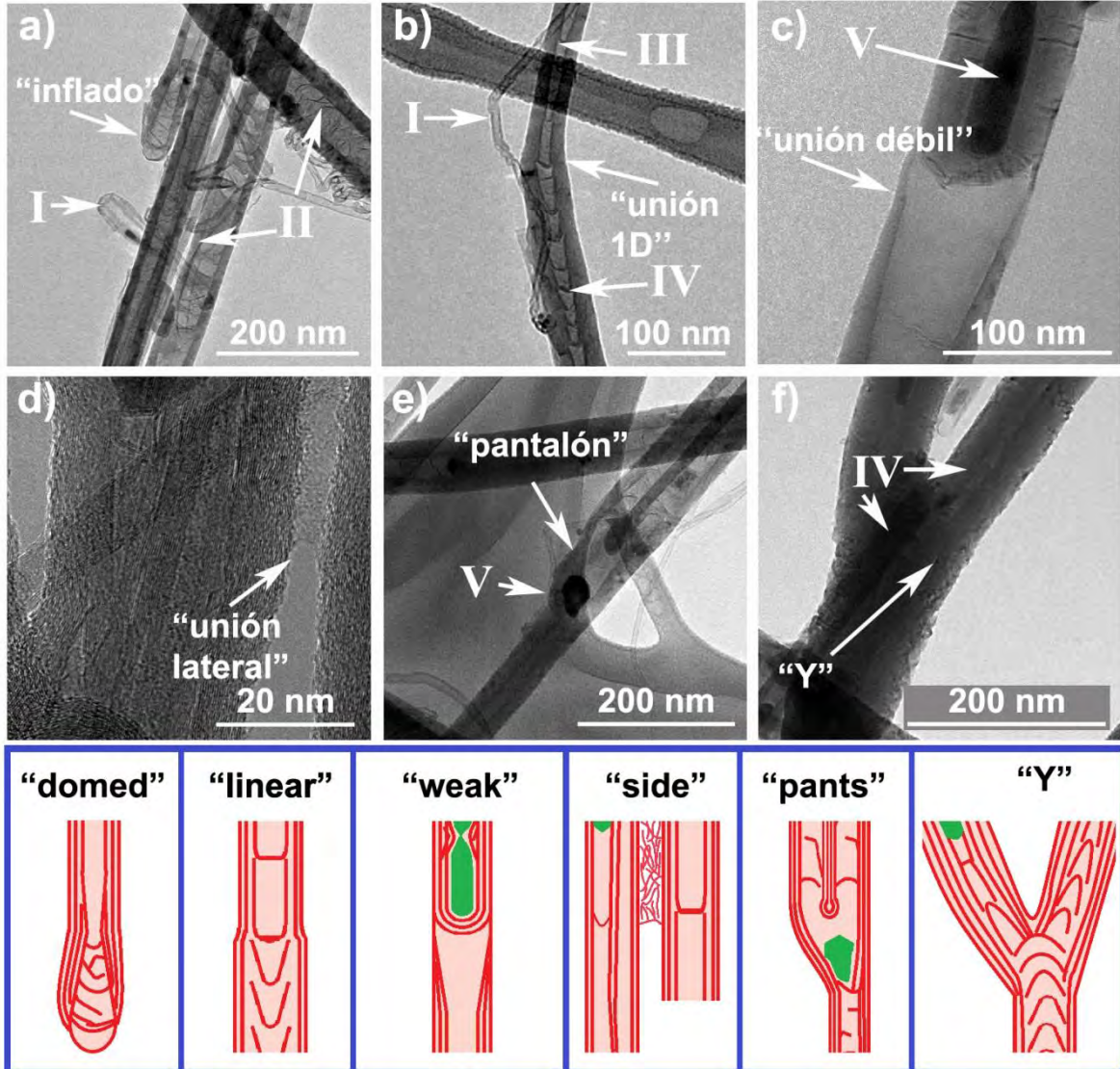


Figura 2.50. Imágenes HRTEM de los defectos en el hueco en los CN_x crecidos en el sustrato de óxido de silicio sintetizado usando solución acuosa de NaCl a 15.48 % en peso en la trampa. El dibujo representa los diferentes defectos observados: uniones 1D y 2D. En cada imagen se indica el tipo de defecto del hueco antes marcado en la Figura 2.27: I, II, III, IV y V. (a) CN_x tipo bambú con morfología CN_x tipo inflado. La terminación del compartimento es circular. (b) Unión 1D formado por CN_x tipo III (arriba) y CN_x tipo IV (abajo). (c) Unión 1D con enlace débil entre dos compartimentos diferentes: uno lleno y uno triangular vacío. (d) Unión 2D de CNT adyacentes. (e) Unión 2D hecha de tres CNT formando una nanoestructura tipo pantalón. (f) Unión 2D formando una nanoestructura Y con tres CNT.

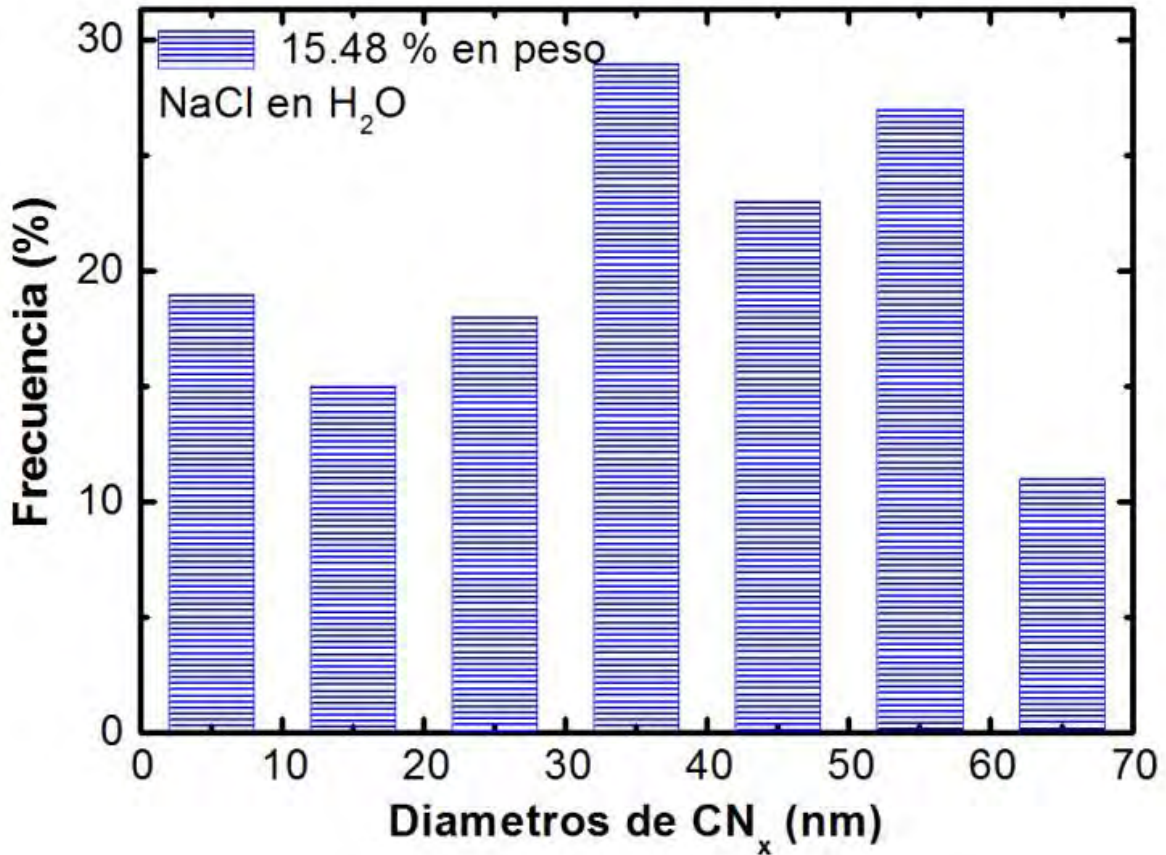


Figura 2.51. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso (medio saturado). Para esta distribución se midió un total de 500 tubos presentes en 50 imágenes de HRTEM.

Xu et al. (13) demostraron que el tamaño y la separación de los compartimentos están directamente relacionados con el nivel de dopaje en los CN_x. Por lo tanto, podemos considerar que existe una alteración en la síntesis que permitió esta diferencia en el dopaje produciendo esta clase de defectos [67-68]. La Figura 2.50c exhibe una unión formada por dos tipos de compartimentos (llamada unión débil porque en la unión de los compartimentos se ven menos capas grafiticas. El compartimento superior está cerrado por aproximadamente 60 capas de grafito (~ 20 nm de espesor) y se llenó con una nanopartícula metálica. El compartimento inferior está débilmente unido al compartimento superior por aproximadamente 10 capas y está vacía. Después de la unión, el número de capas aumenta gradualmente formando un diámetro uniforme CNT de ~ 78 nm y formando compartimentos cónicos o tipo campana. Las uniones bidimensionales (2D), también se observaron en la muestra. Por ejemplo, la Figura 2.50d describe una unión 2D formada lateralmente por la unión de dos CN_x. Como se indica con las flechas, los CN_x. De lado izquierdo los están unidos por capas grafiticas y por

el lado derecho los une una capa de carbono catalítico o carbono amorfo. La Figura 2.50e representa una unión 2D como con forma de "pantalones". La unión se forma por tres CN_x , dos de ellas son paralelas y tienen diámetros de ~ 45 nm, mientras que el tercero se encuentra en la parte inferior y tiene un diámetro de ~ 52 nm. En el cruce de los tres CN_x , se observa una nanopartícula metálica encapsulada, la cual tienen una forma irregular que probablemente determino la formación de la unión. La Figura 2.50f enseña una unión tipo "Y", que también está formada por tres CN_x . Esta es una unión 2D que tiene un CN_x de diámetro grande, el cual sirve de tallo para sostener las dos ramificaciones que dan la parte superior de la "Y". Los CN_x que fungen como las ramas de la unión "Y" son más delgadas (~ 80 nm) que el tallo (~ 115 nm). La formación de esta unión "Y" está dada por CN_x con hueco cuyos defectos son bambú con forma de campana o cónicos. Este tipo de nanoestructuras también han sido fabricados otros autores [42-43].

Tabla 2.5. Resumen de los diferentes tipos de huecos en los CN_x sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 15.49% en peso en la trampa. Los tipos de huecos se comparan en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje para cada caso. Los datos se obtuvieron a partir de la medición de 500 CNT.

Tipo de hueco	Intervalo de diámetro (nm)	Porcentaje (%)
I	5.89 - 23.39	16
II	17.46 - 102.78	26
III	10.78 - 66.70	14
IV	39.31 - 117.78	7
V	26.24 - 110.82	14
uniones	13.59 - 111.69	22

La Tabla 2.5 muestra una lista de cada tipo de defecto que se presentaron en los nanotubos de carbono en función de los diámetros y del porcentaje en el que se observaron estos defectos. Contamos 500 CN_x , observando en general la misma morfología del hueco con el tipo de bambú similar a los que se encontraron en el caso del agua y la solución acuosa de NaCl de baja concentración en peso (1%). Sin embargo, los porcentajes en esta muestra son diferentes que los previos que se encontraron en los otros casos vistos en las secciones anteriores. La

Tabla 2.5 desglosa los datos del análisis de la muestra para cada tipo de hueco y sus correspondientes diámetros y el porcentaje de cada tipo de defecto. Como se mencionó anteriormente, en esta muestra se observaron CNT con huecos del tipo I al V, sin embargo en este análisis solo se incluyeron las uniones (Figura 2.51). De este análisis, los nanotubos más delgados con morfología distorsionada (tipo I) presentaron diámetros que van desde 5.89 nm hasta 23.39 nm y el porcentaje de este tipo de nanotubos es de 16 %, que es mucho menor que los casos vistos anteriormente. En general, los nanotubos de carbono tipo I son de diámetros pequeños. Los tubos más anchos corresponden a los de tipo bambú tipo IV, pero no son los más frecuentes pues su porcentaje solo fue del 7%. Mientras que el tipo bambú II fue el más frecuente con un 26% y con diámetros dentro del intervalo 17.46 - 102.78 nm. Los CNT con huecos tipo III y V alcanzaron el mismo porcentaje, 14%, aunque sus diámetros son muy dispares, pues para el tipo III es de 10.78 a 66.70 nm, mientras que para el tipo V es de 26.24 a 110.82 nm. Las uniones, que también aparecieron en esta muestra alcanzaron un porcentaje de 22% del total; cabe señalar que se encontraron morfologías muy interesantes cuyos diámetros están dentro del intervalo 13.59 - 111.69.

2.4.3.2.3. Nanopartículas externas

En la muestra sintetizada con solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso, también se estudió la formación de grumos y de nanopartículas encapsuladas. En este primer apartado sobre nanopartículas se presenta el análisis de las que crecen fuera de los CN_x . La Figura 2.52 muestra los nanotubos de carbono con nanogrupos adjuntos o encapsulado, pero pegados en la superficie de los CN_x . Para representarlos pictóricamente, se anexaron dibujos debajo de las imágenes que representan las diferentes morfologías observadas. Los diferentes nanogrupos exhibieron diferentes morfologías: cebolla, semilla, pera y facetado. La Figura 2.52a muestra la estructura de nanogrupo con forma de "cebolla" o multicapa. Esta morfología es similar a la cebolla que fue observada en el caso del agua. La estructura de cebolla presenta una nanopartícula esférica encapsulada por capas de gráficas. En esta imagen HRTEM los nanogrupos multicapa o cebolla se mantiene cerca del CNT puede ser la cabeza de un CNT más delgado. Este nanogrupo presentado en la imagen HRTEM tiene un diámetro de ~30 nm. La Figura 2.52b representa el nanogrupo con forma de "semilla". La característica principal de este tipo de nanogrupo es que tiene un CNT que creció en seguida de la punta. Entonces probablemente la forma de la protuberancia está directamente correlacionada con el crecimiento de CNT, que efectúa la presión sobre la nanopartícula y da lugar a la punta de la semilla [69]. La Figura 2.52c presenta el nanogrupo con morfología tipo "pera". El nanogrupo con forma de pera mostrada en la imagen HRTEM tiene una longitud y una anchura de ~40 nm y ~10 nm, respectivamente. El nanolump tipo "pera" está encapsulado por una capa gráfica de ~5nm y aparece entre un grupo de nanogrupos en su mayoría esféricos

presentes en la muestra. La Figura 2.52d exhibe un nanograno facetado ya que sus caras están formadas simétricamente y no redondeadas como en los casos previos. En general, este tipo de grumos aparece rodeado por una cantidad mayor de capas de carbono gráfico que los otros bultos (cebolla, semilla o pera). El cambio en la morfología del catalizador en forma de grumos se produce en el crecimiento de los CNT, específicamente el facetado, se atribuye a un aplanamiento en la partícula cuando las paredes internas continúan creciendo [70], como indica la flecha en la Figura 2.52d. La distribución del diámetro de nanogramos en esta muestra se presenta en la Figura 2.53.

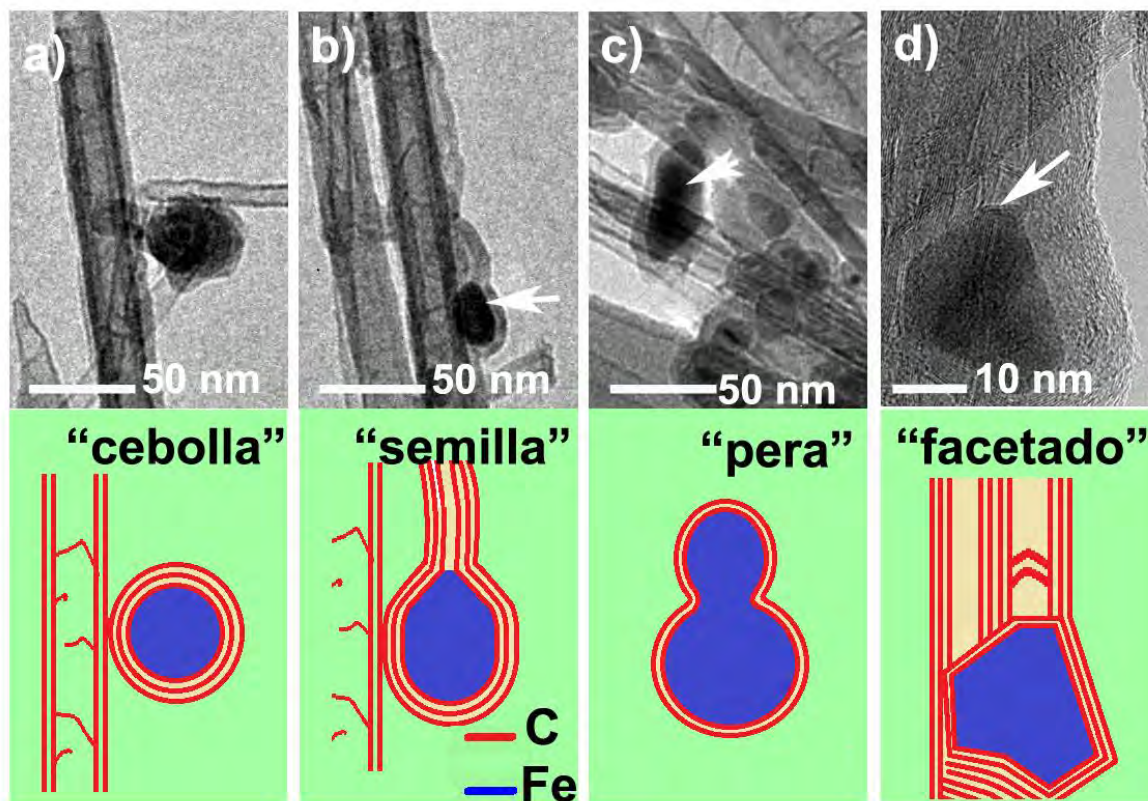


Figura 2.52. Imágenes HRTEM de grumos observados en la muestra de CNT sintetizado con una solución acuosa de NaCl a 15.49% en peso (medio saturado). Las morfologías diferentes están representadas con dibujos en la parte inferior de cada micrografía HRTEM. (a) Nanograno tipo “cebolla” o “multicapa”, observada cerca de diferentes nanotubos de carbono. (b) Nanograno tipo “semilla” en la punta de un CNT que está unido a un CNT mayor. (c) Nanograno tipo “pera” que aparece entre otros nanogramos y manojos de CNT. (d) Nanograno tipo “facetado” encapsulado por capas gráficas.

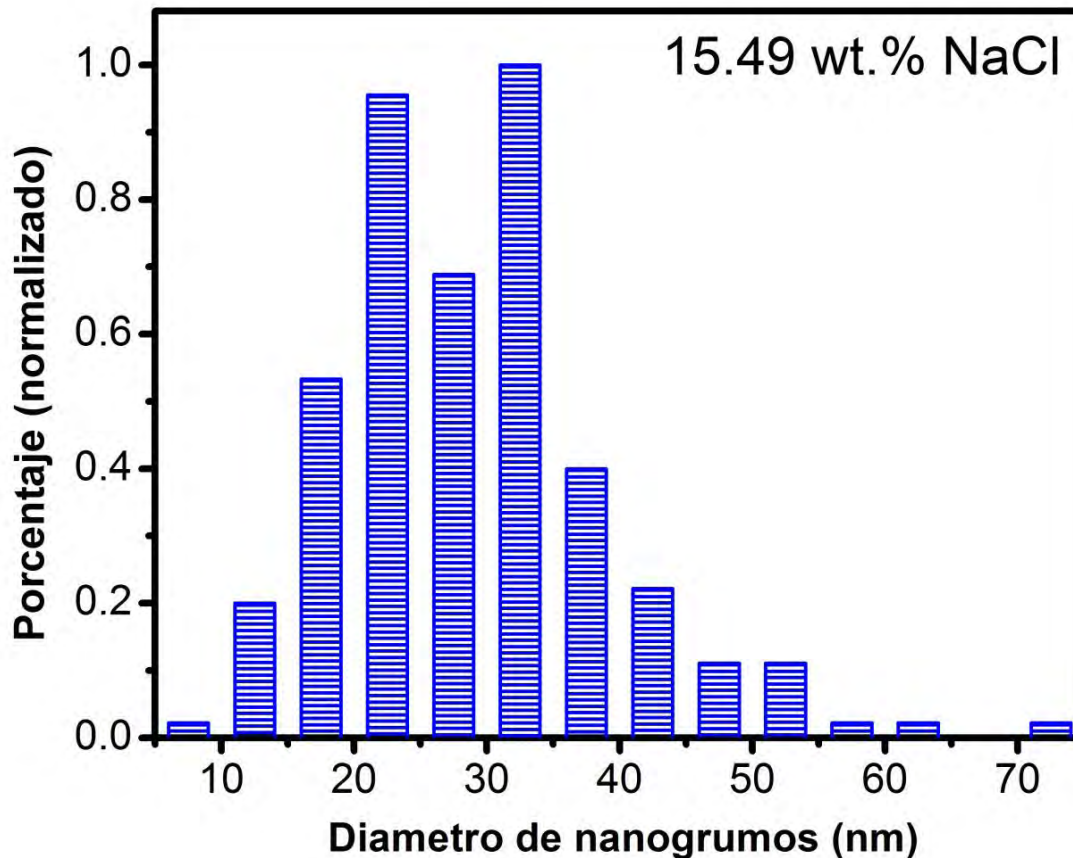


Figura 2.53. Distribución de los diámetros de los nanogrupos que aparecen pegados en la superficie de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 15.49% en peso equivalente a media saturación. Para esta distribución se midió un total de 194 grupos presentes en los nanotubos de las imágenes de HRTEM.

2.4.3.2.4. Nanopartículas encapsuladas

En esta sección se presenta el estudio de las nanopartículas metálicas encapsuladas en la parte hueca o interna de los CN_x . La Figura 2.54 muestra las imágenes HRTEM representativas de las nanopartículas encapsuladas que fueron clasificadas en términos de la forma y dimensiones (espesor y longitud). La mayoría de ellas tienen una geometría irregular que conduce a diferentes formas, como se puede ver en las inserciones de los dibujos que representan a cada tipo de nanopartícula. La Tabla 2.6 resume las dimensiones y el porcentaje de las formas de nanopartículas diferentes que se encuentran en la muestra de CN_x sintetizados con la solución acuosa de NaCl al 15.49 en peso en la trampa. Los porcentajes correspondientes fueron obtenidos realizando el mismo procedimiento usado en los análisis previos de nanopartículas encapsuladas.

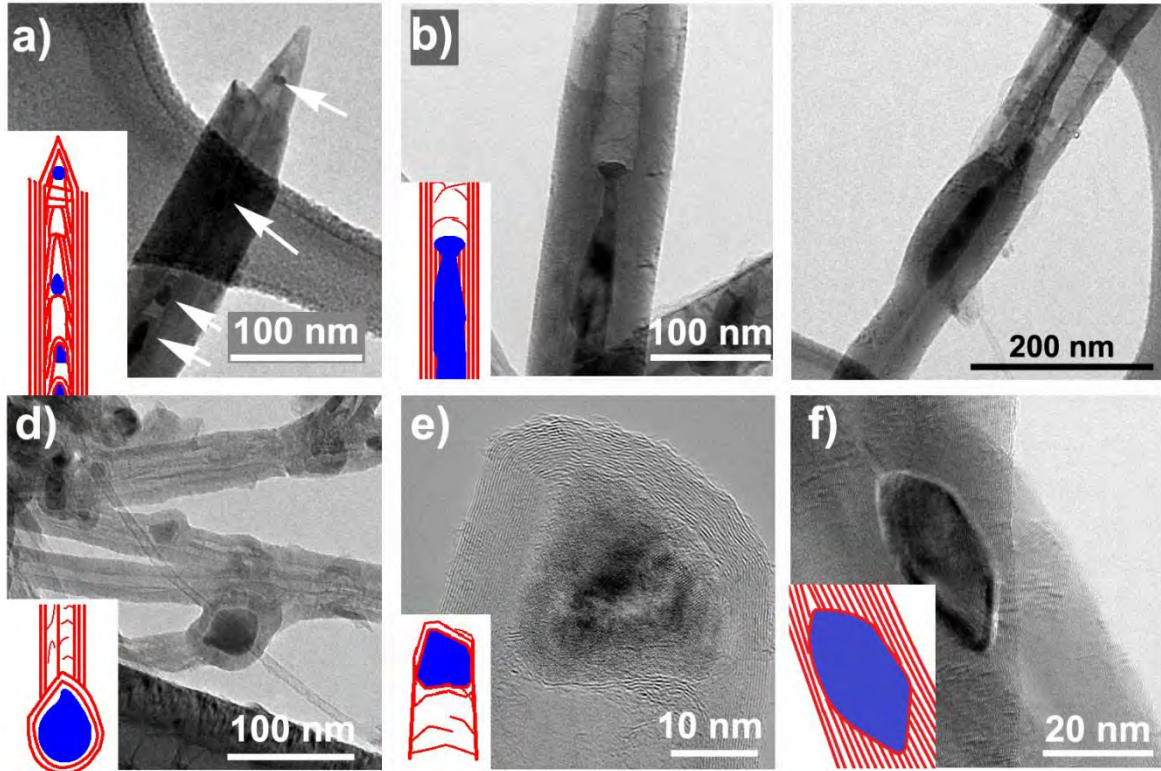


Figura 2.54. Imágenes HRTEM de nanopartículas metálicas encapsuladas en el hueco de los CN_x sintetizados con una solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso (media saturación). La inserción en cada imagen representa la forma de la nanopartícula correspondiente; (a) CN_x que contiene un grupo de pequeñas nanopartículas distribuidas a lo largo del hueco con diferentes formas: esférica, rectangular, semilla, faceta y oval; (b) Nanopartícula con forma de bate de beisbol compuesta por dos secciones: la parte inferior tiene una morfología ovalada, mientras que la parte superior es similar a una tapa; (c) Nanopartícula de forma ovalada seguida de dos CN_x formando una unión bidimensional. Además la nanopartícula pequeña aparece en la base de uno de los tubos, que aparentemente escapó de la nanopartícula más grande; (d) Uniones multi-terminales formadas por CNT con diferentes huecos y nanopartículas encapsuladas en diferentes sitios de las nanoestructuras; (e) Nanopartícula pequeña facetada en la punta de un CNT; (f) nanopartícula metálicas con bordes facetados que le dieron forma de semilla.

La Figura 2.54a presenta un CN_x con multi-nanopartículas de diferentes morfologías: semilla, rectangular, esfera, polígono, y ovaladas. La nanopartícula más pequeña de es ~ 4 nm. La Figura 2.54b muestra un CN_x con una nanopartícula larga con forma irregular, similar a un bate de béisbol. La parte superior es plana y es seguido por el hueco del CN_x , mientras que el resto del bate está rodeado por capas de carbono gráfico. El diámetro de la nanopartícula es irregular, pero su longitud es más de 180 nm. La Figura 2.54c muestra una nanopartícula irregular con morfología ovalada y en la parte superior se aprecian

dos CN_x , formando una unión 2D. La nanopartícula encapsulada con forma ovalada tiene una terminación hecha de una nanopartícula más pequeña que posiblemente fue sometida a una presión separándose de la grande para formar otro CN_x diferente al inferior. Esta nanopartícula tiene un diámetro irregular y longitud de ~ 190 nm considerando la nanopartícula esférica. La Figura 2.54d exhibe nanoestructuras ramificadas o multiterminales construidas de CN_x con huecos irregulares y nanopartículas de diferentes formas. De esta imagen se destaca principalmente la que tiene forma de semilla. La Figura 2.54e presenta una magnificación de una nanopartícula pequeña (~ 20 nm) con morfología tipo facetada (realmente es difícil decir que lo es). La nanopartícula está cubierta por aproximadamente 10 capas de carbono grafitico en la parte superior. Mientras que en el lado izquierdo de la nanopartícula está cubierto por ~ 20 capas. Esta nanopartícula se encuentra en la punta de un CNT que en algún momento se rompió. La Figura 2.54f describe la estructura de nanopartícula en forma de semilla que también se observó entre las nanopartículas encapsuladas. La forma de semilla de esta nanopartícula es también tipo facetada cuyas dimensiones son: ~ 20 nm y ~ 30 nm de anchura y longitud, respectivamente.

Tabla 2.6. Resumen de la morfología, formas, dimensiones and porcentaje de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados cuando se una solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso (medio saturado).

Nanopartícula	Intervalo del Diámetro (nm)	Intervalo de Longitud (nm)	Porcentaje (%)
facetada	19.27-60.20	-	9.68
semilla	9.05-39.31	17.00-59.03	27.96
rectangular	12.52-21.03	15.60-31.26	3.23
esfera	8.06-36.05	-	8.60
ovalada	4.96-31.13	11.48-125.62	43.01
deforme	7.97-38.46	84.48-348.00	7.53

2.4.3.2.5. CNT puntiagudos

Para el análisis morfológico completo de la muestra, también se estudió la morfología de los CNT rotos con terminación puntiaguda. La Figura 2.55 presenta imágenes HRTEM de los CNT puntiagudos individuales. La variedad en el hueco de los CN_x puede atribuirse a las diferentes formas observadas en los nanogrupos y nanopartículas encapsuladas y a la combinación de los huecos en un mismo CN_x . Como se mencionó anteriormente, los CNT se rompieron en algún momento de la síntesis o durante el manejo de la muestra para la caracterización. Algunos ejemplos de los CN_x rotos con forma puntiaguda se exhiben en la Figura 2.55. La forma posible de ruptura está representada en los dibujos de las inserciones en cada caso. Por ejemplo, en la Figura 2.55a, el hueco es bambú tipo IV con compartimentos de dimensiones no uniformes. El compartimento que forma la punta es cónico con terminación plana y es un poco más ancho que el resto de los compartimentos. Los compartimentos del CNT tienen ~ 20 nm, mientras que el de la punta tiene ~ 25 nm en la base. Las capas exteriores se rompieron a la misma altura. En la Figura 2.55b, el CNT tiene compartimentos tipo II y la terminación del CNT mantiene la forma cónica. El compartimento expuesto por la ruptura es más ancho (~ 16 nm) que el resto de los que componen este CNT (~ 11 nm), además, la punta tiene un compartimento extra corto con forma esférica. En este caso, posiblemente, debido a la morfología que presenta, no hay ruptura y realmente se trata de una punta de un nanotubo. La Figura 2.55c muestra un CNT cuya punta muy afilada comparándola con las mostradas en a y en b. La agudeza de esta punta en el CNT (realmente está roto o así es su estructura) se debe al tipo de hueco que es muy cónico en este caso, y a que el hueco de la punta es más largo que el resto de los que componen al CNT. El compartimento de la punta mide ~ 90 nm y los que están por debajo, en el CNT, miden menos de 35 nm. Además, si es producto de una ruptura es probable que esta se haya llevado a cabo gradualmente. La Figura 2.55d exhibe un CNT roto con punta formada por el hueco delgado y alargado en forma cónica o de campana que quedó expuesto debido a esta ruptura de las capas exteriores. La Figura 2.55e muestra dos CN_x rotos con hueco bambú tipo II. Estos dos CNT son muy similares, ya que ambos muestran un compartimento pequeño en la punta, en donde uno de los tubos rotos tiene una nanopartícula encapsulada tipo facetada mientras que el otro muy probablemente la perdió en el proceso del manejo de la muestra. La Figura 2.55f muestra un CNT con punta aguda formado por hueco tipo III. Los compartimentos, que componen la punta de este CNT, tienen diferentes tamaños; el compartimento pequeño, al final, tiene forma cuadrada y aparentemente contenía una nanopartícula metálica. Al igual que en el caso de la Figura 2.56c, es posible que sea un tubo que no está roto sino que creció de esta manera.

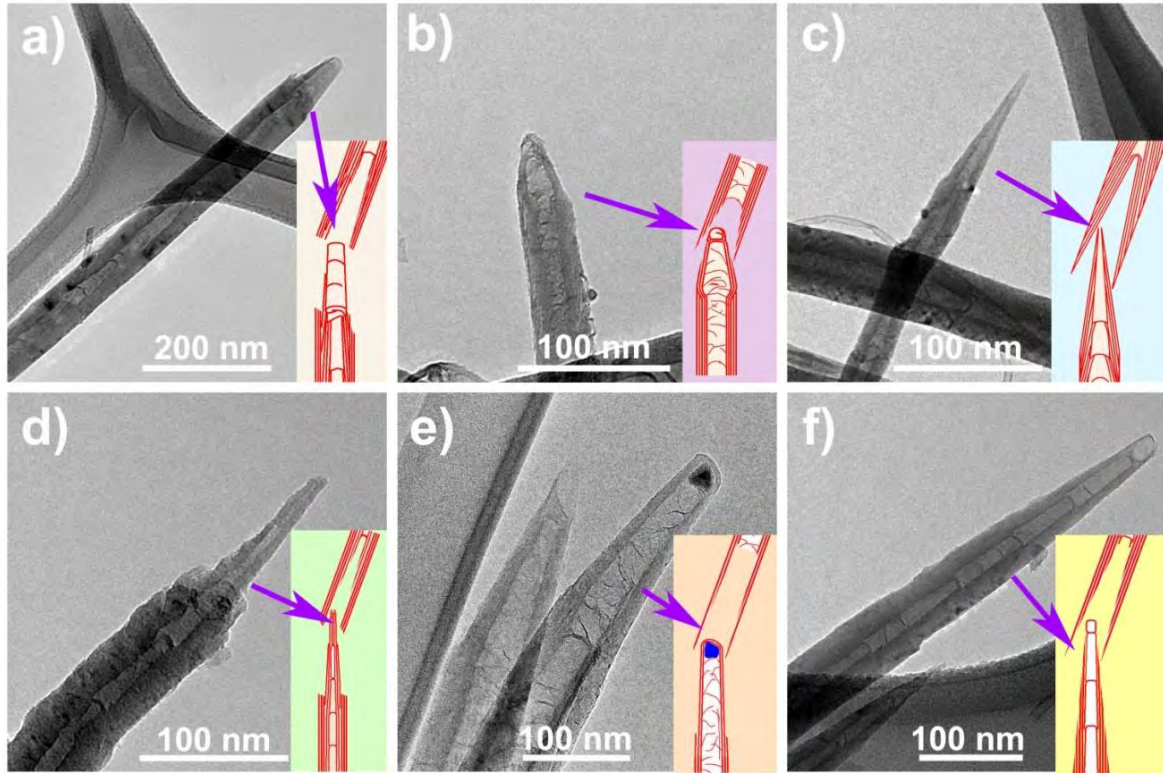


Figura 2.55. Imágenes HRTEM de nanotubos de carbono rotos e individuales. Los recuadros muestran la posible forma de la rotura en cada uno de los casos. La morfología del hueco determina la agudeza de la punta de estos CNT rotos. (a) CNT roto con hueco bambú tipo IV con compartimentos de forma y dimensiones irregulares. (b) CNT roto con punta cónica y compartimentos de bambú tipo II. El compartimento de la punta es más ancho que los que componen el resto del CNT. (c) CNT roto con punta muy aguda, atribuida al diámetro pequeño y longitud mayor que los compartimentos previos. (d) CNT roto con hueco tipo campana, largo y con capas exteriores rotas abruptamente. (e) CNTs rotos con hueco bambú tipo II. Los compartimentos tienen el mismo diámetro y la misma distribución. Uno de los tubos rotos tiene una nanopartícula encapsulado en la punta. (f) CNT roto con extremo afilado formado por huecos tipo III en la que los compartimentos tienen diferentes tamaños.

2.4.3.2.1. Estructura de las nanopartículas metálicas

Con el fin de conocer la estructura de las nanopartículas encapsuladas, se estudió la transformada de Fourier sobre las imágenes HRTEM. La Figura 2.56a muestra una imagen HRTEM de nanotubos de carbono con hueco tipo bambú. Dos de ellos contienen nanopartículas encapsuladas con morfología irregular. La nanopartícula del CN_x en la parte superior está compuesto por un cilindro cuyo diámetro es de ~ 20 nm y de longitud ~ 50 nm, en el lado derecho de la parte cilíndrica tiene una cola larga de ~ 125 nm de longitud y diámetro irregular que va aumentando hacia la punta de la cola. Suponemos que esta cola se formó durante

la síntesis, pero no fue separada de la nanopartícula principal. Esta nanopartícula metálica encapsulada con morfología irregular se estudió por FT en diferentes zonas. Las zonas fueron marcadas con los números 1, 2 y 3 en cada cuadro blanco marcado en la nanopartícula. Por otra parte, también se analizó la nanopartícula que está en la parte interior del otro nanotubos que se encuentra abajo del ya descrito; esta nanopartícula es muy grande y tiene una morfología irregular puntiaguda con un diámetro irregular de ~ 8 en la punta de 40 nm en el centro y la longitud de ~ 320 nm. Sobre esta partícula se puede observar pequeñas nanopartículas encapsuladas en las paredes de CNT (ver flechas verdes) y bultos en la superficie (ver flechas rojas). La FT fue estudiada en esta nanopartícula metálica encapsulada irregular en tres zonas. Las zonas fueron marcadas por los números 4, 5 y 6 en cada cuadro blanco dibujado en la nanopartícula. La Figura 2.56b correspondiente a cuadro 1 en Figura 2.56a, muestra una imagen HRTEM. La zona en el cuadro 1 encierra una fracción del CNT: las paredes de carbono grafitico múltiples (véase la flecha superior) y una fracción de la nanopartícula (véase la flecha inferior). El patrón formado en la FT sugiere que hay carbono, hierro y carburo de hierro. En el anillo formado es fácil ver los puntos luminosos que corresponden a los planos (110) del hierro, a la familia de planos (101) del carbono grafitico y a los planos (121), (210), (103) o (211) del carburo de hierro. Este mismo anillo se formó también en el patrón de la FT correspondiente al cuello de la nanopartícula del cuadro 2 (Figura 2.56c) y en el cuadro 3 de la extremidad (Figura 2.56d), pero aparecieron algunos otros puntos que forman un patrón circular que pueden corresponder a Fe_3C que no se observaron en el FT del cuadro 1. En el cuello de la nanopartícula de la Figura 2.56c, el punto correspondiente al plano (200), indicado con C, corresponde a los planos formados por la capas grafiticas de las paredes del tubo. Aparece el punto de los planos (101) del carburo de hierro y también se observa el punto del plano (110) correspondiente al hierro alfa. Estas diferencias en la nanopartícula pueden atribuirse a la presencia de ambas estructuras del Fe y Fe_3C . En la Figura 2.56d de la sección de la nanopartícula muestra una capa entre la nanopartícula y las capas de grafito de las paredes de CNT (ver la flecha). Esta capa adicional podría ser el carburo de hierro que cubre al hierro, como se observó anteriormente [71]. Cada una de las imágenes HRTEM de las figuras Figura 2.56e-f muestran una sección de la partícula irregular que aparece en la parte inferior, marcadas con los cuadros 4, 5 y 6: al centro y los dos extremos. El FT en cada partícula muestra la presencia de una nanopartícula cristalina, que corresponden a patrones planos de hierro (110). En cada zona, es fácil ver las líneas en la nanopartícula, que corresponden a los planos de los átomos en el cristal de hierro. La separación entre los planos fue de alrededor de 0.2 nm y están organizados perpendicularmente a las capas de carbono grafitico, como puede verse en la imagen HRTEM (Figura 2.56g). El anillo formado alrededor del punto más brillante en el patrón corresponde a los planos (101) de los anillos hexagonales de carbono grafitico. En el caso de Figura 2.56f, el patrón del FT presenta unas fracciones de anillo que corresponden a los planos (002). En estos patrones de FT no se observaron otros puntos como en el caso de la nanopartícula anterior, donde se observaron planos del carburo de hierro.

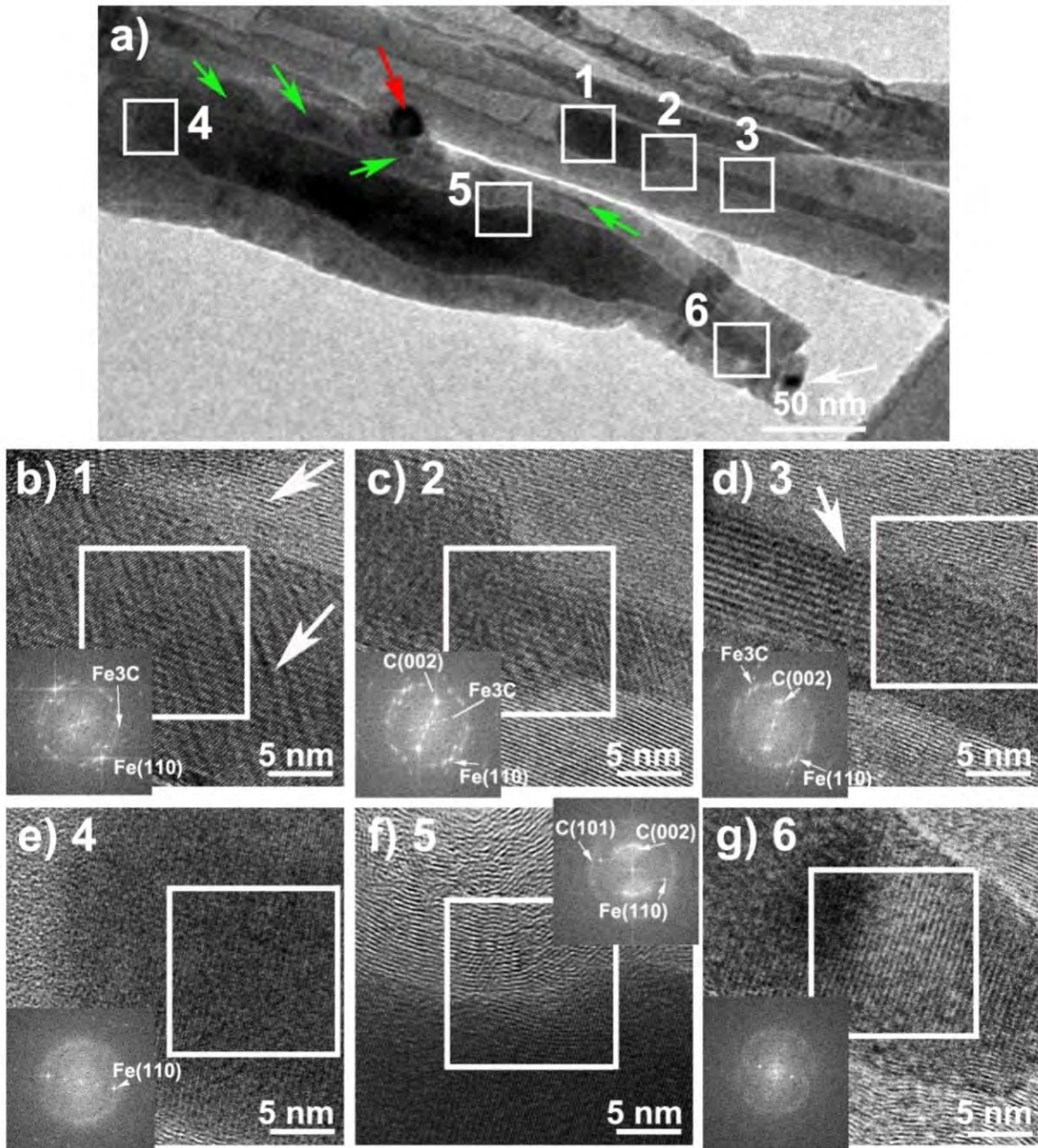


Figura 2.56. (a) Imagen HRTEM de nanopartículas metálicas encapsuladas con forma irregular. La nanopartícula superior tiene dos secciones. La sección más ancha tiene un diámetro de ~ 20 nm pero es más corta que la sección delgada, que tiene un diámetro variable y longitud de ~ 125 nm. Los tres cuadrados, marcados en la nanopartícula, como 1, 2 y 3 encierran zonas en donde se aplicó la transformada de Fourier. La ampliación de la zona encerrada en cada cuadro se muestra en (b) 1, (c) 2, (d) 3. Los recuadros corresponden a la transformada de Fourier, que se realizó sobre las zonas encerradas en cada imagen. La nanopartícula inferior mostrada en (a) tiene morfología irregular, donde la sección más ancha tiene un diámetro de ~ 40 nm en el centro y 8 nm en la punta (lado derecho) y la longitud es ~ 320 nm. Los tres cuadros marcados en la nanopartícula

como 4, 5 y 6 encierran tres zonas donde se aplicó la transformada de Fourier. La ampliación de las tres zonas encerradas en cada cuadro se muestra en (e) 4, (f) 5, (g) 6. Los recuadros corresponden a la transformada de Fourier, que se realizó sobre los cuadrados blancos en cada imagen.

2.4.3.3. 26.82 % en peso de NaCl (Saturado)

2.4.3.3.1. Morfología del bosque

La Figura 2.57 representan los CN_x crecidos en sustrato Si/SiO₂ sintetizados con solución acuosa de NaCl al 26.92 % en peso de NaCl colocados en la trampa del montaje de CVD. En la Figura 2.57a se muestra una imagen SEM de la parte media del bosque de CN_x . En esta imagen, se observa una aparente uniformidad en los diámetros de los CN_x ; además se ven los nanogrupos (encerrados en el cuadro) y las puntas de los CN_x posiblemente rotos (ver la flecha). En la Figura 2.57b se presenta una imagen SEM con más magnificación en donde se aprecia mejor el nanogrupo encerrado (ver cuadro blanco en la imagen). También se aprecian con más detalle que las puntas agudas de algunos de los CN_x tienen terminaciones abiertas (ver flecha). En la Figura 2.57c-d se presenta otra zona del bosque de CNT con morfología completamente ramificada. La flecha en la Figura 2.57d muestra un aglomerado posiblemente conformado por nanopartículas y carbono. La estructura de estos tapetes es muy complicada y completamente diferente a lo que se observó en los tres casos anteriores (agua; 1% y 15.48%). La Figura 2.57e muestra la parte superior del tapete con CNT con múltiples nanogrupos y CNT delgados probablemente saliendo de ellos. La Figura 2.57 f presentan la parte inferior del tapete CN_x . En esta imagen se observa muchas estructuras que están formados una especie de carpeta. Es posible ver las huellas de las nanopartículas catalizadoras (ver flecha), nanotubos rotos, nanotubos muy delgados y también gruesos, etc. Aparentemente, esta situación se presenta al inicio de la síntesis.

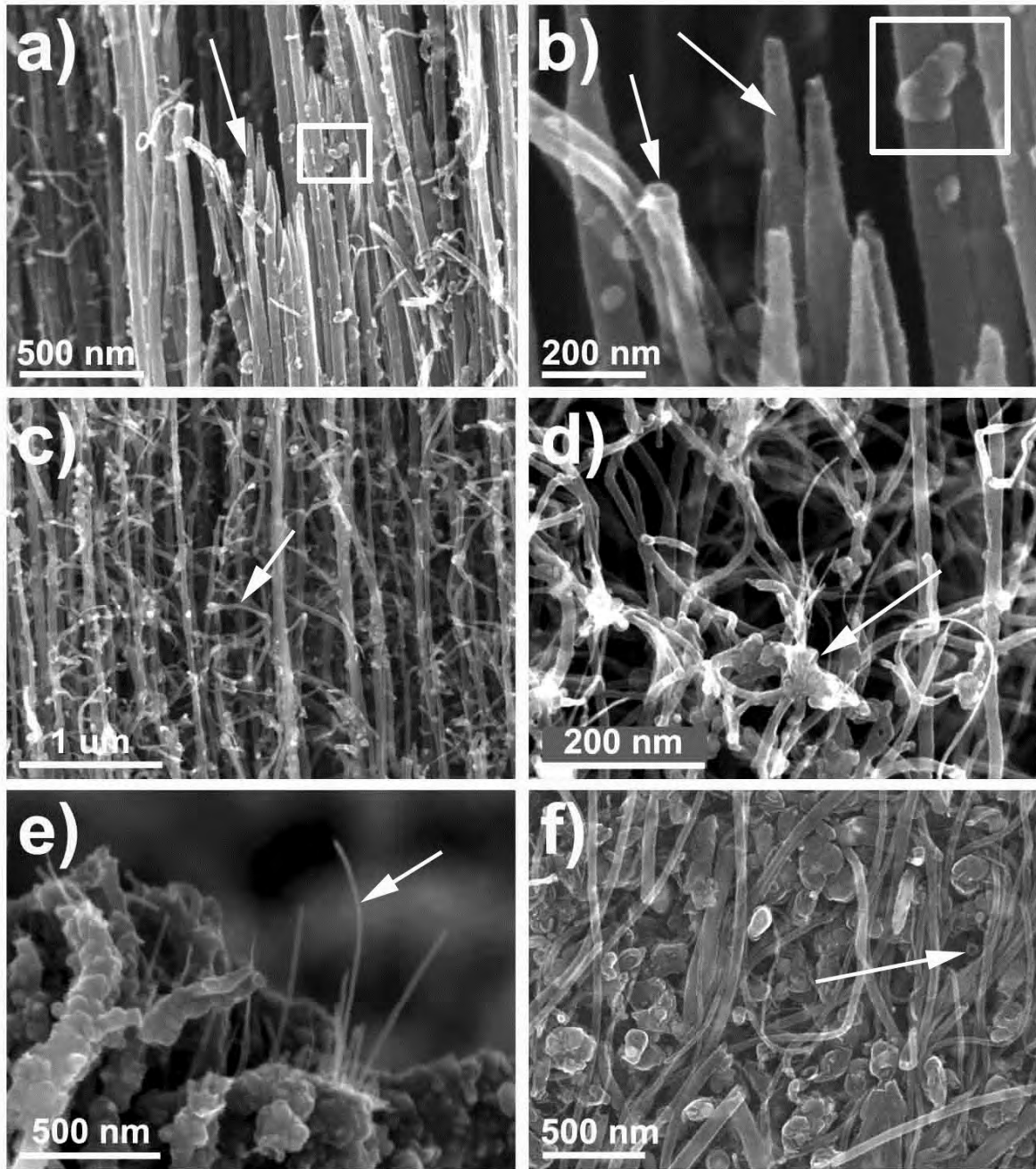
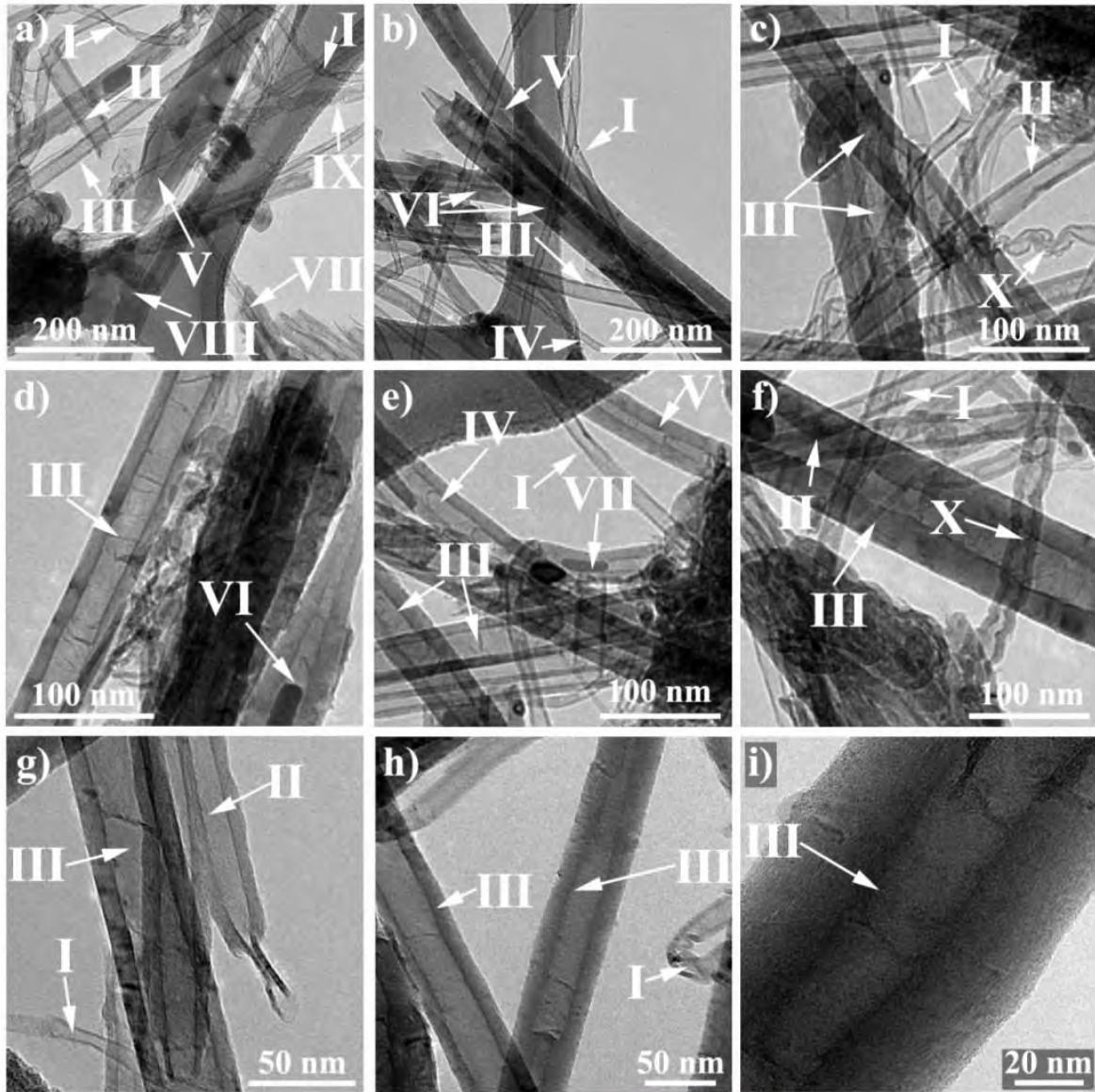


Figura 2.57. Imágenes SEM de los CN_x crecidos en sustrato Si/SiO₂ sintetizados con solución acuosa de NaCl saturada (26.92 % en peso de NaCl) en la trampa del CVD. (a) la parte media del bosque con CNT la uniformes en los diámetros, con nanogrupos encerrados en el cuadro y puntas de los CN_x rotos; (b) imagen SEM con más magnificación de nanogrupos encerrados en el cuadro y puntas agudas de los CN_x con terminaciones abiertas. (c-d) zona diferente de CNT con morfología ramificada. (e) Parte superior del tapete y (f) parte inferior de la alfombra de CN_x .

2.4.3.3.2. Morfología de los huecos

La Figura 2.58 muestra imágenes HRTEM de morfologías de los diferentes CN_x obtenidos en este caso cuando la trampa se llena con 200 ml de solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso. En esta parte se analiza la variedad de defectos en la estructura del interior del nanotubo de carbono; una representación de estas morfologías se dibujó para una mejor apreciación de las formas descritas. Los defectos fueron organizados de la misma manera que en los casos anteriores: el tipo colapsado corresponden (a, b, c, e, f, g, h), de nanotubos de carbono de pared múltiple son (a, c, f, g), bambú son (a,i), las uniones son (a, e), las irregulares es (a). La Figura 2.58a presenta una imagen HRTEM representativa con una variedad de CNT que tienen diferentes morfologías y diámetros. En esta imagen el tubo más delgado tiene ~5 nm de diámetro (se indica con el número I), mientras que el más grueso tiene ~80 nm de diámetro (indicado con la flecha roja). La distribución de los diámetros en los CNT de esta muestra se muestra en la Figura 2.58. Los nanotubos de carbono marcado con el número romano I, indica que el defecto en la estructura hueca es "plegada" (véase el dibujo inferior de la Figura 2.58). Estos CNT colapsados aparecen en las Figura 2.58(a-c, e-h), y están marcados con el número I. También podemos identificar nanotubos de carbono de pared múltiple en los que no se observaron compartimentos en las magnificaciones en las que se tomó la imagen. Para la identificación de este tipo de CNT se usó el número romano II. Los MW de tipo II se puede observar en las Figura 2.58 (a, c, f, g). Hay cuatro tipos de CNT con estructura tipo bambú, representados en el dibujo de la parte inferior. En el caso del tipo III, el bambú se forma con compartimentos separados con pocas capas y a lo largo de los compartimentos hay capas que no están conectados y como si estuvieran incompletas o rotas (se pueden ver en las diferentes imágenes HRTEM de la Figura 2.58 (a-i)). Los CNT bambú tipo IV tienen compartimentos mejor definidos y separadas a una distancia uniforme. En este caso, las capas que separan los compartimentos son más rectangulares (véase la Figura 2.58e). El CNT bambú tipo "campana" tipo V se forma de compartimentos con forma cónica y regular. La Figura 2.58(a,b,e) muestra los CNT con hueco tipo V con compartimentos en forma de campana. El CNT con estructura tipo "bambú" tipo VI tiene nanopartículas metálicas encapsuladas como se representa en el dibujo, algunos ejemplos de ellos aparecen en las Figura 2.58d. En general, las nanopartículas aquí ejemplificadas tienen forma cilíndrica, pero ellas pueden tomar diferentes formas cuyo estudio será presentado posteriormente. El siguiente grupo de defectos observados en los huecos son las uniones. El primer caso es la unión tipo VII, hecho de CNT pegados lateralmente cubiertos por paredes gráficas adicionales. Estas uniones fueron observadas en la Figura 2.58a. En este mismo grupo de las uniones también se clasificada al tipo VIII que es una unión bidimensional con forma de "Y" incompleta debido a que le falta una de las ramas, la cual solo tiene forma de grumo. Fue observada en Figura 2.58a, justo en frente del soporte de carbono del porta muestras. El último grupo está conformado por los CN_x irregulares. El CN_x tipo IX está hecho de compartimentos desalineados y se muestra en la Figura 2.58a.



Defectos en los huecos

● C ● Fe

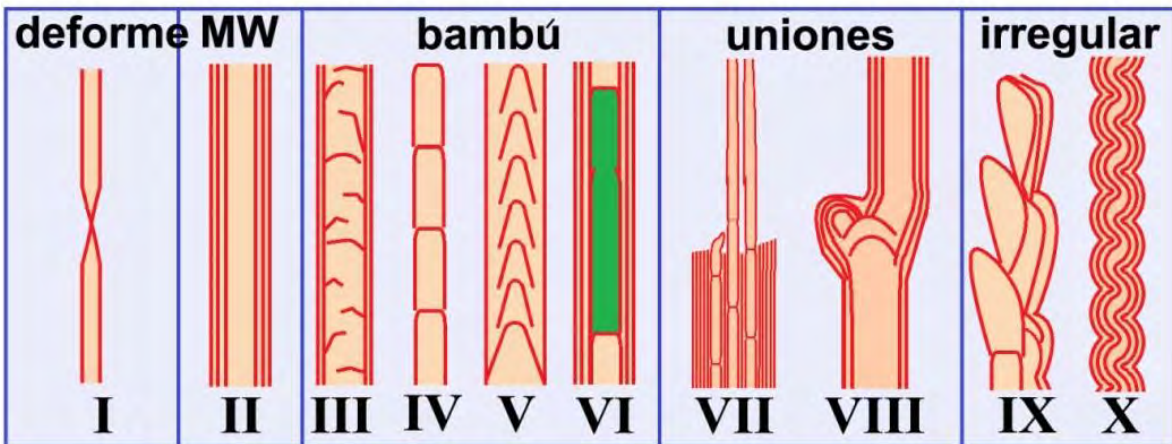


Figura 2.58. Imágenes HRTEM de los defectos en el hueco de los CN_x crecidos en el sustrato Si/SiO_2 y sintetizados cuando la trampa se medio-llena con una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso. El dibujo de la parte inferior muestra dibujos esquemáticos de los diferentes defectos observados en la estructura hueca de los CN_x . Se observaron cinco tipos de defectos en los huecos: deforme (I), MW (II), bambú (III-VI), uniones (VII, VIII) e irregulares (IX, X). Ese tipo de defectos huecos se indican en cada imagen HRTEM (a-i). Los CNT con defecto deforme o torcidos tipo I están en (a), (b), (c), (e), (f), (g) y (h). Los MWCNT: tipo II están marcados en (a), (c), (f) y (g). Bambú: tipo III con compartimentos no bien definidos se muestran en (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i); tipo IV con compartimentos rectangulares, bien formados y uniformes aparecen en (b) y (e); tipo V con compartimentos en forma de campana larga se indican en (a), (b) y (e); tipo VI con nanopartículas metálicas encapsuladas se señalan en (b) y (d). Uniones: tipo VII tiene CNTs unidos lateralmente están indicados en (a) y (e); tipo VIII es una unión Y incompleta marcado en (a). Irregular: tipo IX con compartimentos mal embalado, señalado en un (a); tipo X es una forma ondulada de los CN_x marcado en (a).

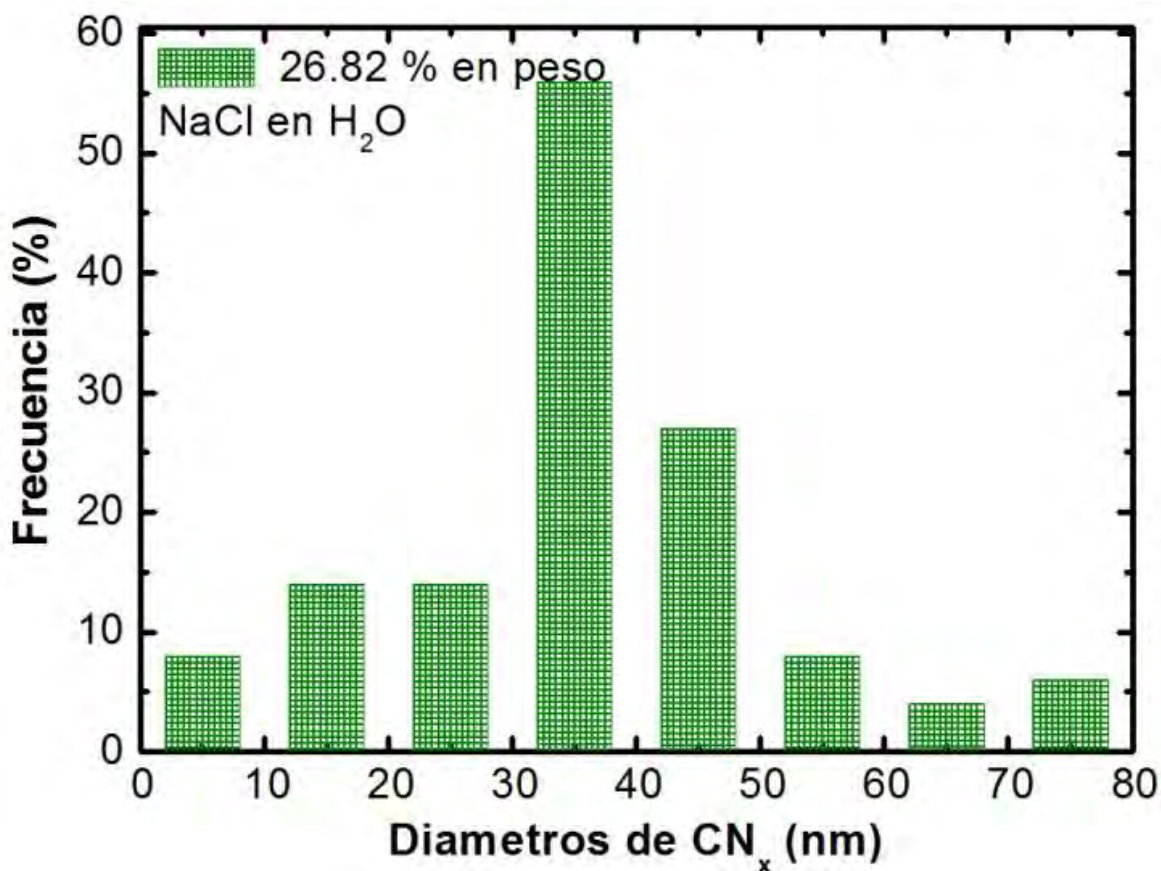


Figura 2.59. Distribución de los diámetros de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 26.82%. Para esta distribución se midió un total de 278 tubos presentes en 30 imágenes de HRTEM.

Tabla 2.7. Resumen de los diferentes tipos de huecos en los CN_x sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 26.82% en peso (caso saturado) en la trampa. Los tipos de huecos se comparan en función del intervalo de diámetros de los CNT y del porcentaje para cada caso. Los datos se obtuvieron a partir de la medición de 450 CNT.

Tipo de hueco	Intervalo de diámetro (nm)	Porcentaje (%)
I	4.12-25.31	33.33
II	6.93-42.77	7.27
III	17.05-84.73	16.36
IV	9.95-67.18	9.09
V	35.47-84.07	8.48
VI	14.36-76.14	12.73
VII-X	34.31-78.01	12.73
I	4.12-25.31	33.33

En este CN_x irregular, cada una de las secciones está pegada de manera lateral en la parte superior de los compartimentos, impidiendo la formación de un CN_x alineado. El CN_x tipo X tiene morfología ondulada que puede estar compuesta por varios sitios doblados a lo largo de su estructura. En la Figura 2.58 (c, f) aparecen CN_x con esta morfología ondulada. La Tabla 2.7 muestra el resumen del análisis de los huecos de la muestra sintetizada con esta solución acuosa NaCl. El análisis se expresa en términos de la clasificación de la morfología comparada con los diámetros de los CNT y del porcentaje encontrado. Se estudiaron un total de 450 CN_x, observándose en general morfologías similares a las ya encontradas en los otros experimentos con soluciones salinas menores. De estos datos, los tubos más delgados con morfología distorsionada presentaron diámetros desde 4.12 nm hasta 25.31 nm y el porcentaje de este tipo de nanotubos encontrados es de 33 %. Los nanotubos más anchos corresponden a los de tipo bambú tipo III y V, pueden tener un diámetro hasta de 84 nm, siendo el III el más frecuente con un porcentaje del 16.23 % y el V solo de 8.48 %. Mientras que el tipo bambú II fue el que se encontró en menor cantidad (7.27 %); los diámetros están dentro del intervalo 6.93-42.77 nm. Los CNT con huecos tipo IV tienen diámetros que están en el

intervalo 9.95-67.18 nm y un porcentaje del 9.09 %. Para los CNT tipo VI los diámetros son de 14.36 a 76.14 nm y su número corresponde a un 12.73 %. Las uniones y CNT irregulares aparecen también en esta muestra con diámetros de 34.31 a 78.01 nm siendo un 12.73 % del total analizado.

2.4.3.3.3. Nanotubos colapsados

La Figura 2.60 exhibe imágenes HRTEM de varios CNT distorsionados o colapsados. Se dibujaron algunas de las estructuras que toman los CNT distorsionados con el fin de representar la correspondiente morfología; estos dibujos se observan en la parte derecha de la Figura 2.60. Como se mencionó anteriormente, este tipo de nanotubos de carbono presentan distorsiones debido al diámetro pequeño (<20 nm). La Figura 2.60 muestra las morfologías de los CNT delgados distorsionados encontradas en el caso de usar la trampa semi-llena con una solución acuosa de NaCl (26.82 % en peso); las distorsiones son muy similares a la de los casos presentados; sin embargo, se analizan situaciones que aparecen. En la Figura 2.60a se marcan con dos flechas verdes dos nanotubos colapsados vistos por arriba o frontalmente, lo cual da la apariencia de una estructura aplanada formando lo que comúnmente se llama listón. Estos CNT son de diámetros de ~12 nm y su zona colapsada en donde se forma el listón mide ~19 nm. Si consideramos que el perímetro del tubo es $P = 2\pi r$, donde $r \cong 6$ nm, se obtiene que $P = 37.69$. Este valor es aproximadamente el doble de lo que mide la región colapsada en donde se forma el listón. La representación pictórica de este defecto se puede observar en el dibujo por la parte superior derecha; la vista frontal muestra el orden de la formación de la distorsión compuesta por tubo-listón-tubo, mientras que la vista lateral muestra como estaría la estructura del CNT, tal como se mostró en la Figura 2.29a. La Figura 2.60b muestra otro ejemplo de este tipo de estructuras con la particularidad de que al parecer aún no colapsa del todo (ver flecha verde). Este CNT tiene un diámetro de 6 nm y su zona colapsada mide aproximadamente 9 nm, que también es aproximadamente la mitad del valor del perímetro del tubo. La Figura 2.60c muestra un CNT distorsionado con estructura ondulada, cuyo diámetro es ~11nm. Se propone que este tipo de CNT presenta diferentes sitios con pliegues y que gracias a los dobleces se va formando su estructura curvada. Los pliegues están indicados en los diferentes sitios por medio de flechas verdes, que también están representados en el dibujo de la parte inferior derecha. La Figura 2.60Figura 2.d exhibe dos ejemplos más de CNT con distorsiones dadas por pliegues o pequeños colapsos en su estructura (señalados con las flechas verdes). En el caso del CNT señalado con las flechas verdes) tiene pliegues por ambos lados que le dan al tubo dobleces muy suaves, dando a la estructura un poco de ondulación. Este CNT tiene un diámetro de 20 nm. El CNT señalado con la flecha verde es un CNT de ~20 nm de diámetro con pliegues en ambos lados formándose una pequeña región colapsada, que más bien parece solo darle una reducción en el diámetro al CNT.

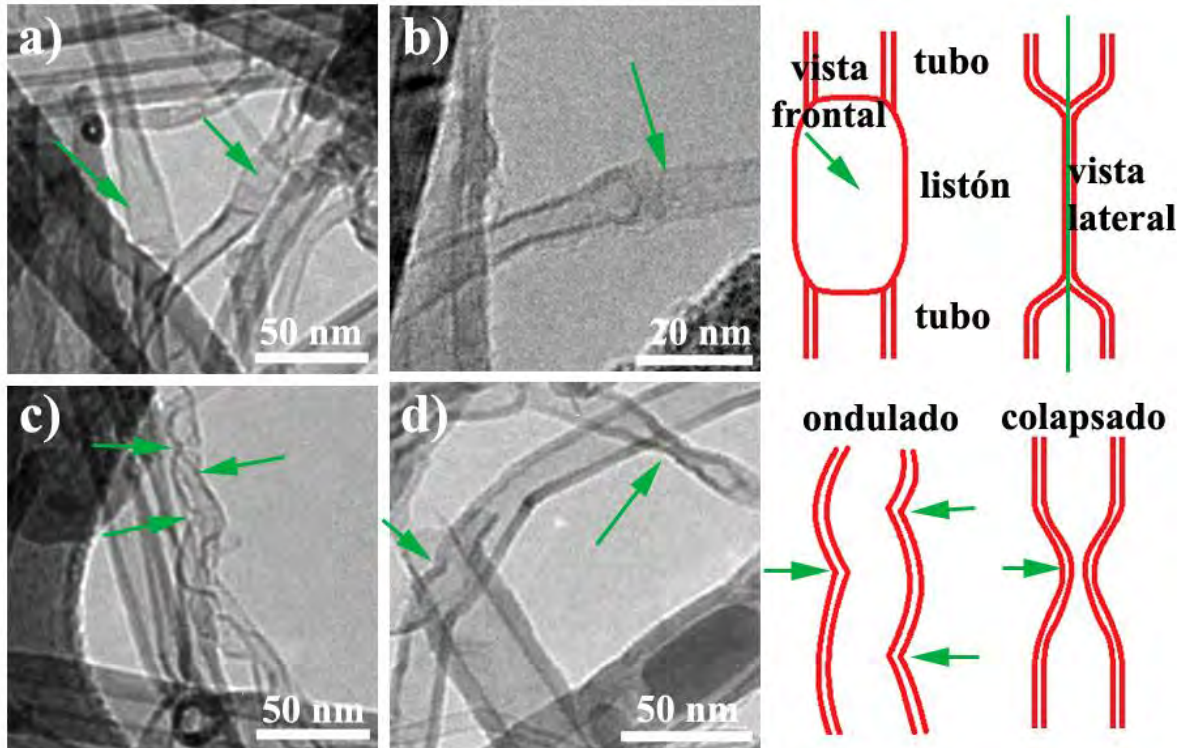


Figura 2.60. Imágenes HRTEM y dibujos de CNT distorsionados o colapsados. (a-b) Vista frontal del CNT colapsado (ver flechas). El dibujo en el lado derecho representa la vista frontal y la vista lateral en el colapso CNT, el cual tiene tres secciones diferentes hechos de tubo-listón-tubo. (c) CNT distorsionado por defectos que conforman la morfología ondulada. La morfología ondulada está hecha de diferentes sitios plegados, como se indica con la flecha verde en la imagen HRTEM y en el dibujo. (d) CNTs colapsado y con pliegues (ver flechas verdes). El daño en estos casos se deben al plegado en diferentes sitios (ver las flechas en el dibujo).

2.4.3.3.4. Nanopartículas externas

En este apartado se presenta el estudio de las nanopartículas abultadas llamadas nanogrupos que crecen fuera de los CN_x . La Figura 2.61 muestra cuatro tipos de nanogrupos predominantes obtenidos usando la solución acuosa de NaCl (26.82 % en peso). La parte inferior de la figura muestra una representación pictórica de cada una de las morfologías de los nanogrupos. Las siguientes morfologías fueron observadas y clasificadas como sigue: tipo cebolla o multicapa, incrustado, ovalado, y con crecimiento. El tamaño de los grupos varía en sus diámetros; pueden ser tan pequeños como 7 nm o pueden ser hasta de 80 nm, dependiendo en este caso de la forma que tome. La distribución de los diámetros de los grupos nos puede dar más información de las dimensiones que pueden tomar, así como de la frecuencia con que aparecen en determinado intervalo de longitud del diámetro.

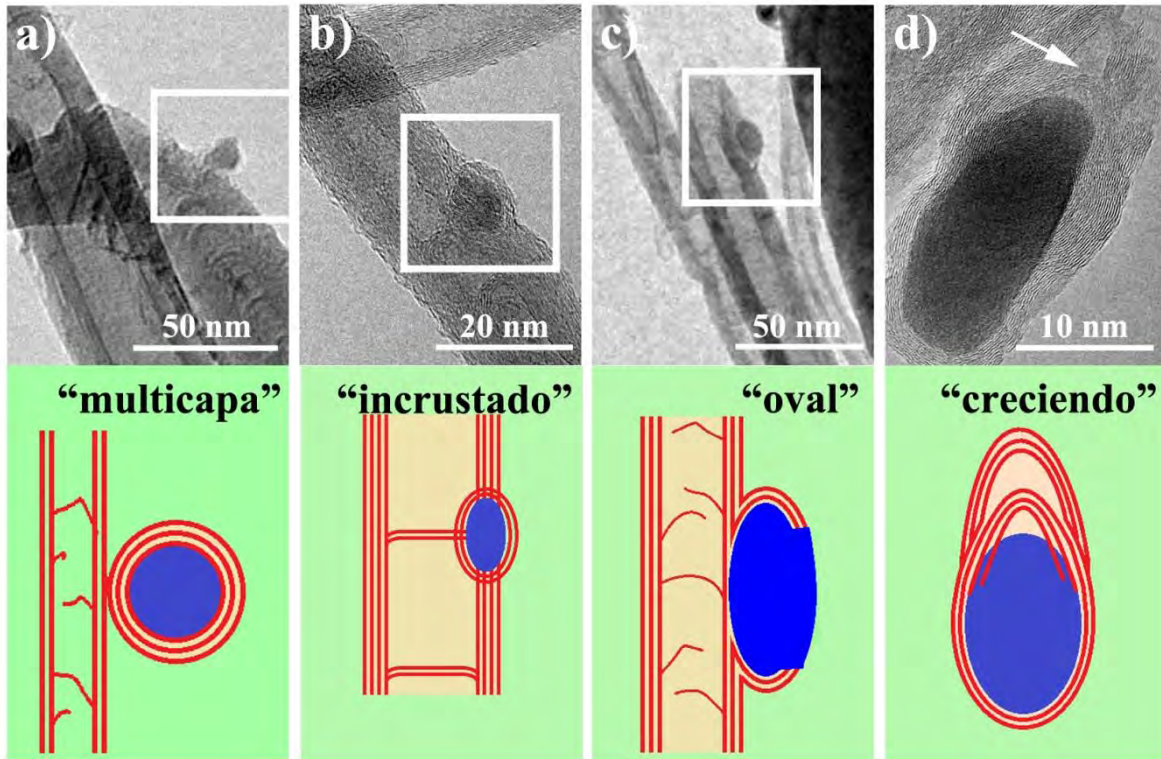


Figura 2.61. Imágenes HRTEM de los grumos formados fuera del hueco de los CNT, que aparecen unidos en su superficie. Los grumos tienen diferentes morfologías y aparecen de diferentes maneras pegadas en los CNT: (a) la “cebolla o multicapas” es un bulto formado por varias capas gráficas que encapsulan una nanopartícula metálica con forma esférica; (b) El “incrustado” es un grumo con forma ovalada que se pegó entre las paredes del CNT, cerca del límite que une los compartimientos; (c) El grumo “ovalado” es un bulto pegado en la superficie del CNT; (d) bulto que muestra cómo se formaron los compartimentos y las capas de carbono gráfico (ver flecha).

La Figura 2.62 presenta la gráfica de distribución del diámetro de nanogrupos. Puede verse que el mayor porcentaje se ubica entre 10 y 20 nm. La Figura 2.61a muestra un grumo representativo de la estructura tipo cebolla. Este tipo de nanogrupo tiene en el centro a una nanopartícula tipo-esférica encapsulada por carbono. Esta nanopartícula no es realmente esférica, se nota también que el nanotubo de carbono está seriamente dañado, muy posiblemente por el proceso de síntesis. Este tipo de morfología ha sido observada en todas las muestras analizadas y presentadas previamente. El grumo tipo cebolla de la imagen HRTEM tiene un diámetro de ~ 10 nm y una nanopartícula en capsulada cuyo diámetro es ~ 9 nm. Este nanogrupo está pegado en la superficie de un CNT tipo bambú con forma de campana. La Figura 2.61b presenta un nanogrupo incrustado en las paredes del nanotubo de carbono cuyo espesor es de ~ 2 nm. Este nanogrupo tiene dimensiones de longitud y diámetro de ~ 9 nm y ~ 5 nm, respectivamente. La Figura 2.61c exhibe un nanogrupo semi-encapsulado con

geometría ovalada. La longitud y ancho de este grumo es de ~16 nm y ~9 nm respectivamente. A diferencia del nanogrupo incrustado este nanogrupo parece estar cubierto por pocas capas gráficas de espesor de ~1 nm. La Figura 2.61d describe un nanogrupo ovalado de longitud de ~20 nm y espesor de ~9 nm, cuyo crecimiento de las capas gráficas posiblemente hayan sido detenidas (ver dibujo debajo de esta figura). Se distinguen muy bien la formación de compartimentos huecos, señalados con la flecha blanca.

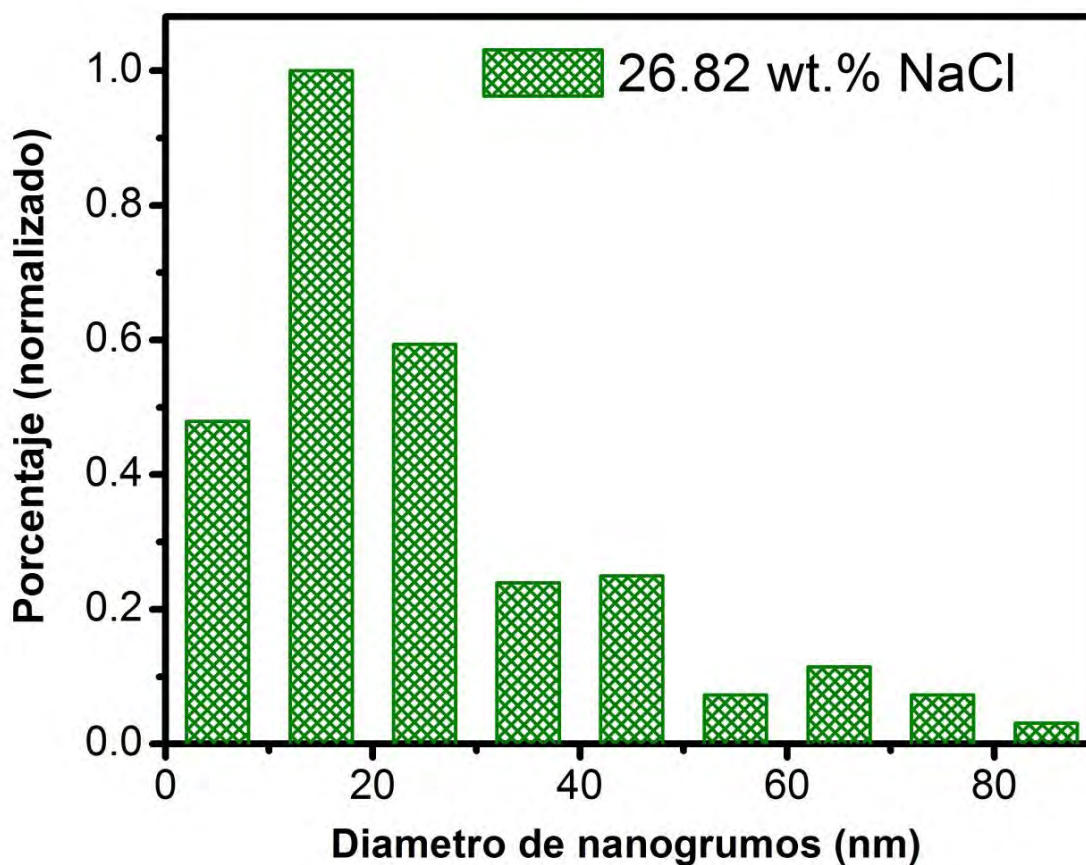


Figura 2.62. Distribución de los diámetros de los nanogrupos que aparecen pegados en la superficie de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno sintetizados utilizando 200 ml de una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso, que es el caso saturado. Para esta distribución se midió un total de 194 grumos presentes en los nanotubos de las imágenes de HRTEM.

2.4.3.3.5. Nanopartículas encapsuladas

En esta subsección presentamos el análisis de las nanopartículas encapsuladas en el interior hueco de los CN_x organizado en términos de la forma,

dimensiones (diámetro y longitud) y porcentaje. La Figura 2.63 muestra las imágenes de HRTEM representativas de las principales morfologías de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los CN_x sintetizados usando en la trampa una solución acuosa saturada de NaCl (26.82 % en peso). En general se observaron seis tipos de nanopartículas clasificadas como sigue: a) esfera, b) cilindro, c) deformado, d) semilla, e) ovalada, y f) flecha. La Tabla 2.8 resume las diferentes morfologías en términos de sus dimensiones y el porcentaje. El porcentaje respectivo se obtuvo de la misma manera que en los casos anteriores: 1) Se contaron 400 nanotubos de carbono a partir de 40 imágenes HRTEM; 2) de los CNT que contenían nanopartículas metálicas encapsuladas se realizó una clasificación de formas y se midieron las dimensiones (diámetro y longitud). La Figura 2.63a muestra una nanopartícula esférica, de diámetro de ~20 nm y pegada en la punta afilada de un CN_x. Esta nanopartícula esférica tiene la morfología tipo "cebolla o multicapa", ya que está cubierta por capas de carbono grafítico. El CN_x que la contiene tiene un diámetro de ~55 nm. El diámetro de este tipo de nanopartículas puede medir entre 5.47 y 22.60 y aparecen en la muestra aproximadamente en un 12.82% (ver Tabla 2.8). La Figura 2.63b expone la nanopartícula metálica encapsulada con forma "cilíndrica" cuyo diámetro es regular y con caras redondeada. Este tipo de nanopartículas es de las más observadas ya que el número de ellas es del 28.21%. Los diámetros de estas nanopartículas van desde 7.26 nm hasta 19.91 nm; con longitudes de 7.26 a 51.98 nm, aunque la nanopartícula que se muestra en la imagen HRTEM tiene un poco abultados los bordes, la hemos clasificado dentro de este grupo; también podemos ver que la longitud de la partícula que es ~40 nm y su diámetro ~11 nm. La Figura 2.63c exhibe la nanopartícula metálica encapsulada con morfología "deforme" que tiene irregularidades en su diámetro o está compuesta por la unión de dos nanopartículas con diferente morfología. El porcentaje de CNT con nanopartículas metálicas encapsuladas deformadas es del 23.08 %. Estos defectos en la nanopartícula es posible que se formen durante el crecimiento de un nuevo compartimento; aparentemente esta morfología es anterior a la formación de dos nanopartículas; por una parte una cilíndrica (superior) y otra ovalada (inferior); sin embargo es difícil decir a ciencia cierta hacia donde evolucionan estas nanopartículas. La nanopartícula puede estar compuesta por dos secciones y unidas por un cuello, en donde las secciones pueden tener o no una geometría definida. En este tipo de partícula el diámetro es irregular, sin embargo su longitud puede medir hasta los 118 nm (véase Tabla 2.8). En la Figura 2.64c la longitud de la nanopartícula es de 90 nm y está encapsulada en un CNT que presenta defectos morfológicos. La Figura 2.63d presenta la nanopartícula metálica encapsulada con estructura y geometría tipo "semilla" que se compone normalmente por un extremo redondeado de diámetro mayor y el otro extremo puede ser también redondeado o puntiagudo, pero de menor diámetro.

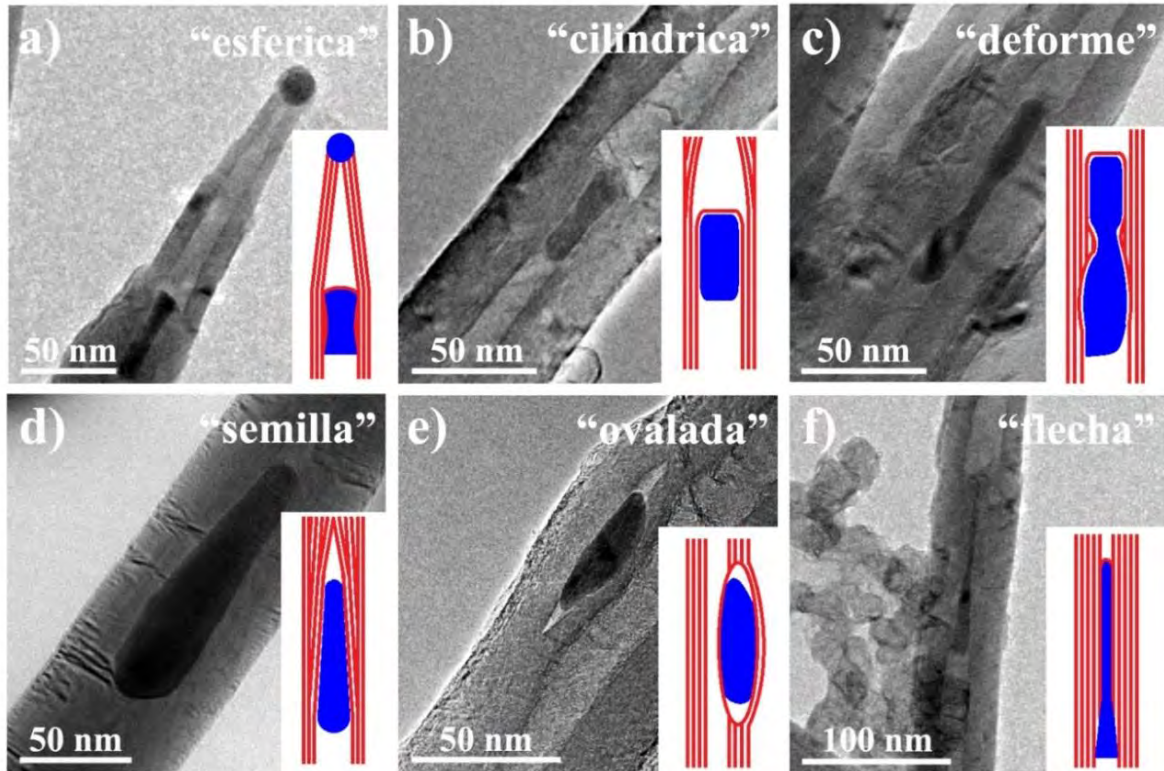


Figura 2.63. Imágenes HRTEM de nanopartículas metálicas encapsuladas en el hueco de los CN_x sintetizados usando una solución acuosa saturada de NaCl (26.82 % en peso). La inserción en cada imagen es un dibujo que representa la forma de cada una de la geometría de las nanopartículas correspondientes: (a) "esférica" nanopartícula en la punta afilado de un CNT roto y unida en el extremo de un compartimento largo. El CN_x tiene un diámetro de ~ 55 nm y la nanopartícula esférica tiene un diámetro de ~ 20 nm; (b) nanopartícula tipo "cilindro" encapsula en un CNT con huecos irregulares y diámetro de ~ 65 nm. La nanopartícula cuyo diámetro es de ~ 11 nm tiene las puntas redondeadas; (c) la nanopartícula "deforme" encapsulada por un CN_x que también tiene hueco irregular y deforme. Las dimensiones de las nanopartículas son: diámetro irregular y la longitud es ~ 90 nm. (d) nanopartícula encapsulada tipo "semilla", cuya base tiene un diámetro de ~ 33 nm, mientras que la punta tiene ~ 13 nm. El CNT que la encapsula tiene un diámetro de ~ 80 nm. (e) La nanopartícula con forma "ovalada" fue encapsulada lateralmente entre las paredes de un CNT tipo bambú cuyo diámetro es de ~ 70 nm. Las dimensiones de la nanopartícula ovalada son longitud ~ 33 nm y 12 nm de ancho. f) La nanopartícula afilada con forma de "Flecha" tiene diámetro irregular y se encapsula en un CNT con diámetro de ~ 59 nm. La nanopartícula tipo "flecha" es similar a la morfología de la semilla, pero tiene una terminación larga y fina.

Tabla 2.8. Resumen de la morfología, formas, dimensiones and porcentaje de las nanopartículas metálicas encapsuladas en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados cuando se una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso (saturado).

Nanopartícula	Intervalo del Diámetro (nm)	Intervalo de Longitud (nm)	Porcentaje (%)
esférica	5.47-22.60	-	12.82
cilíndrica	7.26-19.91	7.26-51.98	28.21
deforme	4.46-23.56	81.12-118.45	23.08
semilla	8.64-20.08	23.23-96.65	28..21
ovalada	4.31-12.58	18.40-38.60	5.13
flecha	4.00-14.05	68.02	2.56

Este tipo de nanopartícula puede ser una variante de las nanopartículas tipo cono o campana, sin embargo puede encontrarse en el cuerpo del nanotubo. Como puede verse en la Tabla 1.8, las nanopartículas tipo semilla tienen diámetro de la base entre los 8.64 y 50.08 nm y su longitud puede ser de 23.23 nm hasta 96.65 nm; este tipo de estructuras se encontraron en un 28.21% de total analizado. La Figura 2.63e es una imagen de HRTEM de una nanopartícula encapsulada tipo "ovalada." Esta nanopartícula tiene también una forma irregular pero sus extremos son muy similares. Esta nanopartícula es el caso de un encapsulamiento en las paredes del CNT, en donde puede verse que en los extremos de la nanopartícula hay huecos, lo que da lugar a pensar que en determinado momento, esta comenzó a catalizar, pero no lo suficiente como para que se formara una unión lateral de CNT. El diámetro del centro de la nanopartícula es de ~12 nm y de longitud de ~33 nm y son aproximadamente un 5.13 % del total. Y las dimensiones están dentro del intervalo, para el diámetro (4.31-12.58 nm) y para la longitud (18.40-38.60). Estas nanopartículas son similares a las nanopartículas cilíndricas, sin embargo, los extremos quedaron presionados por las paredes del nanotubo durante el crecimiento. Por último, la Figura 2.63f exhibe la nanopartícula metálica encapsulada con morfología de "flecha", la cual tiene una relación de aspecto grande. En la imagen HRTEM se observa que el CNT tiene compartimentos tipo cono en donde uno de estos conos

contiene la nanopartícula muy fina de la punta y cubierta por capas gráficas. La longitud de esta nanopartícula es de más de 100 nm y el diámetro de su base es ~20 nm. Este tipo de nanopartículas son sólo el 2.56% y puede aparecer en CNT con hueco de tipo campana. El proceso de formación de todas estas nanopartículas no está muy claro. Al parecer la nanopartícula se forma al inicio de la síntesis y desde ahí comienzan a salir muchas nanopartículas de tipo cilíndricas o esféricas dependiendo de la presión que se vaya produciendo por la formación de capas internas del nanotubo de carbono.

2.4.3.3.6. Nanopartículas aglomeradas

La Figura 2.64 muestra imágenes HRTEM de aglomerados de nanopartículas que se forman fuera de los CN_x a las que les hemos llamado nanogrupos. Los nanogrupos en general aparecen de manera aislada o dispersa en la superficie de los CNT, sin embargo en la presente muestra aparecen también como aglomeraciones. La Figura 2.64a presenta las nanoestructuras formadas por CNT pegados por la adhesión de los nanogrupos en sus paredes que los mantiene unidos formando estructuras similares a las presentadas en la Figura 2.34 correspondiente a la muestra producida con agua. En la imagen HRTEM de la Figura 2.64a se señalan dos puntos con flechas azules como ejemplo de los sitios donde se pegan los nanogrupos en las paredes. La Figura 2.64b exhibe un manojo de CNT en donde algunos de ellos tienen puntas afiladas en su estructura, en algunos lugares hay nanogrupos (flecha roja), y en otra zona (flecha azul) por el tamaño, hay posiblemente un aglomerado que no se aprecia en detalle porque la densidad en el material no lo permitió. La Figura 2.64c expone aglomeración de nanogrupos y CNT en donde se puede apreciar la morfología de las nanopartículas, algunas de ellas con formas facetadas (ver flechas). La Figura 2.64d revela con mayor magnificación los aglomerados de las nanopartículas metálicas, en donde se puede ver que uno de ellos tiene forma cúbica y un recubrimiento de exterior y otro grupo de nanopartículas que forman una cadena. La Figura 2.64e revela una imagen de campo oscura de un aglomerado. Las diferencias de contraste en la imagen permite apreciar que las zonas luminosas, correspondientes a las nanopartículas metálicas, aparecen entre material de menor densidad que debe ser carbono y que las mantiene unidas formando el aglomerado. Sobre la zona encerrada en el cuadro rojo se efectuó un mapeo elemental que aparece en la parte derecha en donde se presentan los elementos contenidos en la muestra como carbono, nitrógeno, oxígeno, sodio, cloro y hierro. Se corrobora en estas imágenes que las zonas luminosas son hierro con un poco de oxígeno.

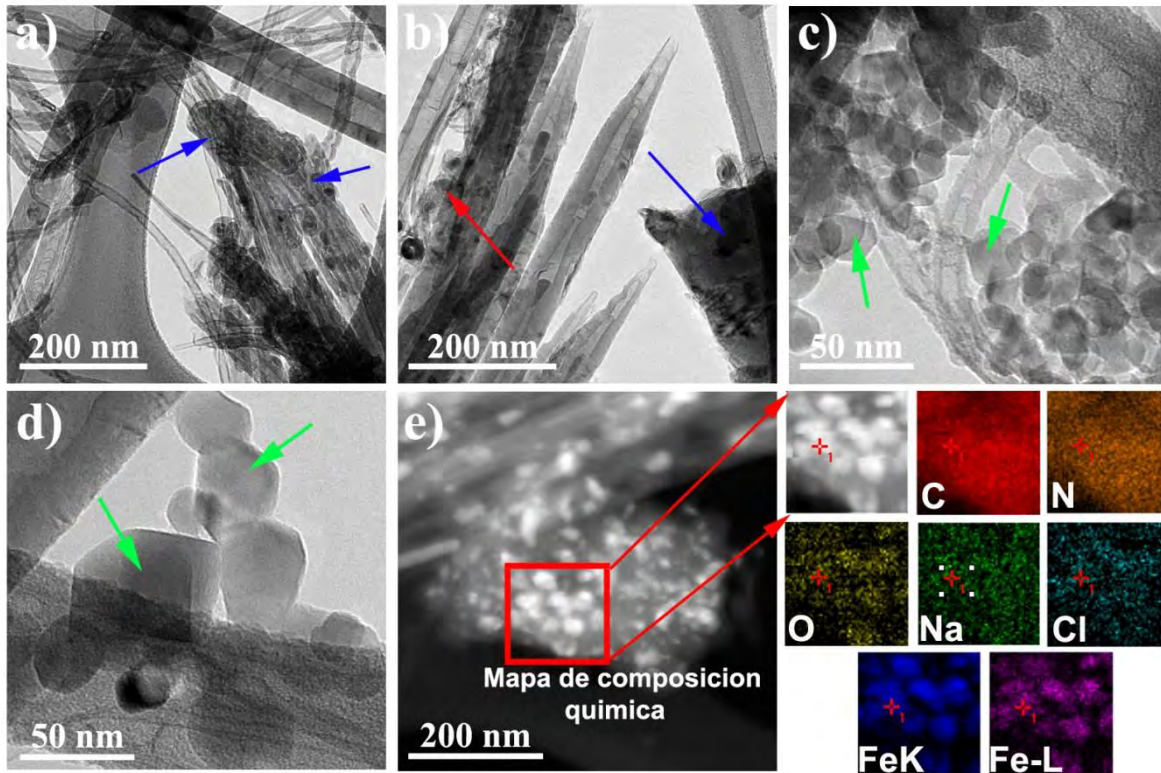


Figura 2.64. Imágenes HRTEM de grupos aglomerados en los CN_x sintetizado con una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso (caso saturada); (a) Paquete de CNT unido por los grupos. Los grupos están marcados con flechas azules; (b) CNT rotos con morfología aguda, mostrando algunos grupos en su superficie (que se indica con la flecha roja). Se observa una aglomeración adicional en el lado derecho (flecha azul). (c) Nanogrupos aglomerados con diferentes morfologías; (d) Bultos con diferentes formas: las nanopartículas facetadas organizada en una línea y nanopartícula cúbica (flechas verdes); (e) Imagen de campo oscuro de la aglomeración de grupos fuera de los nanotubos de carbono. El cuadrado rojo encierra una parte de los grupos analizados en mapeo. El análisis se realizó con el fin de investigar la presencia de C, N, O, Na, Cl y Fe. El mapa de cada elemento se muestra aquí.

2.4.3.3.7. CNT puntiagudos

En esta sección se presenta el análisis de los CN_x individuales con extremo puntiagudo. La Figura 2.65 presenta imágenes HRTEM de diferentes tipos de puntas que fueron observadas en la muestra de CN_x obtenidas por CVD agregando la solución acuosa saturada de NaCl (26.82 % en peso) en la trampa. Estos CNT se rompieron en determinado momento de la síntesis o durante el manejo para su caracterización. Posiblemente una de las cosas que habría que destacar es que el compartimento donde se encuentran las puntas es

generalmente diferente al resto que están en el CNT, esto lo analizaremos a continuación. Los recuadros muestran los dibujos que representan al tipo de punta en cada uno de los casos. La forma de ruptura y separación del CNT es similar que en los otros casos similares a este y vistos anteriormente (agua; etc.). La Figura 2.65a muestra solo las puntas de dos CNT sin embargo se aprecia que una de ellas es más puntiaguda; esto podría estar asociado a la estructura que muestran los compartimentos en cada uno de los nanotubos; Por ejemplo, en el caso del nanotubo derecho, el compartimento que se ve hasta arriba va incrementando su diámetro tomando la forma cónica; los compartimentos inferiores son cilíndricos. La terminación es puntiaguda debido a la forma del último compartimento. En el nanotubo de la izquierda en cambio el final está muy dañado y al parecer hubo una ruptura no en un compartimento cónico sino en uno cilíndrico por lo que no se formó la punta muy bien. Además, los compartimentos inferiores no están tan bien definidos como en el caso del nanotubo de la izquierda. En la Figura 2.65b se observa un tubo doblado que en su extremo tiene forma de gancho; el cuerpo del nanotubo tiene un diámetro de ~50 nm en su parte inferior y va disminuyendo a medida que se acerca uno a la punta. En la zona puntiaguda, los compartimentos son más delgados y más largos que los que están antes del doblez. Observe en la parte muy inferior que este nanotubo está ligado a otro con compartimentos muy juntos como si estuvieran aplastados. Como hemos dicho, en el extremo este CNT tiene una estructura de carbono en forma de gancho, es difícil decir que esta estructura se formó durante la síntesis o se pegó mediante otro proceso. La Figura 2.65c exhibe un CNT de ~60 nm que probablemente se rompió siguiendo la estructura del compartimento cónico; debajo de éste hay una nanopartícula que llena completamente otro compartimento. Además, los compartimentos que están bajo la nanopartícula metálica tienen forma cilíndrica, diferente al cono de la punta. La Figura 2.65d es la imagen de varios CNT con puntas delgadas, en uno de ellos se puede ver en detalle su hueco y la forma en que se formó la punta. Nótese que el diámetro de los nanotubos de la izquierda en esta figura tienen muy pocas capas. En el nanotubo de la derecha el compartimento que se observa en la parte superior tiene también una forma cónica muy puntiaguda. Este compartimento de la punta tiene una relación de aspecto mayor que los que componen al CNT. Obsérvese también que la parte externa de esta punta está bien formada excepto en su parte inferior donde se distingue muy bien un rompimiento (ver dibujo en el recuadro). La Figura 2.65e muestra CNTs empalmados, pero se analizará el de la izquierda. Este tipo de CNT no tiene compartimentos por lo que se podría asumirse que es MW. Sin embargo, la punta presenta una morfología atípica con partes colapsadas. La Figura 2.65f son dos CNT con terminación en punta y formados en su hueco por compartimentos de diferente morfología. Los diámetros de estos CNT son de ~60 nm, uno de ellos encapsula una nanopartícula metálica y la punta contiene un compartimento cónico afilado (el de la izquierda) y capas exteriores rotas abruptamente, mientras que el otro CNT tiene compartimentos cilíndricos rectangulares (el de la derecha).

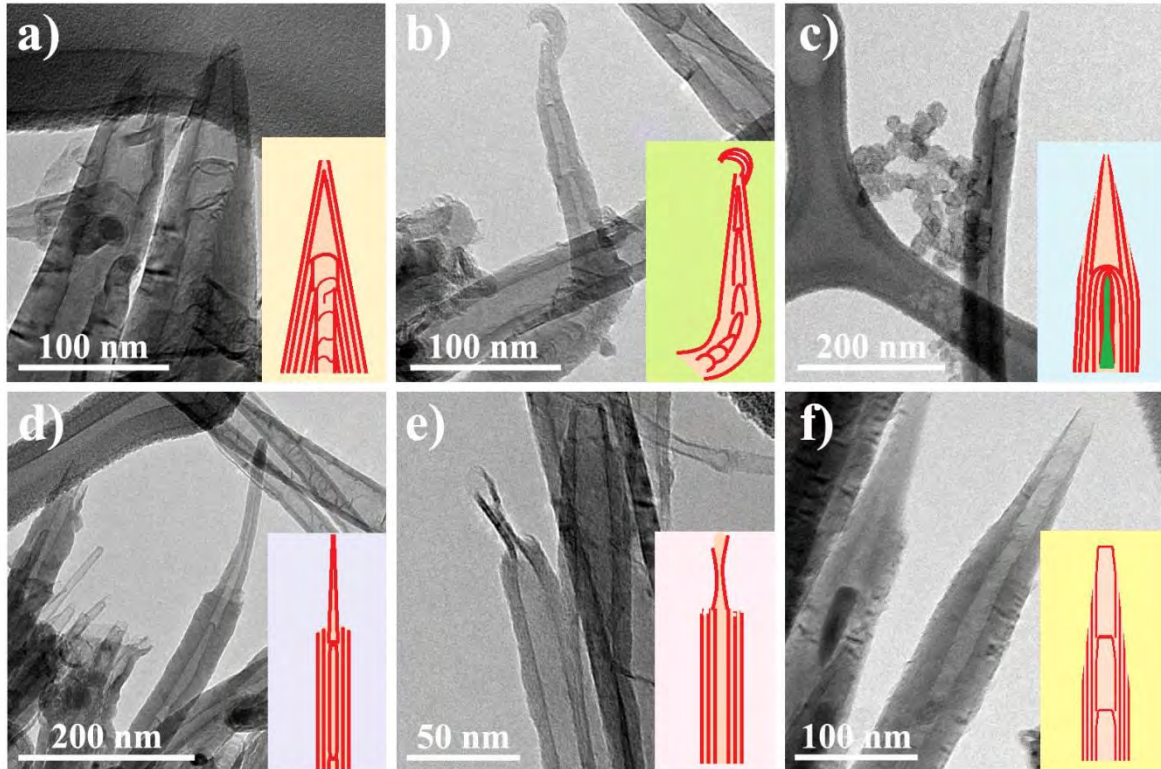


Figura 2.65. Imágenes HRTEM de CN_x rotos con variedad de morfologías en el hueco sintetizados utilizando una solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso (casos saturado). Los recuadros muestran los dibujos de los modelos de cada punta. La ruta de ruptura en la formación de afilado CNT cada caso es similar al de los otros casos de diferentes concentraciones de NaCl en la trampa. La morfología del hueco determina la agudeza de la punta de éstos CNT rotos. (a) Punta rota de CNT con hueco en forma de campana con compartimentos de forma irregular y de diferentes dimensiones. (b) Punta larga con forma de campana que muestra los compartimentos con diferentes longitudes. Los compartimentos son más largos en la punta, que se deforma durante la ruptura del CNT. (c) CNT roto con punta afilada atribuido al compartimiento en la punta, seguido por una nanopartícula. (d) CNT con compartimentos delgados y largos y las capas exteriores abruptamente rotas. La punta está formada por un solo compartimiento. (e) Punta formada por las capas internas extraídas en la ruptura de las capas externas en un MWCNT. (f) CNT con el extremo agudo formado por el hueco con compartimentos rectangulares. Las capas externas se rompieron gradualmente.

2.4.4.2.1. Estructura de los CNT usando FT

En este apartado se analiza la estructura de las nanopartículas encapsuladas por medio de la transformada de Fourier. La Figura 2.66a muestra una imagen HRTEM de varios CNT de diferentes diámetros, en donde se ha marcado con un cuadro azul, un CNT de diámetro de ~ 27 nm conteniendo una nanopartícula encapsulada con forma cilíndrica y extremos redondeados cuyo espesor y longitud son ~ 12 nm y ~ 30 nm, respectivamente. La magnificación de la nanopartícula encapsulada en este cuadro rojo se muestra en la Figura 2.66b, en donde se aplicó la transformada de Fourier se aplicó en dos sitios diferentes. Los sitios en donde se aplicó la transformada de Fourier están encerrados en dos cuadros rojos numerados con 1 y 2. Las inserciones corresponden a las transformadas de Fourier de los cuadros 1 y 2. Para el número 1, la transformada de Fourier reveló que en esa zona se tiene la presencia de Fe (110) y $(\bar{1}10)$, cuyo plano corresponde a los puntos más brillantes. En el caso de la transformada de Fourier para el número 2, aparecieron estos mismos puntos y otros adicionales en dirección perpendicular a los primeros. La aparición de los puntos más brillantes corresponde también a los planos (110) y $(\bar{1}10)$ del α -Fe. El punto señalado con la flecha azul puede deberse a uno de los planos del Fe_3C o al C. La razón por la que aparecen estas diferencias entre las transformadas de Fourier se deben a la morfología de la nanopartícula.

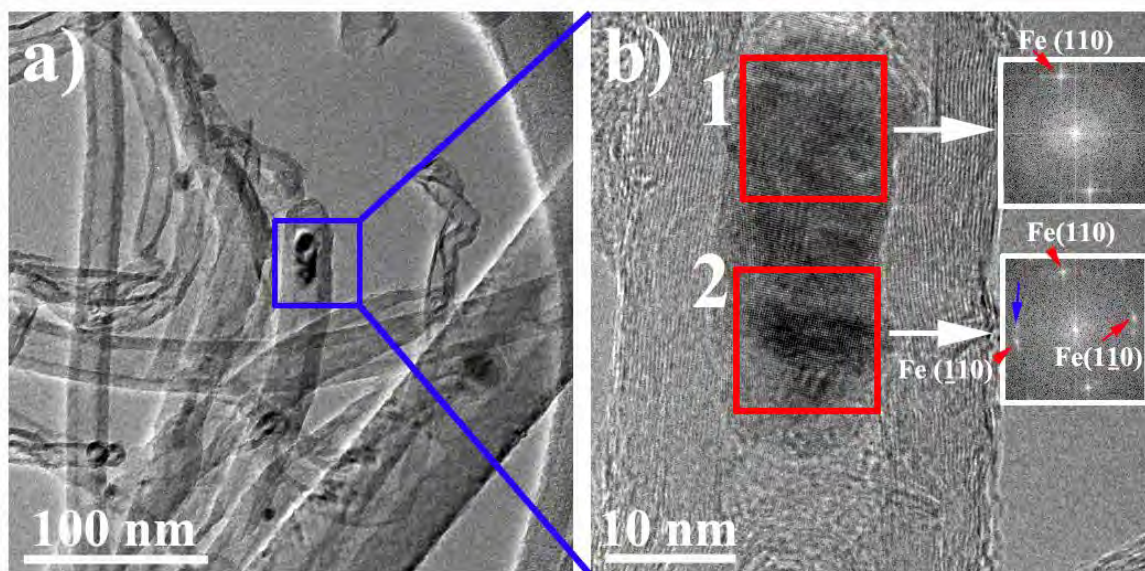


Figura 2.66. (a) Imagen HRTEM de la vista general de los CN_x sintetizados con una solución acuosa de NaCl al 26.82% en peso (caso saturado). (b) Imagen HRTEM con mayor magnificación de una nanopartícula encapsulada, correspondiente a la zona encerrada en el cuadrado azul se muestra en (a). Los cuadrados rojos en (b) muestran dos zonas diferentes donde se aplicó la transformada de Fourier.

Con este último párrafo terminamos con la caracterización SEM y TEM; en general se encuentran diversas morfologías que se repiten según sea el diferente caso expuesto; El agua produce cambios drásticos y dado que las otras composiciones también tienen agua se reproducen estas morfologías pero hay cambios morfológicos en las nanopartículas. También se nota que hay efectos en el sustrato al incluir NaCl en el agua. Todas estas diferencias estructurales producen cambios en las mediciones de las propiedades físicas como veremos más adelante. A continuación, expondremos la parte de caracterización por medio de difracción de rayos X.

2.4.4. XRD

2.4.4.1. Difractogramas

La Figura 2. muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de CN_x sintetizadas con las diferentes sustancias colocadas en la trampa: acetona (C_3H_6O), agua (H_2O) y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso 1%, 15.92% (medio saturado) y 26.87 % (saturado). Se puede apreciar que hay diferencias entre los patrones de difracción, a saber: i) los picos aparecen con diferente intensidad y aparecen otros picos que no están en el patrón de difracción de la muestra de CN_x control (acetona en la trampa). El pico que aparece en todas las muestras está alrededor de 26.62° y corresponde al plano (002) de carbono grafitico hexagonal. En el caso de la muestra fabricada con acetona en la trampa, se observan diferentes picos en el intervalo 35° - 50° , los que están marcados con * corresponden a la cementita (carburo de hierro- Fe_3C) para los planos (112), (021), (200), (120), (121), (210), (022), (103), (211), (113), (122), (130), (330) siguiendo el orden; y el pico marcado con ☆ le corresponde al plano (110) del hierro alfa (α -Fe) que aparece en 44.67° .

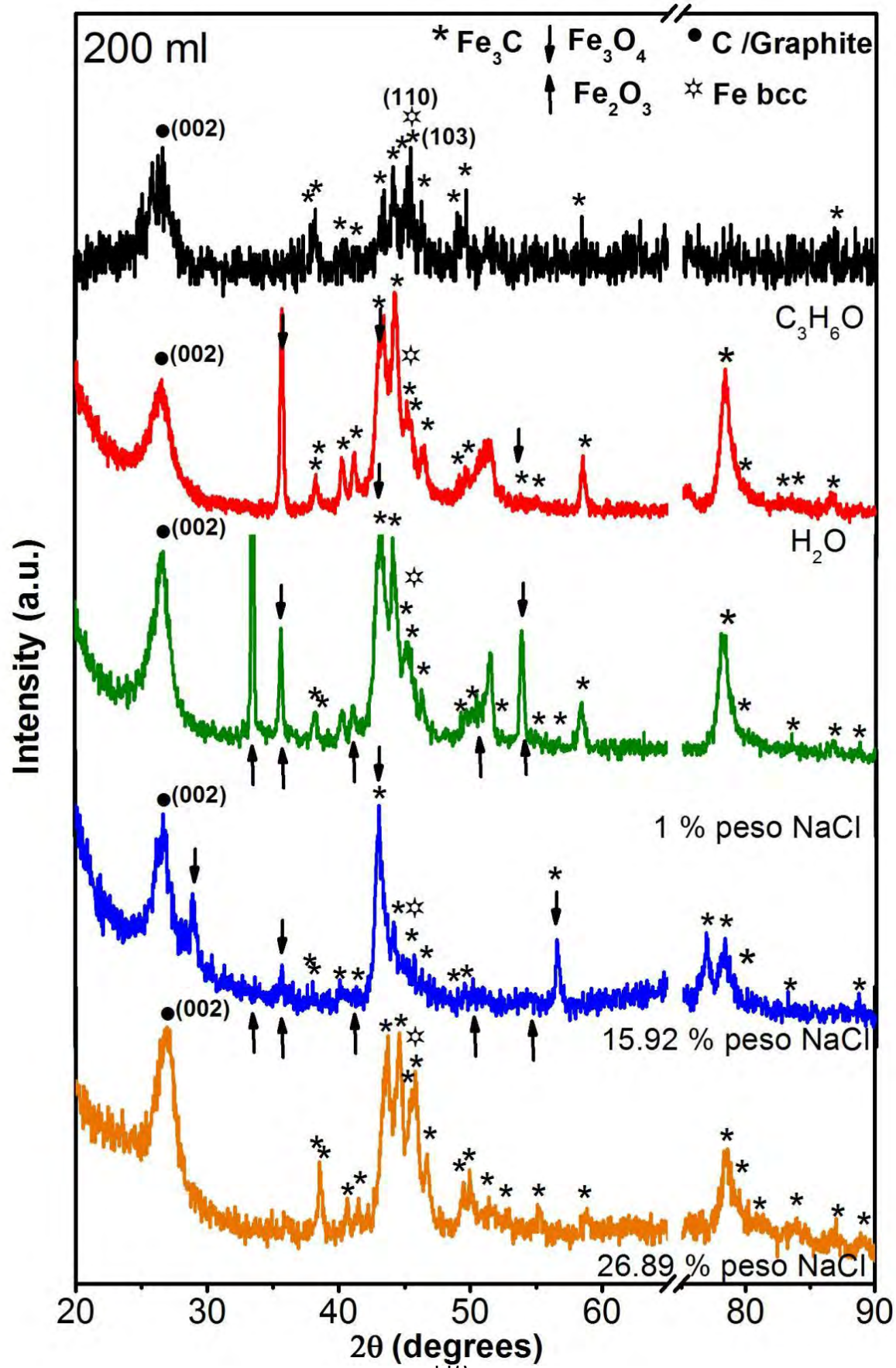


Figura 2.67. Patrones de Difracción de Rayos X para las muestras de CN_x sintetizadas con diferentes sustancias en la trampa: acetona (C_3H_6O), agua (H_2O), y las tres diferentes concentraciones en peso de la solución acuosa de NaCl (1, 15.92-medio saturada y 26.89-saturada).

2.4.4.2. Deconvolucion de la región de 43-47°

2.4.4.2.1. C3H6O

El desglose de todos los picos que aparecen en el patrón de difracción de la muestra de CN_x sintetizada con acetona en la trampa se lista en la Tabla 2.9 en ella se presenta el ángulo 2θ para todos los picos, el espaciamiento d , los índices de Miller hkl y el porcentaje de los planos en cada una de las diferentes fases (C, Fe y Fe_3C). En el patrón de difracción de esta muestra (sintetizada con acetona) aparecen varios picos juntos en el intervalo 2θ de 42° a 47° , para poder identificar a que corresponden se realizó la deconvolucion que aparece en la Figura 2.68. Nótese que en esta gráfica la intensidad está en función del espaciamiento, calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 2θ de 42° a 47° ; en la deconvolucion aparecen algunos planos de las diferentes fases del hierro: α -Fe, Fe_3C y Fe_3O_4 . Se van a describir estos picos de derecha a izquierda. El primer pico que aparece en 43.30 cuyo espaciamiento es 2.09\AA , corresponde al plano (121) del Fe_3C , el segundo pico en 44.13 con valor de espaciamiento 2.05\AA , corresponde al plano (210) del Fe_3C , el tercer pico tiene una joroba compuesta por tres picos que deconvolucionados aparecen como se ve en el gráfico y corresponden al plano (110) del Fe y a los planos 002 y 103 del Fe_3C , donde sus espaciamientos (y ángulo 2θ entre paréntesis) valen 2.00 (44.37°) \AA , 2.02 \AA (44.13°) y 2.01 \AA (44.92°), respectivamente. En el difractograma de esta muestra, acetona (C_3H_6O) en la trampa, mostrado en la Figura 2.67, se indican estos picos del intervalo de 42° a 47° en donde puede notarse que el tercero de ellos, de izquierda a derecha, es el más intenso y coinciden los picos de los planos (110) del Fe y a los planos 002 y 103 del Fe_3C . Cabe hacer notar que el patrón de difracción de rayos X en este caso está un poco ruidoso.

En la Figura 2.67 se puede observar que los difractogramas de las muestras sintetizadas con sustancias diferentes a la acetona son diferentes, primero por los picos que aparecen en cada caso y segundo por la forma de los picos que aparecen empalmados en el intervalo de 42° a 47° . En todas aparece el pico del plano 002 del grafito, así como los picos de los planos del Fe_3C marcados con *, que en algunos casos aparecen con más intensidad. También aparecen picos que corresponden a diferentes planos de óxidos de hierro: magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3).

Tabla 2.9. Resumen de los picos de las fases de C, Fe y Fe₃C en la muestra de CN_x sintetizada con acetona en la trampa. La posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100.

	2θ (grados)	Espaciamento d(Å)	Índices hkl	Intensidad (normalizado)
C	26.02	3.42	002	100
	44.37	2.04	101	15
Fe	45.42	2.00	110	100
Fe₃C	37.63	2.39	112	29.8
	37.84	2.38	°021	31.7
	39.95	2.26	200	25.1
	40.83	2.21	120	19.8
	43.30	2.09	121	54.3
	44.13	2.05	210	51.5
	44.92	2.02	°022	49.5
	45.21	2.01	103	99.9
	46.18	1.97	211	47.6
	48.70	1.87	113	29.1
	49.43	1.84	122	50.8
58.10	1.59	130	13.3	

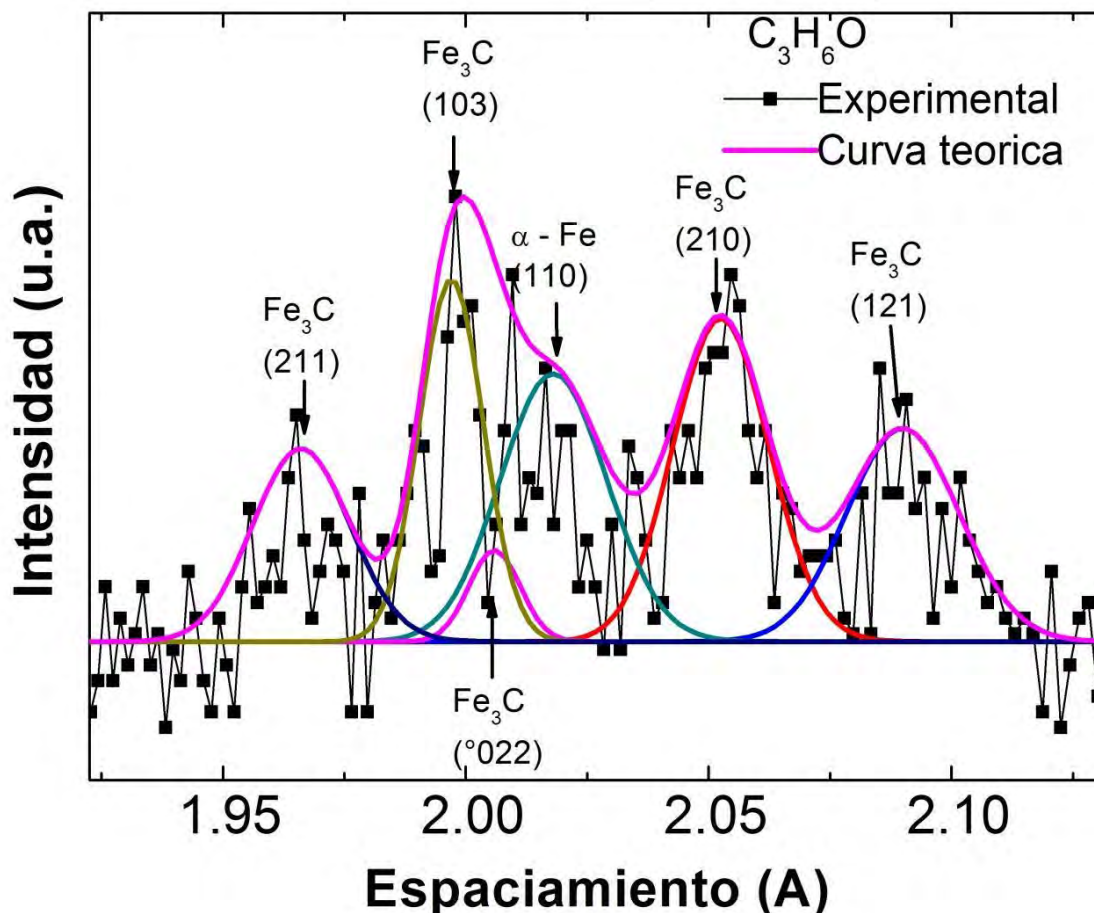


Figura 2.68. Intensidad de los picos en función del espaciamento para los CN_x sintetizados utilizando acetona en la trampa. El espaciamento fue calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 42°-57° en 2θ del patrón de difracción. En esta zona se realizó la deconvolución en los diferentes picos.

2.4.4.2.2. H₂O

En el caso del difractograma de los CN_x sintetizados con agua (ver Figura 2.67), los picos correspondientes al Fe₃C aparecieron con mayor intensidad y mejor definidos como se puede ver en la Figura 2.68 y son los siguientes: 40.27°, 41.20°, 42.93°, 44.28°, 58.50° y 78.28° que corresponden a los planos (200), (120), (121), (210), (130) y (140), ver la Tabla 2.10. Hay nuevos picos que aparecieron en este difractograma, se describen en seguida.

Tabla 2.10. Resumen de los picos de las fases de C, Fe, Fe₃C y Fe₃O₄ en la muestra de CN_x sintetizada con agua en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100.

	2θ	Espaciamento	Índices	Porcentaje
	(grados)	d(Å)	hkl	(normalizado)
C	26.62	3.35	002	100
	44.37	2.04	101	15
Fe	45.15	2.01	110	100
Fe₃C	38.12	2.36	112	29.8
	38.32	2.35	°021	31.7
	40.27	2.24	200	25.1
	41.20	2.19	120	19.8
	43.40	2.09	121	54.3
	44.25	2.05	210	51.5
	45.46	2.00	°022	49.5
	45.69	1.99	103	99.9
	46.42	1.96	211	47.6
	49.08	1.86	113	29.1
	49.65	1.84	122	50.8
52.33	1.75	212	13.3	

	54.92	1.67	023	12.9
	58.50	1.58	130	13.3
	78.28	1.21	140	10.5
	79.72	1.20	313	13.2
	82.40	1.17	233	13.3
	83.43	1.16	125	8.0
	86.85	1.12	330	11.9
Fe₄O₃	35.10	2.56	311	99.9
	43.38	2.09	400	20.1
	53.41	1.72	422	8.0

Esto nuevos picos que aparecieron en este difractograma y que no aparecen en el caso de acetona corresponden a la magnetita (Fe_3O_4) y son los siguientes: 35.10° , 43.38° y 53.41° cuyos planos son (311), (400) y (422) respectivamente. Los picos del intervalo 42° a 47° también son muy distintos a los del caso de acetona en la trampa (ver Figura 2.67). El análisis de esta zona se aparece en la Figura 2.69 en donde se realizó la deconvolución de los picos en términos de la intensidad en función del espaciamiento, calculado con la ecuación de Bragg en el intervalo aproximado de 42 a 47. Los picos deconvolucionados se describen de derecha a izquierda comenzando con el pico en 42.94° con valor de espaciamiento es 2.11 Å correspondiente al plano 400 del Fe_3O_4 , el siguiente pico aparece en 43.38° , cuyo espaciamiento es 2.09 Å, corresponde al plano (121) del Fe_3C , el tercer pico en 44.28° con valor de espaciamiento 2.05 Å, corresponde al plano (210) del Fe_3C , el cuarto pico está compuesto por el empalme de los picos de los planos (110) del Fe y de los planos $^{\circ}022$ y 103 del Fe_3C , donde sus espaciamientos (y ángulo 2θ entre paréntesis) valen 2.01 (45.01°) Å, 2.00 Å (45.40°) y 1.99 Å (45.62°), respectivamente. El cuarto pico corresponde al plano (211) del Fe_3C , que aparece en 46.42° y tiene un espaciamiento de 1.96 Å. En este caso los dos primeros picos que aparecen en esta zona aparecieron con mayor intensidad que en la muestra sintetizada con acetona, en principio debido a la contribución de la magnetita.

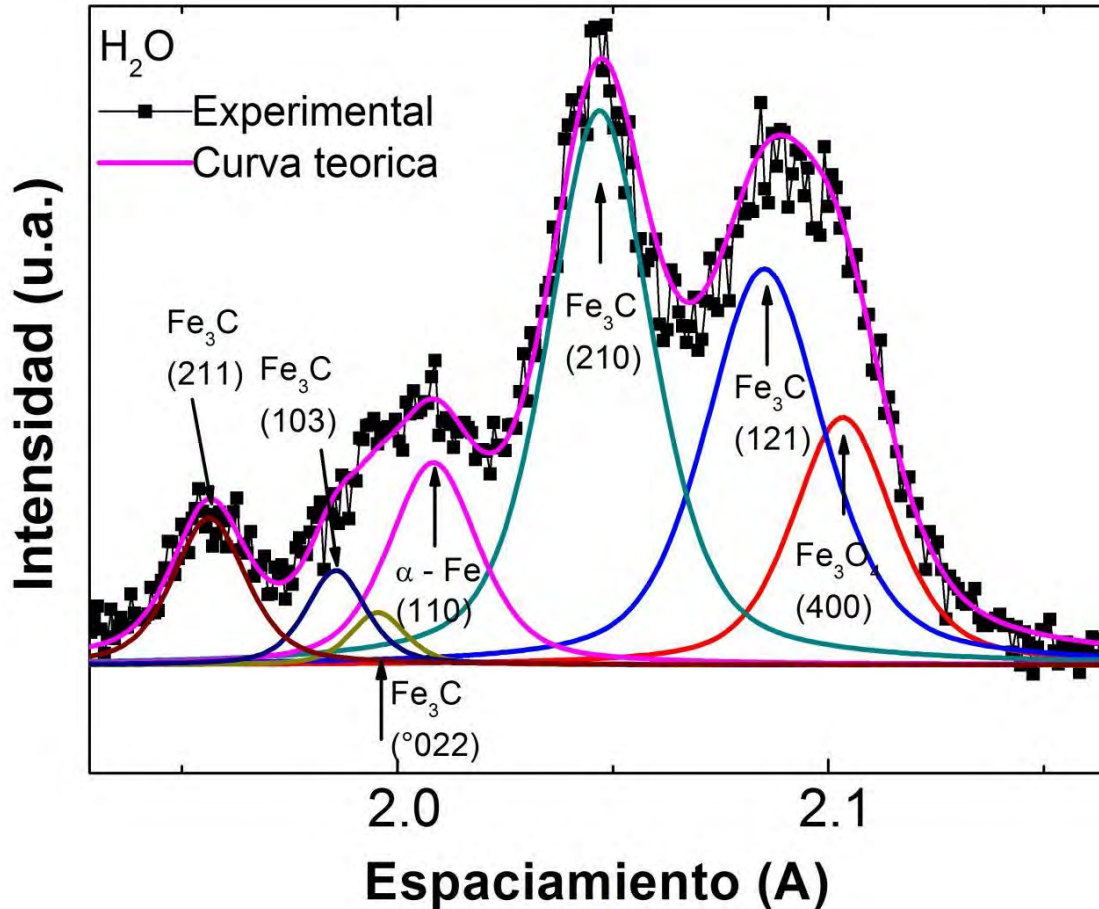


Figura 2.69. Intensidad de los picos en función del espaciamiento para los CN_x sintetizados utilizando agua en la trampa. El espaciamiento fue calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 42° - 57° en 2θ del patrón de difracción. En esta zona se realizó la deconvolución en los diferentes picos.

2.4.4.2.3. H₂O + 1% NaCl en la trampa

Para los CN_x sintetizados con solución acuosa de NaCl al 1% en peso, el difractograma es diferente al de ambos a los CN_x sintetizados con acetona y con agua; en este caso los picos tienen diferentes distribuciones e intensidades. Los picos del Fe_3C se listan en la Tabla 2.11, puede verse que son similares a las posiciones e intensidades del difractograma de los CN_x sintetizados con agua, particularmente los picos del intervalo que va de 42° a 47° , los cuales se analizarán en detalle posteriormente. En este difractograma también aparecen picos de algunos planos de la magnetita (Fe_3O_4) en las siguientes posiciones para 2θ : 35.62° , 43.09° y 53.89° cuyos planos son (311), (400) y (422) respectivamente. Adicionalmente se tienen los picos de los planos de la hematita (Fe_2O_3): en 33.80° , 35.73° , 41.01° , 50.47° y 53.90° que corresponden a los planos (104), (110), (113), (0024) y (116) respectivamente.

Tabla 2.11. Resumen de los picos de las fases de C, Fe, Fe₃C y Fe₃O₄ en la muestra de CN_x sintetizada con solución acuosa de NaCl al 1% en peso en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamiento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100.

	2θ	Espaciamiento	Índices	Porcentaje
	(grados)	d(Å)	hkl	(normalizado)
C	26.52	3.35	002	100.0
Fe	45.11	2.01	110	100.0
Fe₃C	38.09	2.36	112	29.8
	38.27	2.35	°021	31.7
	40.26	2.24	200	25.1
	41.08	2.20	120	19.8
	43.42	2.08	121	54.3
	44.19	2.05	210	51.5
	45.37	2.00	°022	49.5
	45.57	1.99	103	99.9
	46.35	1.96	211	47.6
	49.08	1.86	122	50.8
	49.65	1.84	212	17.0
	58.39	1.58	130	13.3
	78.35	1.22	140	10.5

	78.93	1.21	313	13.2
	83.48	1.16	233	13.3
	86.68	1.12	330	11.9
	88.76	1.10	°043	8.5
Fe₃O₄	35.62	2.52	311	100.0
	43.09	2.10	400	20.1
	53.89	1.70	422	8.0
Fe₂O₃	33.80	2.65	104	100.0
	35.73	2.51	110	70.0
	41.01	2.20	113	20.0
	50.47	1.81	°024	40.0
	53.90	1.70	116	45.0

Los picos del intervalo 42° a 47° son similares al de los CN_x sintetizados con agua en la trampa, salvo el pico cerca de 43°, que tiene mayor intensidad. La Figura 2.70 presenta el análisis en el intervalo 42° a 47° convolucionando los picos en la gráfica de la intensidad en función del espaciamiento calculado con la ecuación de Bragg, considerando el intervalo mencionado de 42° a 47°. Los picos deconvolucionados se describen de derecha a izquierda comenzando con el pico en 43.09° con valor de espaciamiento es 2.10 Å correspondiente al plano 400 del Fe₃O₄, el siguiente pico aparece en 43.42 cuyo espaciamiento es 2.08 Å, corresponde al plano (121) del Fe₃C, el tercer pico en 44.19 con valor de espaciamiento 2.05Å, corresponde al plano (210) del Fe₃C, el cuarto pico está compuesto por el empalme de los picos de los planos (110) del Fe y de los planos (°022) y (103) del Fe₃C, donde sus espaciamientos (y ángulo 2θ entre paréntesis) valen 2.01 (45.11°) Å, 2.00 Å (45.37°) y 1.99 Å (45.57°), respectivamente. El cuarto pico corresponde a (211) del Fe₃C, que aparece en 46.35 y tiene un espaciamiento de 1.96 Å. Los valores del espaciamiento son en mayoría semejantes a los de la muestra de CN_x sintetizados con agua en la trampa.

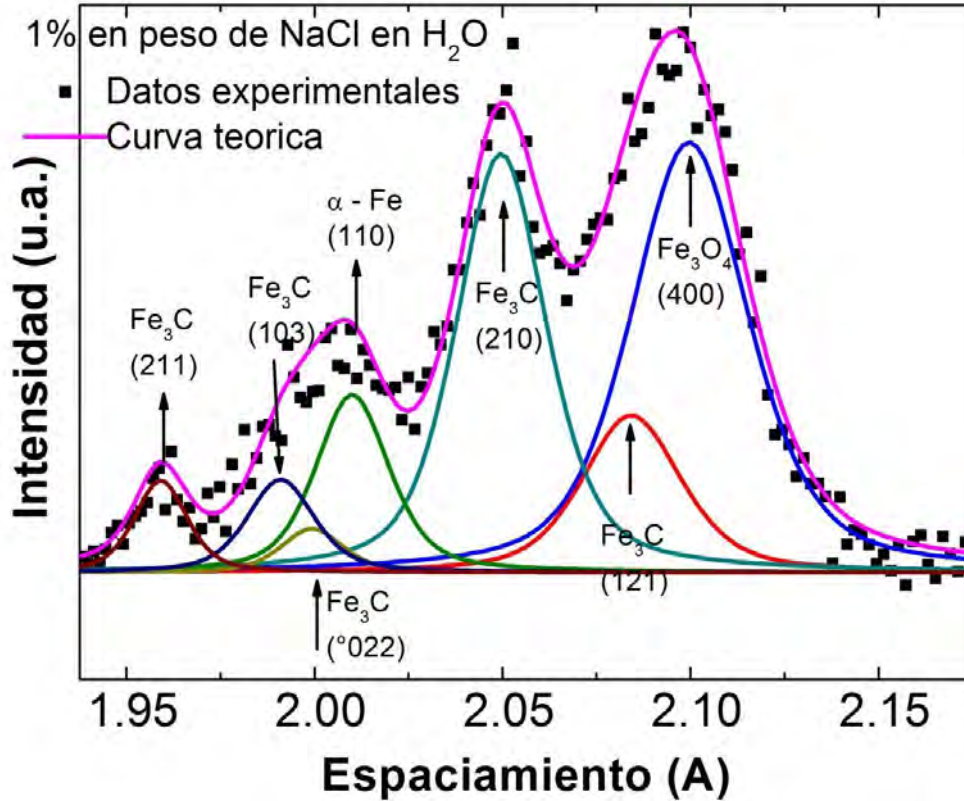


Figura 2.70. Deconvolución de los picos de las fases de C, Fe, Fe₃C y Fe₃O₄ en la muestra de CN_x sintetizada con la solución acuosa de NaCl al 1% en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100.

2.4.4.2.4. H₂O + 15.48 % NaCl

El difractograma de los CN_x sintetizados con solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso, también diferente a los tres anteriores, pues la intensidad de algunos de los picos de los óxidos disminuyeron (ver Figura 2.67). Cada uno de los picos del difractograma se lista en la Tabla 2.12. Los picos del Fe₃C aparecen con menor intensidad, específicamente los del intervalo de 42° a 47°, permitiendo que el pico del Fe₃O₄ que aparece en 43° sea más notorio. Los picos de los planos de la magnetita (Fe₃O₄) también son menores y se han marcado en: 35.68°, 43.04° y 56.72° cuyos planos son (311), (400) y (422) respectivamente. Adicionalmente se tienen los picos de los planos de la hematita (Fe₂O₃): en 33.70°, 35.71°, 41.14°, 50.30° y 54.20° que corresponden a (104), (110), (113), (°024) y (116) respectivamente. Los picos del intervalo 42° a 47° son similares a los de los CN_x sintetizados con agua en la trampa, salvo el pico cerca de 43° tienen mayor intensidad.

Tabla 2.12. Resumen de los picos de las fases de C, Fe, Fe₃C y Fe₃O₄ en la muestra de CN_x sintetizada con solución acuosa de NaCl al 15.49 % en peso en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamiento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100.

	2θ	Espaciamiento	Índices	Porcentaje
	(grados)	d(Å)	hkl	(normalizado)
C	26.61	3.35	002	100.0
Fe	45.00	2.01	110	100.0
Fe₃C	37.63	2.39	112	29.80
	38.03	2.37	°021	31.70
	40.09	2.25	200	25.10
	41.28	2.19	120	19.80
	43.48	2.08	121	54.3
	44.16	2.05	210	51.5
	45.44	2.00	°022	49.5
	45.72	1.98	103	99.9
	46.32	1.96	211	47.6
	50.12	1.82	122	50.8
	56.59	1.63	221	6.4
	78.22	1.22	140	10.5
	78.94	1.21	313	13.2

	83.13	1.16	233	13.3
	84.96	1.14	330	11.9
	88.56	1.10	°043	8.5
Fe₃O₄	35.68	2.52	311	100.0
	43.04	2.10	400	20.1
	56.72	1.62	422	8.0
Fe₂O₃	33.70	2.66	104	100.0
	35.71	2.51	110	70.0
	41.14	2.19	113	20.0
	50.30	1.81	°024	40.0
	54.20	1.69	116	45.0

La Figura 2.71 presenta el análisis en el intervalo 42° a 47° convolucionando los picos en el gráfico de la intensidad en función del espaciamiento calculado con la ecuación de Bragg en este intervalo. Los picos deconvolucionados se describen de derecha a izquierda comenzando con el pico en 43.04° con valor de espaciamiento es 2.10 Å correspondiente al plano 400 del Fe₃O₄, el siguiente pico aparece en 43.48 cuyo espaciamiento es 2.08 Å, corresponde al plano (121) del Fe₃C, el tercer pico en 44.16 con valor de espaciamiento 2.05Å, corresponde al plano (210) del Fe₃C, el cuarto pico está compuesto por el empalme de los picos de los planos (110) del Fe y de los planos (°022) y (103) del Fe₃C, donde sus espaciamientos (y ángulo 2θ entre paréntesis) valen 2.01 (45.00°) Å, 2.00 Å (45.44°) y 1.98 Å (45.72°), respectivamente. El cuarto pico corresponde a (211) del Fe₃C, que aparece en 46.32 y tiene un espaciamiento de 1.96 Å.

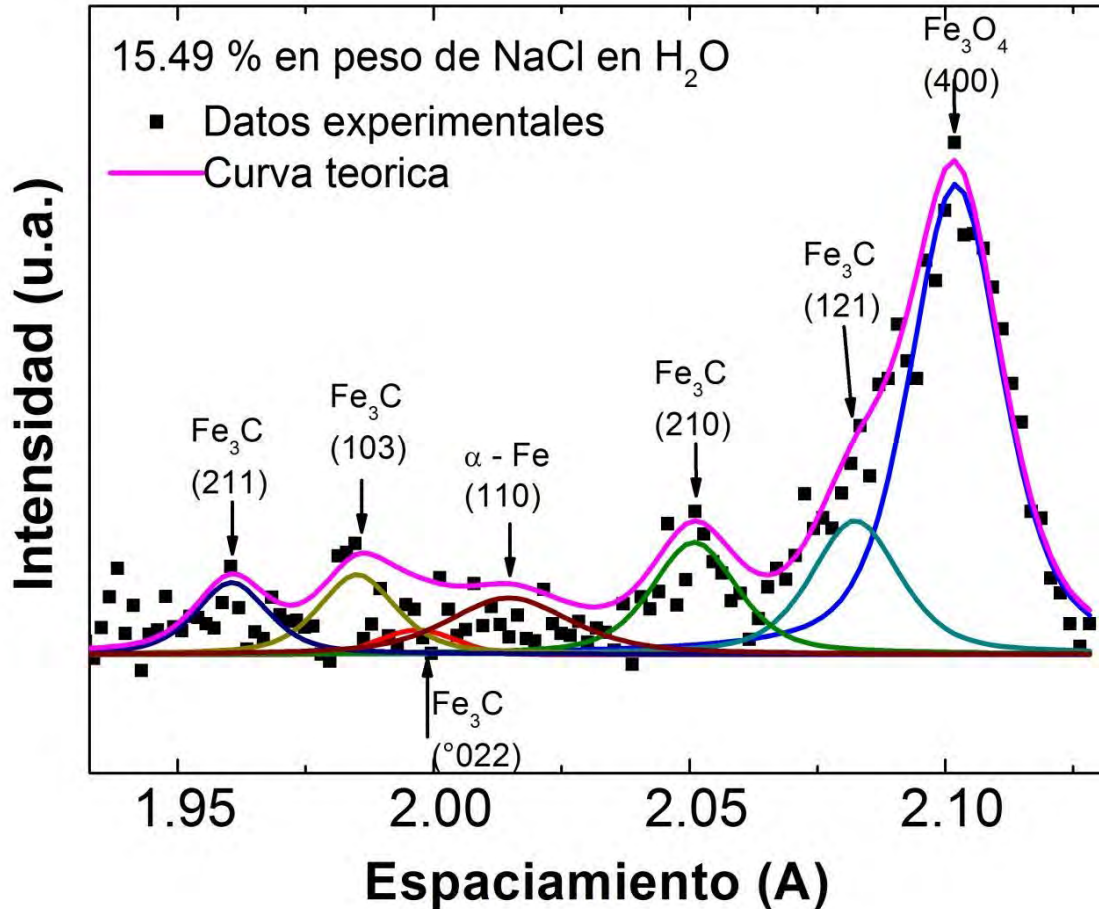


Figura 2.71. Intensidad de los picos en función del espaciamiento para los CN_x sintetizados utilizando solución acuosa de NaCl al 15.49% en peso en la trampa. El espaciamiento fue calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 42° - 57° en 2θ del patrón de difracción. En esta zona se realizó la deconvolución en los diferentes picos.

2.4.4.2.5. 26.92 % NaCl

En la última muestra, la que se sintetizó con solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso (caso saturado) es completamente diferente a los cuatro casos anteriores, primero porque no están los picos de los óxidos que aparecen en los demás casos. La información de este difractograma se presenta en la Tabla 2.13. Los picos del intervalo de 42° a 47° , en donde aparecen diferentes planos del Fe y del Fe_3C aparecen muy separados uno de otro. La deconvolución de los picos se muestra en la Figura 2.72 presenta el análisis en el intervalo 42° a 47° , obtenido graficando la intensidad en función del espaciamiento calculado con la ecuación de Bragg en este intervalo.

Tabla 2.13. Resumen de los picos de las fases de C, Fe y Fe₃C en la muestra de CN_x sintetizada con solución acuosa de NaCl al 26.82 % en peso en la trampa. Se presenta la posición de los picos en el ángulo 2θ, el espaciamento calculado a partir de 2θ utilizando la ecuación de Bragg, los índices de Miller y la intensidad correspondiente a los picos normalizada a 100.

	2θ	Espaciamento	Índices	Porcentaje
	(grados)	d(Å)	hkl	(normalizado)
C	26.89	3.31	002	100.0
Fe	45.40	2.00	110	100.0
Fe₃C	38.35	2.35	112	29.8
	38.65	2.33	°021	31.7
	40.64	2.22	200	25.1
	42.25	2.14	120	19.8
	43.62	2.08	121	54.3
	44.60	2.03	210	51.5
	45.64	1.99	°022	49.5
	45.86	1.98	103	99.9
	46.68	1.95	211	47.6
	48.76	1.87	113	291
	49.45	1.84	122	50.8
	51.46	1.78	212	17
	53.74	1.71	°023	12.9

56.71	1.62	221	6.4
58.75	1.57	123	0.9
78.50	1.22	140	10.5
78.81	1.21	313	13.2
80.93	1.19	°025	5.4
83.55	1.16	233	13.3
86.62	1.12	330	11.9
88.88	1.10	°043	8.5

En este caso comenzaremos describiendo los picos de derecha a izquierda, como en los demás casos, comenzando con el pico ubicado en 43.62° y valor de espaciamiento es 2.08 \AA correspondiente al plano (121) del Fe_3C , el segundo pico en 44.60 con valor de espaciamiento 2.03 \AA , corresponde al plano (210) del Fe_3C , el tercer pico está compuesto por el empalme del planos (110) del Fe, y de los planos ($^\circ 022$) y (103) del Fe_3C , donde sus espaciamientos (y ángulo 2θ entre paréntesis) valen $2.00 (45.40^\circ) \text{ \AA}$, $1.99 \text{ \AA} (45.64^\circ)$ y $1.98 \text{ \AA} (45.86^\circ)$, respectivamente. El cuarto pico corresponde al plano (211) del Fe_3C , que aparece en 46.68 y tiene un espaciamiento de 1.95 \AA . Esta muestra presenta difractogramas muy parecida a la sintetizada con acetona, es decir contiene carbono grafitico, hierro alfa y carburo de hierro, solo que en este caso los picos del difractograma aparecen mejor definidos.

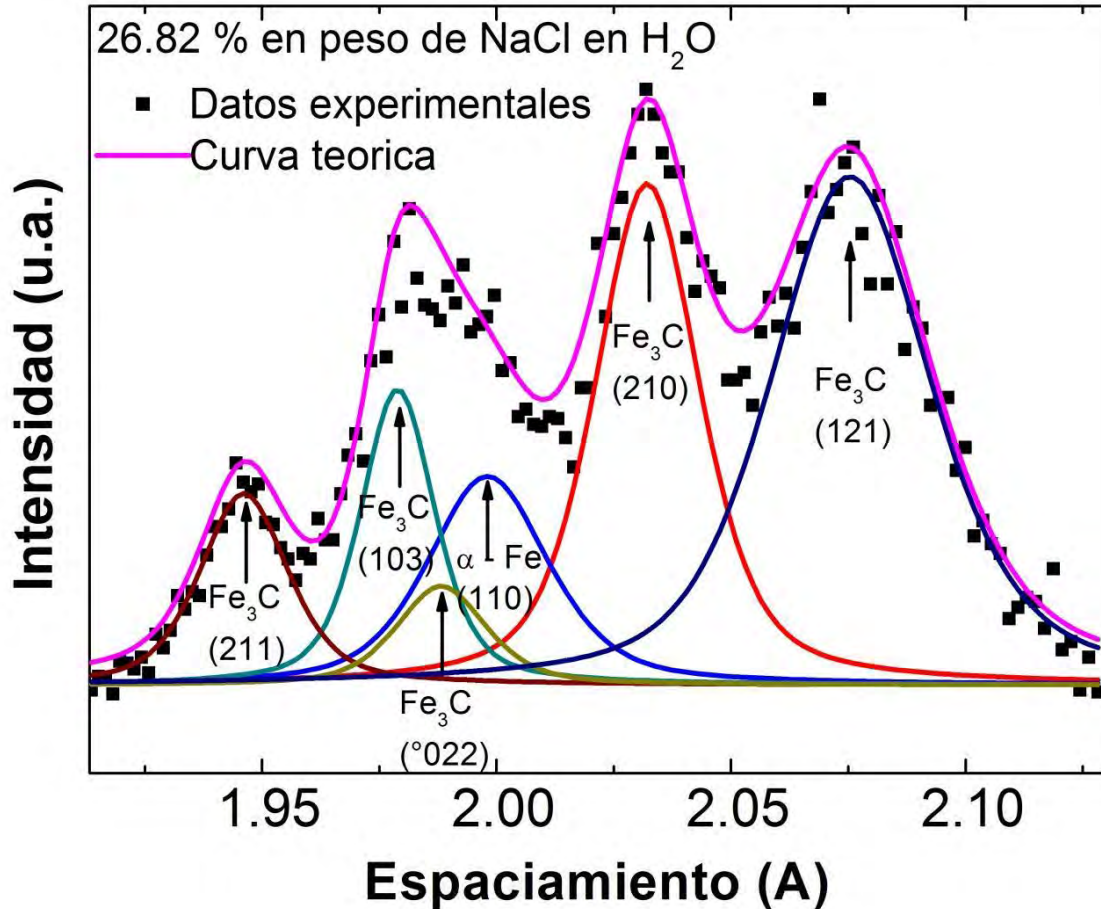


Figura 2.72. Intensidad de los picos en función del espaciamiento para los CN_x sintetizados utilizando solución acuosa de NaCl al 26.82% en peso en la trampa. El espaciamiento fue calculado con la ecuación de Bragg para el intervalo 42°-57° en 2θ del patrón de difracción. En esta zona se realizó la deconvolución en los diferentes picos.

2.4.5. TGA

Con el fin de analizar la estabilidad térmica y oxidación de las muestras se realizó el análisis termo gravimétrico (TGA) bajo una atmosfera de aire en los nanotubos de carbono sintetizados con las diferentes sustancias en la trampa. Las muestras fueron analizadas utilizando una razón de calentamiento de 10° C/min. La Figura 2.73 muestra las curvas de degradación para los CN_x sintetizados con las diferentes sustancias en la trampa: acetona, agua y las tres concentraciones en peso de NaCl. De la curva termo gravimétrica, la temperatura inicial (T_i) de pérdida de masa y la temperatura de la pérdida total de masa son diferentes para cada una de las muestras (T_f), estas temperaturas se presentan en la Tabla 2.14.

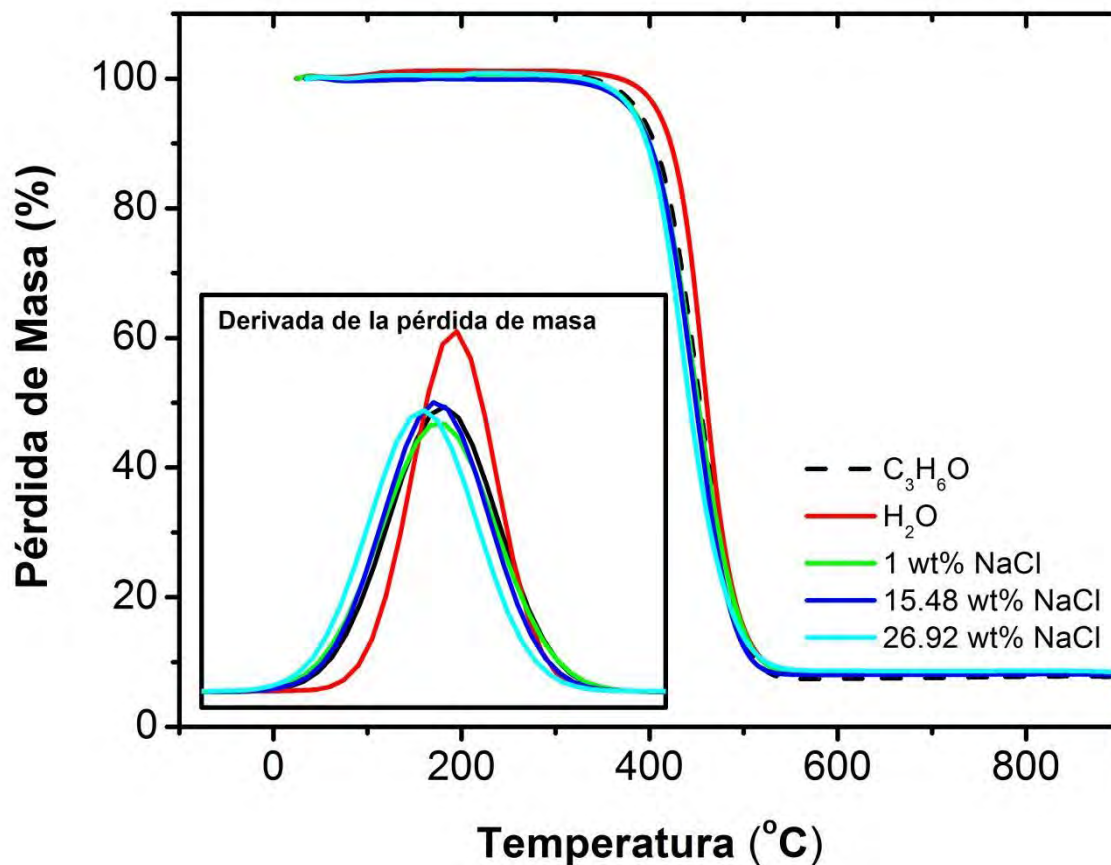


Figura 2.73. Perfil termo gravimétrico de los CN_x sintetizados utilizando diferentes sustancias en la trampa (acetona, agua y tres concentraciones en peso de NaCl). El recuadro corresponde a la primera derivada del perfil termo gravimétrico.

La temperatura inicial (T_i) de degradación es mayor para los CN_x sintetizados con agua en la trampa, sin embargo tiende a disminuir conforme se incrementa la densidad de la solución acuosa de NaCl. En cambio, la temperatura de pérdida total de masa (T_f) es menor para los CN_x sintetizados con agua y tiende a aumentar conforme se incrementa la concentración en peso de NaCl en la solución acuosa usada en la trampa. Esto nos puede dar información sobre la reactividad de las muestras, los CN_x sintetizados con agua en la trampa muestran menor reactividad que los sintetizados con acetona y que los sintetizados con diferentes soluciones acuosas de NaCl. De los CN_x sintetizados con soluciones acuosas vemos que su reactividad disminuye conforme se incrementa la concentración de NaCl. Por otra parte, la primera derivada de las curvas de degradación se grafica en el recuadro insertado de la Figura 2.73. El valor máximo de la curva de la primera derivada determina la temperatura de degradación, en donde puede verse que los CN_x sintetizados con agua se degradan $\sim 6^\circ C$ después que los sintetizados con acetona en la trampa.

Tabla 2.14. Parámetros del análisis termo gravimétrico para los CN_x sintetizados con las diferentes sustancias en la trampa. Se presentan la temperatura inicial de degradación (T_i), la temperatura de pérdida total de masa T_f, la temperatura de degradación, el porcentaje de pérdida de masa antes de la temperatura inicial de degradación y la masa residual.

Sustancia en la trampa	T_i (°C)	T_f (°C)	T de degradación (°C)	Carbono amorfo (%)	Masa residual (%)
Acetona(C₃H₆O)	268.02	557.63	451.05	1.02	7.41
Agua (H₂O)	289.38	555.28	457.79	1.24	7.94
1% en peso de NaCl	268.69	583.31	448.28	0.62	8.08
15.48 % en peso de NaCl	272.46	565.60	446.54	0	8.44
26.92 % en peso de NaCl	242.36	572.83	438.26	0.85	8.72

Por otra parte, se tiene que los CN_x producidos con solución acuosa de NaCl en la trampa se degradan antes que los sintetizados con acetona o con agua en la trampa, por lo que posiblemente presenten mayor reactividad. El incremento en la temperatura de degradación en los CN_x sintetizados con agua en la trampa puede estar relacionado con la existencia de nanotubos de carbono de distintos diámetros con menos defectos en los CN_x. Esto podría ser la confirmación de que hay un efecto del agua en los nanotubos de carbono sintetizados de esta manera ya que probablemente se incrementó la limpieza y su cristalinidad. Y la disminución en la temperatura de degradación de los CN_x producidos con soluciones acuosas de NaCl puede ser atribuida a la introducción de defectos adicionales en su superficie. Por otra parte, la pérdida de material que tiene lugar antes de la temperatura inicial de degradación nos puede dar información sobre la cantidad de material no cristalino en la muestra o de carbón amorfo. En Tabla 2.14 también se presenta la pérdida de masa antes de la temperatura inicial de degradación y la masa residual a 800° C de cada una de las muestras. La masa perdida antes de la temperatura inicial de degradación puede estar relacionada con la cantidad de carbono amorfo, mientras que la masa residual con la cantidad de hierro oxidado. En donde se aprecia que para el caso del agua usada en la

trampa, se tiene una mayor cantidad de material amorfo que en el caso de la acetona, lo cual puede ser atribuido a la formación de aglomerados de nanotubos de carbono con cubierta de carbono amorfo, mostrados en la Figura 2.34 con morfología de puntas múltiples. En cambio se observó que este material amorfo se reduce al usar en la trampa NaCl en agua. Respecto a la masa residual, que corresponde solo a óxido de hierro, mostrado en la Tabla 2.14, se observa que los valores en porcentaje aumentan conforme se incrementa la concentración en peso de NaCl. Estos resultados indican que posiblemente el agua promueve el crecimiento acelerado de material de carbono incluyendo carbono amorfo y CN_x con diferentes morfologías cuyo dopaje se ve afectado debido a la reducción de compartimentos en su estructura, como se vio en la Figura 2.27. Cuando se agrega NaCl el crecimiento de material de carbono se reduce produciendo material con menos carbono amorfo pero más defectos de otro tipo, como dopaje, generando así material más reactivo.

2.4.6. Raman

La Figura 2.74a muestra los espectros Raman de los CN_x sintetizados con las diferentes sustancias en la trampa, analizados comparando sus modos principales de vibración. Los espectros Raman, obtenidos utilizando 514 nm de excitación, muestran las características principales en el intervalo 1000-3000 cm^{-1} la banda G aparece en el grafito en 1582 cm^{-1} , la banda relacionada con el desorden y defectos, D, usualmente aparece en 1345 cm^{-1} , el sobre tono 2D o G' se ubica en el rango 2500-2800 cm^{-1} [72]. El pico de segundo orden cerca de 2940 cm^{-1} es una combinación de la banda D y la banda G y el pico alrededor de 3220 cm^{-1} se atribuye al sobre tono de la banda G [73]. Dos de los espectros Raman también muestran otra de las características en los espectros Raman que es el RBM (Radial Breathing Mode) para tubos delgados. Las posiciones en el eje x correspondiente al corrimiento Raman se muestran para cada uno de los picos en cada uno de los espectros Raman. Los corrimientos de la banda D aparecen dentro del intervalo de 1353 cm^{-1} a 1359 cm^{-1} , mientras que la banda G aparece en un intervalo más cerrado que va desde 1587 cm^{-1} a 1590 cm^{-1} y la banda G' 1795 cm^{-1} a 1712 cm^{-1} . De donde se puede notar que hay un ligero corrimiento hacia la izquierda para las muestras de CN_x sintetizadas con diferentes concentraciones de NaCl en la trampa, con respecto de la sintetizada con acetona. Específicamente el corrimiento de la banda G nos indica un efecto en el dopaje, principalmente si se compara con la muestra sintetizada con agua en la trampa, en este caso se tiene menor cantidad de dopante o de nitrógeno. Este hecho está de acuerdo con el resultado obtenido en el TGA, en donde se observó una muestra menos reactiva debido a los pocos sitios reactivos por la ausencia de nitrógeno en la red grafitica.

El análisis de las muestras también se estudió a partir de las razones I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$. Estos valores fueron obtenidos a partir de los espectros por medio de una deconvolución de los picos. En todas las muestras la intensidad de la banda D es

menor con respecto de la banda G y la intensidad de la banda G' aumenta conforme se cambia el líquido de la trampa por el de acetona. Estas relaciones, I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$, se muestran en la Figura 2.74b-c en función del tipo de líquido en la trampa. Los valores de I_D/I_G observados en la Figura 2.74b, depende de la cantidad de carbono no grafitico que pueda contener la muestra. En el caso de los CN_x sintetizados con agua en la trampa y con solución acuosa de NaCl al 1% el valor de la razón I_D/I_G es mayor que la de los CN_x sintetizados con acetona, este resultado indica que se perdió la cristalinidad al usar estos dos líquidos en vez de la acetona. Este resultado concuerda con el del TGA en donde se encontró que para el uso de agua y baja concentración de NaCl se obtiene mayor cantidad de carbono amorfo, reduciendo la cristalinidad de la muestra. Al incrementar la concentración de NaCl a medio saturado o concentración en peso de 15.48% el valor de I_D/I_G es menor que en el caso de los CN_x sintetizados usando acetona, agua o baja concentración de NaCl, en la trampa entonces se tiene mejor cristalinidad, pero más reactividad y poca cantidad de carbono amorfo, tal y como fue demostrado por medio del TGA. En el caso del incremento de NaCl hasta la saturación o 26.92% en peso, se observó un I_D/I_G muy parecido al de los CN_x sintetizados usando acetona en la trampa, observando menor cristalinidad que la muestra de CN_x sintetizado con media saturación de la solución acuosa de NaCl en lugar de agua en la trampa, pero mejor cristalinidad que el caso del agua, este resultado también coincide con el TGA que se observó menor cantidad de material amorfo que el caso de CN_x sintetizados usando acetona en la trampa. Además, en el análisis de RX se encontró que los difractogramas son muy parecidos. La Figura 2.74c presenta el grafico de la razón $I_{G'}/I_G$, en donde puede apreciarse un incremento consistente con el incremento de la densidad de la sustancia usada en la trampa. La particularidad de la banda G' en conjunto con la banda G en el espectro Raman es que es una marca particular de los materiales sp^2 de carbono. Esta banda, G' es un proceso de segundo orden, cuya intensidad de esta banda es mayor en el caso del grafeno, pero disminuye en los nanotubos debido al efecto en la curvatura. Otro aspecto a considerar es que la diferencia más contundente entre los CNT puros y los CN_x es la reducción en la intensidad de la banda G' con el dopaje de nitrógeno [72-73]. En los espectros Raman de los CN_x aquí mostrados hay varios aspectos importantes sobre la zona alrededor de la banda G': en todos los casos tenemos grafeno defectuoso, por efecto en la curvatura, por el dopaje, y muy probablemente por grafito turbostático. De esto se puede concluir que conforme se incrementa la concentración en peso del NaCl en la trampa se modifica también la estructura electrónica de los CNT por efecto del dopaje [73].

Dos de los espectros Raman, de CN_x sintetizados con agua y con la solución acuosa de NaCl a 1% de concentración en peso en la trampa, mostraron algunos modos a bajas frecuencias llamados respiración radial, RBM (Radial Breathing Mode) [72], relacionado con nanotubos de carbono de pocas capas y diámetros pequeños, específicamente de los nanotubos de capa simple y de capa doble (SWCNT y DWCNT). La respuesta RBM más alta fue observada en la muestra de CN_x sintetizada con solución acuosa de NaCl al 1% en peso, aunque en la muestra de CN_x sintetizada con agua aparecen más picos a frecuencias menores a 500 cm^{-1} . El modo RBM puede dar información sobre la estructura y el diámetro

de los CNT, particularmente a bajas frecuencias dentro del rango de $100\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ [74]. En los espectros Raman de la Figura 2.74a para los CN_x sintetizados con agua en la trampa y con 1% en peso de NaCl se indica el pico del modo RBM con una flecha, centrado en 225 cm^{-1} , para el caso del agua y en 218 cm^{-1} para el caso de 1% en peso de NaCl. El diámetro d , puede ser estimado a partir de la expresión $\nu_{\text{RBM}} = 223/d + 10$ [74], los valores resultantes para los diámetros son 1.03 nm y 1.07 nm para CN_x sintetizados con agua y con 1% de NaCl en solución acuosa en la trampa respectivamente. La presencia de esta señal en el Raman se confirma con la observación de tubos muy delgados en las muestras por medio de HRTEM (ver Figuras 2.29 y 2.39). Además las distribuciones de diámetros de ambas muestras indican la presencia de CNT con diámetros dentro del rango de $0\text{-}10\text{ nm}$, aunque el porcentaje en los CN_x delgados sintetizados con agua en la trampa es mayor (ver Tablas 2.1 y 2.2). Para finalizar esta sección solo falta indicar que los piquitos marcados con * en los espectros Raman de las muestras de CN_x con agua y 1% de NaCl vienen de la señal del sustrato de Si/SiO_2 [75], pues los CNT fueron raspados de la superficie de este.

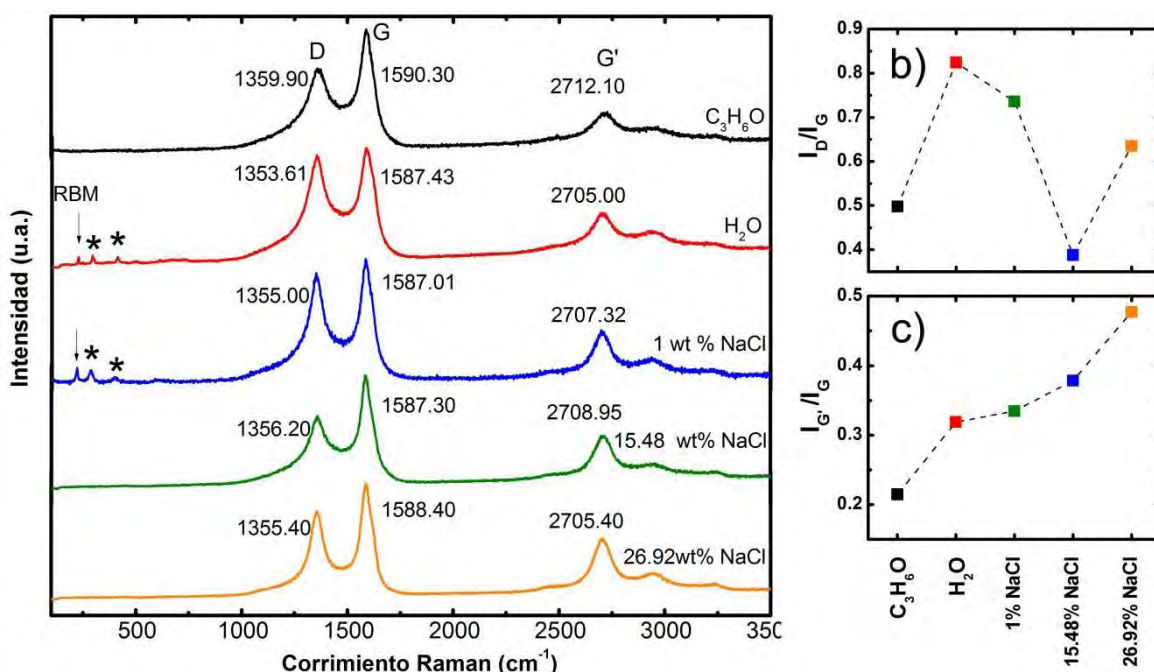


Figura 2.74. a) Espectro Raman de los CN_x sintetizados utilizando las diferentes sustancias en la trampa: acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), agua (H_2O), y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso (1%, 15.48% y 26.92%). Se indican los modos RBM, D, G y G'. Los asteriscos indican la aparición de algunos picos debido al sustrato de Si/SiO_2 . b) razón I_D/I_G y c) razón $I_{D'}/I_G$.

2.4.7. Propiedades Magnéticas

Uno de los resultados importantes obtenidos en la síntesis de CN_x con el cambio del líquido en la trampa es la modificación en la morfología de las nanopartículas catalíticas, analizadas en las imágenes HRTEM para cada una de las muestras. En esta sección, se presenta el estudio del comportamiento magnético de las muestras mediante la medición de las propiedades físicas. Las propiedades magnéticas fueron medidas usando el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) opción incluida en el sistema de medición de propiedades magnéticas (PPMS por sus siglas en inglés de marca Quantum Design). Las curvas de histéresis, las mediciones magnetización enfriando con campo diferente de cero (FC) y de magnetización enfriamiento a campo cero (ZFC) fueron realizadas en un intervalo de temperatura de 2-300 K bajo la presencia de un campo magnético de 5 Teslas.

2.4.7.1. Estimación de la masa de material magnético

Para obtener las mediciones de propiedades magnéticas en términos de emu/g fue necesario estimar la masa de material magnético en los nanotubos de carbono o la masa de las nanopartículas magnéticas en cada una de las muestras. Primeramente se realizó una oxidación del bulto de los CN_x en aire a 650° durante 30 min usando uno de los hornos utilizados para la síntesis de los materiales de carbono. La masa inicial y masa final se listan en la para cada una de las muestras. Suponemos que la masa final es Fe_2O_3 , en donde la cantidad queda determinada por medio de la fórmula: en donde el 71.03% es hierro. El 71.03 % de la masa final obtenida en la oxidación también se presenta en la Tabla 2.15. Ahora suponemos que esta cantidad de hierro estaba 50 % en carburo de hierro y 50% en Fe. Del carburo de hierro, el 93.3% es Fe y el 6.7 % C. Esta cantidad de carbono fue quemada durante la oxidación junto con la masa de carbono, en la red grafitica de los CNT, entonces la cantidad de carbono fuera del F_3C queda determinada sustrayendo la masa final M_F y la masa del carbono M_C en Fe_3C : $M_{TC} = M_I - M_F - M_C$. Luego el porcentaje del volumen del C y del Fe en el bosque de CNT se calculó mediante Los valores se presentan en la Tabla 2.15. La estimación del volumen en los CN_x en el sustrato se realizó midiendo el área de los CNT a partir de imágenes SEM tomadas en la parte inferior de los tapetes (ver Figura 2.75). El área de la parte inferior de los CNT se midió con el programa IPwin. En total se midieron cuatro imágenes SEM por muestra, a partir de estas mediciones se obtuvo un promedio del área total ocupada por los CNT (A_T) en cada sustrato. El volumen (V_{CNT}) ocupado por los CNT se obtuvo multiplicando el área por la longitud (L) de los tapetes. El volumen del hierro y del carburo de hierro se calculó multiplicando el volumen ocupado por los CNT multiplicando por el V_{Fe} y por V_{Fe3C} que se encuentran en la Tabla 2.15, luego este valor se multiplica por la densidad del Fe y del Fe_3C , respectivamente, para obtener la masa ($m_T = m_{Fe} + m_{Fe3C}$). Dichos valores se encuentran en la Tabla 2.16 en donde también se presenta el área del sustrato (A_S) de cada muestra.

Tabla 2.15. Parámetros utilizados en el cálculo de la masa metálica - magnética en los CN_x sintetizados con diferentes sustancias en la trampa. Se listan la masa inicial (M_I), masa final (M_F) de la oxidación, 71.03% de Fe en la masa final (M_F), masa del carburo de hierro (M_{Fe3C}), masa del carbono en el carburo de hierro (M_C) y la masa del carbono grafítico en los nanotubos (M_{TC}).

Sustancia en la trampa	M _I (mg)	M _F (mg)	71.03% de M _F (mg)	M _{Fe} (mg)	M _{Fe3C} (mg)	M _C (mg)	M _{TC} (mg)	V _C %	V _{Fe} %	V _{Fe3C} %
C ₃ H ₆ O	30.3	1.9	1.35	0.675	0.723	0.048	28.35	98.61	0.66	0.73
H ₂ O	30.8	1.7	1.21	0.604	0.647	0.043	29.06	98.78	0.58	0.64
1% NaCl	30.5	1.2	0.85	0.426	0.457	0.031	29.27	99.14	0.41	0.45
15.48% NaCl	30.0	1.9	1.35	0.675	0.723	0.048	28.05	98.60	0.67	0.73
26.92% NaCl	30.8	1.6	1.14	0.568	0.609	0.041	29.16	98.86	0.54	0.60

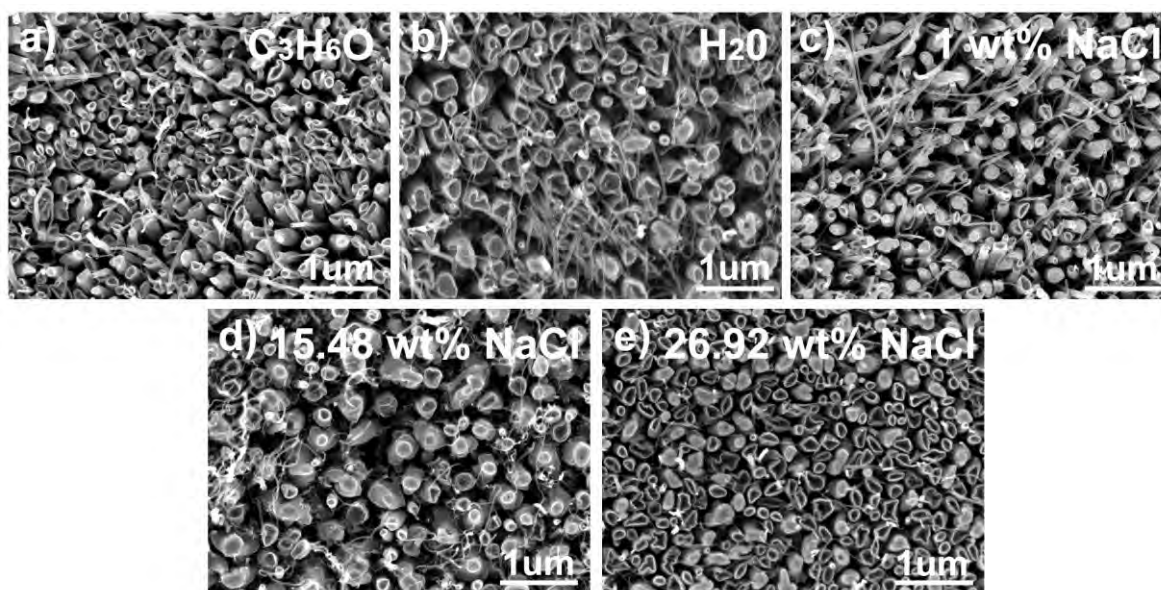


Figura 2.75. Imágenes SEM de la parte inferior de los tapetes de CN_x utilizadas para estimar la cantidad de material magnético en cada una de las muestras: a) acetona (C₃H₆O), b) agua (H₂O), y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso c) 1%, d) 15.48% y e) 26.92%.

Tabla 2.16. Parámetros medidos en los sustratos, utilizados en el cálculo de la masa de material magnético de los CN_x sintetizados con diferentes sustancias en la trampa. Se listan el área del sustrato (A_S), área ocupada por los CN_x (A_T), longitud de los tapetes (L), volumen de los tapetes (V_T) y masa total de material magnético (m_T).

Sustancia en la trampa	A _S (mm ²)	A _T (mm ²)	L (mm)	V _T (mm ²)	m _T (mg)
C ₃ H ₆ O	18.95	3.86	0.111	0.428	0.046
H ₂ O	19.15	9.20	0.097	0.892	0.083
1% NaCl	30.01	7.83	0.094	0.737	0.049
15.48% NaCl	20.49	10.46	0.104	1.091	0.118
26.92% NaCl	25.35	12.92	0.121	1.560	0.137

2.4.7.2. Curvas de histéresis

La Figura 2.76 (a-e) muestra los lazos de histéresis tomadas en ± 1 T para 2 K, 100 K y 300 K en las diferentes muestras de CN_x sintetizadas con las diferentes sustancias en la trampa, Figura 2.76 (f-j) imágenes SEM de los correspondientes tapetes de CN_x crecidos sobre el sustrato de Si/SiO₂ y Figura 2.76(k-o) los dibujos de las nanopartículas en cada tipo de CN_x, así como también los intervalos de las dimensiones y relación de aspecto de las nanopartículas contenidas en cada muestra. Los resultados obtenidos por estas mediciones confirman en general el ferromagnetismo de las muestras que en la mayoría de los casos está determinada por la forma de las nanopartículas [76]. Por tal motivo, presentamos las curvas de histéresis comparándolos con los diferentes tipos de morfología en las nanopartículas de cada muestra. Actualmente los CN_x han sido estudiados ampliamente, así como también se ha estudiado la morfología de sus nanopartículas y propiedades magnéticas [51]. Nuestros CN_x sintetizados con acetona en la trampa exhibieron un lazo de histéresis como el de la Figura 2.76a, cuyo tapete mostrado en Figura 2.76f presenta CNT alineados perpendicularmente al sustrato, limpios y aparentemente sin material de carbono amorfo en su superficie, las nanopartículas de esta muestra tienen una morfología cónica que por lo general, se localizan en uno de los extremos de los CNT. Como ejemplo, ver la imagen SEM en Figura 2.76k, en donde se puede ver esta parte de los CN_x. El

contraste de la imagen permite apreciar las nanopartículas cónicas, tienen diámetros y longitudes de 20-60 nm y 90-276 nm respectivamente con la máxima relación de aspecto 5. El dibujo insertado representa la morfología que puede tomar la nanopartícula cuando se encapsula por el CN_x . La imagen HRTEM insertada fue tomada de la referencia [51], en donde se exhibe la morfología cónica de las nanopartículas encapsuladas por los CN_x . Las curvas de histéresis de las muestras sintetizadas con sustancias diferentes a la acetona son similares (ver Figura 2.76a-e), los tapetes muestran que los nanotubos son alineados (Figura 2.76f-j), con material amorfo sobre la superficie en algunos de los casos (1h, i, j) y la morfología de las nanopartículas es totalmente diferente entre sí (Figura 2.76k-m). Lo que se puede decir de las nanopartículas es que su morfología es dependiente del tipo de sustancia usada en la trampa, para los casos de agua y 1% de NaCl en la trampa se tienen nanopartículas con morfologías muy similares, incluyendo nanocables con relaciones de aspecto mayores a 5, como 16 y 25, respectivamente. Los diámetros y las longitudes de las nanopartículas del caso del agua van desde 3-78 nm y 23-479 nm, respectivamente, mientras que para 1% en peso de NaCl los diámetros y longitudes están dentro de los intervalos 8-60 nm y 11-348 nm, respectivamente. Aunque en el caso de 1% de NaCl las nanopartículas toman diámetros menores, los nanoalambres pueden medir más de 1 μm . Aparentemente la presencia de NaCl en la trampa genera que se produzcan nanopartículas de dimensiones más pequeñas. Este hecho se confirma con la morfología observada en las muestras sintetizadas con mayor contenido de NaCl en la trampa. Cuando se usa una solución acuosa de NaCl con media saturación (15.48% en peso), se obtienen nanopartículas con morfologías más facetadas, de menor tamaño y con menor relación de aspecto, pues si diámetro y longitud están dentro de los rangos 8-60 nm y 11-348 nm, respectivamente, la máxima relación de aspecto es 10. Y para el caso más alto de NaCl se confirma que el diámetro de las nanopartículas es menor de 5 a 22 nm y con longitudes de 7 a 118 nm, consecuentemente se alcanzan bajas relaciones de aspecto, cuyo valor máximo observado es 10. El efecto de la reducción de las dimensiones de las nanopartículas en las propiedades magnéticas puede producir que los campos coercitivos sean menores, considerando que la anisotropía de forma también es afectada. El análisis de las curvas de histéresis aparece graficado en la Figura 2.77, para (a) magnetización de saturación, (b) coercividad y (c) remanencia en función de la temperatura, para las cinco muestras. Las diferencias entre la magnetización de saturación mostrada en la Figura 2.a puede estar relacionada a dos situaciones; por la cantidad de los diferentes materiales magnéticos que cada muestra presenta o por la forma de las nanopartículas. Hay que realizar estudios más detallados para encontrar la razón fundamental de estas diferencias. En la Figura 2.77b se grafica la coercividad o campo coercitivo (H_c) en función de la temperatura para las cinco muestras. La evolución de H_c con el incremento de la temperatura es decreciente para todas las muestras, además ellas aparecen dentro del mismo rango, cuyos valores mínimos se observaron a temperatura ambiente (300K). La remanencia, mostrada en la Figura 2.77c, tiene un comportamiento decreciente en función de la temperatura para cada muestra. Sin embargo, la remanencia decrece para los casos de las nanopartículas contenidas en los CN_x sintetizados con sustancias diferentes en la trampa. La menor

remanencia en función de la temperatura corresponde a la muestra obtenida con solución acuosa saturada de NaCl, pues el mínimo valor observado es 12 emu/g a temperatura ambiente.

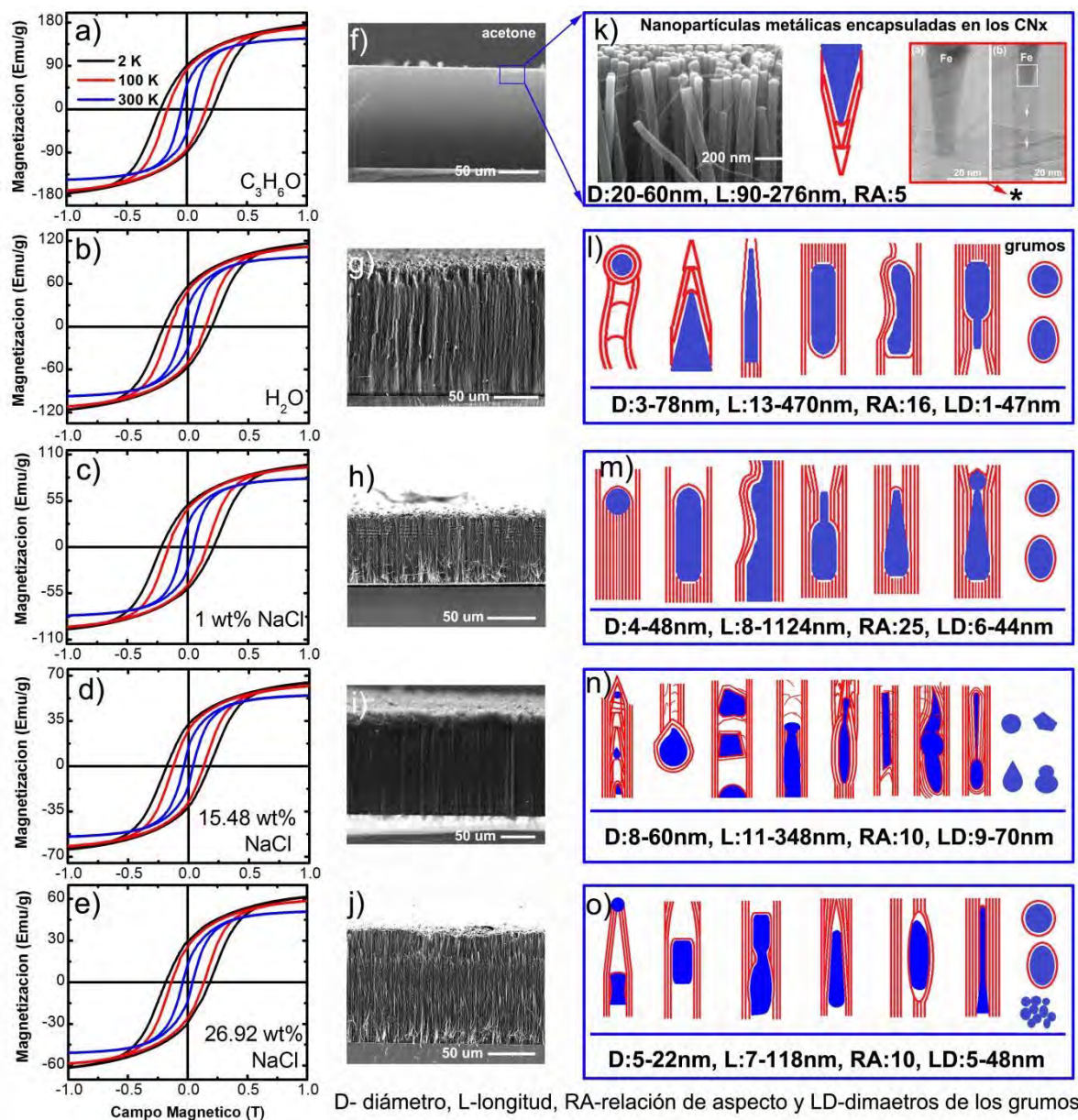


Figura 2.76. Lazos de histéresis a 2, 200, 300 K para los CN_x que encapsulan nanopartículas metálicas sintetizadas utilizando diferentes sustancias en la trampa, tapetes de CN_x sobre sustratos de silicio e imágenes SEM e imágenes de nanopartículas encapsuladas en los CN_x para (a,f,k) acetona (C₃H₆O), (b,g,l) agua (H₂O), y tres concentraciones en peso de NaCl (c,h,m) 1%, (d,i,n) 15.48 % y (e,j,o) 26.92 %.

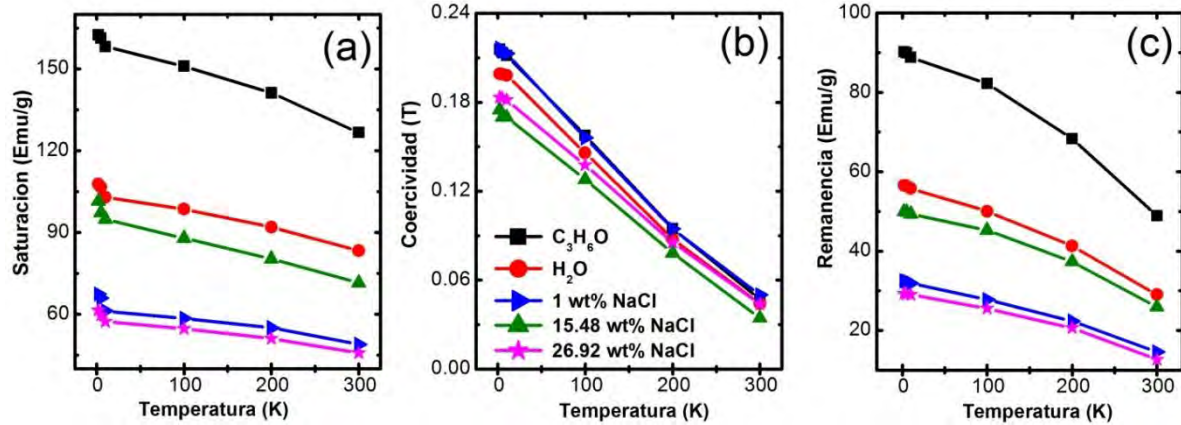


Figura 2.77. (a) Saturación, (b) Coercividad y (c) Remanencia en función de la temperatura para las nanopartículas encapsuladas en los CN_x sintetizados con acetona (C₃H₆O), agua (H₂O) y diferentes concentraciones en peso de NaCl en agua (1%, 15.48% y 26.92%).

2.4.7.3. Curvas ZF-ZFC

La Figura 2.78 presenta la evolución térmica de la magnetización después del proceso ZFC y ZF en la presencia de un campo magnético externo de 5T, para las muestras de CN_x sintetizadas con las diferentes sustancias en la trampa: (a) acetona (C₃H₆O), (b) agua (H₂O) y soluciones acuosas de NaCl a tres concentraciones en peso (c) 1%, (d) 15.48% (medio saturado) y (e) 26.92% (saturado). Las curvas ZFC y ZF tienen un punto de coincidencia en la temperatura, en donde ellas se parten por debajo de ese valor. El punto de coincidencia se lista en la Tabla 2.17 para las muestras, que tiende a aumentar si se utiliza agua o una alta concentración de NaCl en la trampa. Este comportamiento es típico de los composites de CTN que encapsulan nanopartículas metálicas magnéticas [77], y se atribuye a un efecto de irreversibilidad a bajas temperaturas en la magnetización de materiales antiferromagnéticos. Es decir que este efecto ocurre debido a que las muestras tienen una combinación de material ferromagnético y antiferromagnético en donde ambas fases tienen una interface común. Es importante investigar con más profundidad esta posibilidad, puesto que no tenemos evidencia de que exista esta situación. La temperatura a la que se alcanza la máxima magnetización en ZFC se le llama temperatura de bloqueo T_b, indica la naturaleza súper paramagnética de las muestras y los valores para cada muestra se listan en la Tabla 2.17. Se observa que los valores mayor y menor corresponden a los CN_x sintetizados con solución acuosa de NaCl al 1% y al 26.92 %, respectivamente. En general todas las muestras tienen naturaleza súper paramagnética, sin embargo, se observa que la temperatura de bloqueo disminuye para la concentración más alta de NaCl. En todas las curvas hay un incremento de la magnetización ZFC (M_{ZFC}) a bajas

temperaturas que es cierto porcentaje del valor de la diferencia de magnetización en FC de la mínima a la máxima temperatura. La existencia de este incremento a bajas temperaturas puede significar la presencia de material antiferromagnético, que a un campo aplicado de 5T no es capaz de superar, y pasa debido al acoplamiento que hay con el supuesto material antiferromagnético en la muestra. Este endurecimiento no es más que los momentos del material ferromagnéticos que no se vuelven a alinear completamente con el campo magnético aplicado [77], dando lugar a la irreversibilidad de este fenómeno. El incremento en la magnetización a bajas temperaturas para las muestras de CN_x sintetizadas con diferentes sustancias se muestra en la Tabla 2.17, en donde se puede observar que el valor máximo en este porcentaje fue obtenido para los CN_x sintetizados con agua, y va disminuyendo conforme se incrementa la concentración en peso de NaCl. Esto puede deberse a que la muestra de CN_x sintetizada con agua tiene la contribución de la magnetita, mientras que en los demás casos como el de 1% y 15.48 % de NaCl se tiene la contribución de la hematita que es antiferromagnética dándole más dureza al material.

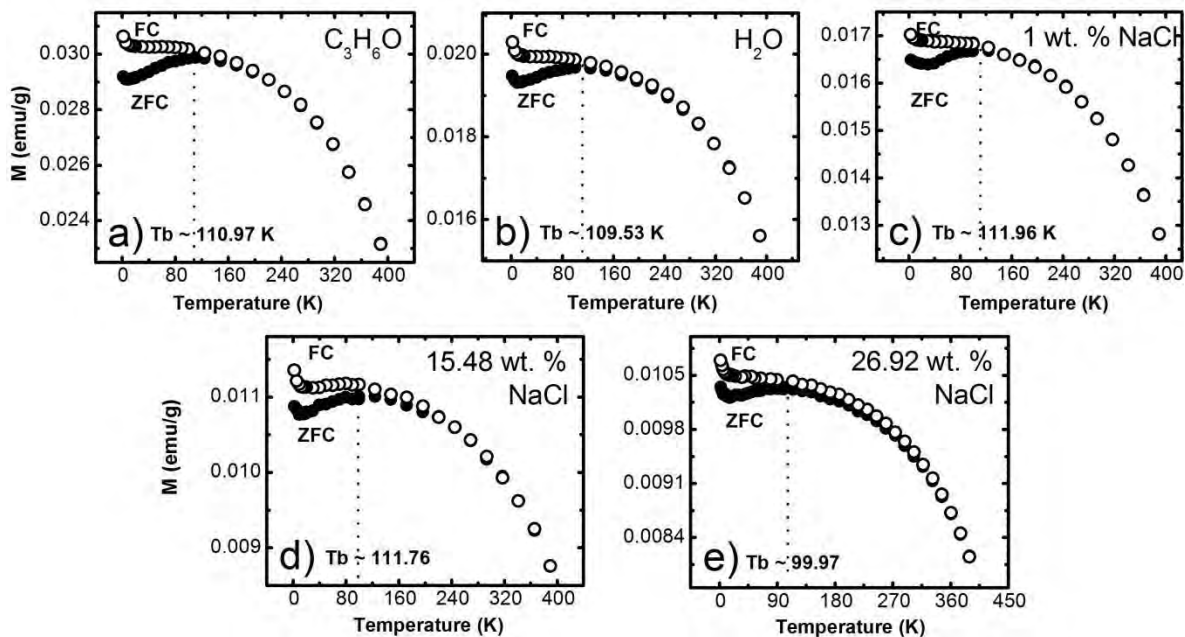


Figura 2.78. Curvas de los procesos enfriamiento en campo de 5T (FC) y enfriamiento en campo cero ZFC en función de la temperatura para las nanopartículas encapsuladas en los CN_x sintetizados con acetona (C_3H_6O), agua (H_2O) y diferentes concentraciones en peso de NaCl en agua (1%, 15.48% y 26.92%).

Tabla 2.17. Resumen de los parámetros medidos en el proceso ZF-ZFC que determinan en comportamiento magnético en función de la temperatura para cada una de las muestras. Los parámetros medidos son: T_c - temperatura de coincidencia de las curvas ZF y ZFC; M_{ZFC} - incremento de la magnetización a bajas temperaturas en la curva ZFC medida en porcentaje con respecto de la magnetización en ZF; T_b – temperatura de bloqueo, es la temperatura a la que la curva ZFC alcanza su máximo valor; y T_{min} es la temperatura en donde la magnetización en la curva ZFC toma un valor mínimo a bajas temperaturas.

Sustancia en la trampa	T_c (K)	M_{ZFC} (%)	T_b (K)	T_{min} (K)
Acetona(C_3H_6O)	220	1.64	110.97	9
Agua (H_2O)	317	3.41	109.53	9
1% en peso de NaCl	148	2.36	111.96	30
15.48 % en peso de NaCl	220	0.11	111.76	30
26.92 % en peso de NaCl	332	0.14	99.97	16

Estos resultados pueden ser relacionados con el tamaño y morfología de las partículas encapsuladas. Por ejemplo, para CN_x sintetizados con agua en la trampa y con baja concentración de NaCl en agua, se observaron nanocables encapsulados, y nanogrupos en la superficie de los CN_x . con relaciones de aspecto grandes con relación de aspecto de más de 25. Mientras que para CN_x sintetizados con solución acuosa de NaCl al 15.48 % en peso, se encontraron nanocables encapsulados con morfologías irregulares y una relación de aspecto de 11, más pequeña que para los casos anteriores, así como también nanogrupos con variedad en el tamaño y morfología. En el caso de los CN_x sintetizados con solución acuosa de NaCl saturada las nanopartículas encapsuladas tienden a ser de menor relación de aspecto y los nanogrupos tienden a aglomerarse en el exterior de los CN_x . Las nanopartículas pequeñas generan mínimos de magnetización más agudos en el comportamiento del enfriamiento a campo cero a baja temperatura ($T < 5K$), esto puede verse en el caso saturado. Este efecto podría atribuirse a la selección en la reorientación de la dirección del campo magnético y el eje de anisotropía en las nanopartículas [78]. Meneses, *et al.* [79] mostraron comportamientos similares en las curvas de magnetización ZFC para los casos de polvo de nanopartículas en muestras compuestas de NiO y NiO/PVP. Ellos atribuyeron esta dirección a una situación de magnetización superficial

frustrada debido a la formación de agrupaciones en la superficie. En este contexto, la interacción de las partículas disminuye la temperatura en la que se coloca el valor mínimo, este valor se presenta en la Tabla 2.17. El contenido de NaCl en nuestra síntesis podría ser la razón en la variación de la posición de este valor mínimo, que aumenta conforme se incrementa la concentración en peso, la cual modifica el comienzo de la activación térmica, reorientando el momento en la dirección del campo magnético aplicado [78].

2.4.8. Propiedades Eléctricas

2.4.8.1. Resistencia

Para la medición de la resistencia se utilizó el método de las cuatro puntas. La Figura 2.79 presenta un dibujo del arreglo esquemático de las cuatro puntas. Este dibujo representa la parte de la vista superior del bosque de los CN_x en donde los alambres se conectaron con tintura de plata. La Figura 2.80 muestra las curvas de transporte eléctrico tomadas como la resistencia en función de la temperatura dentro del rango 2-395 K. La Figura 2.80a solo presenta las curvas de resistencia para las muestras C_3H_6O (curva negra), H_2O (curva roja) y 1 wt % of NaCl (curva azul). Como puede notarse, la resistencia de H_2O es un orden de magnitud más alto que C_3H_6O y 1 wt % of NaCl, pero las tres curvas de resistencia tienen un comportamiento similar, tipo semiconductor. Este comportamiento consiste en un incremento muy rápido de la resistencia tendiendo al infinito. En estos casos cuando la temperatura es aumentada y después de aproximadamente los 50 K la resistencia disminuye lentamente con el incremento de la temperatura.

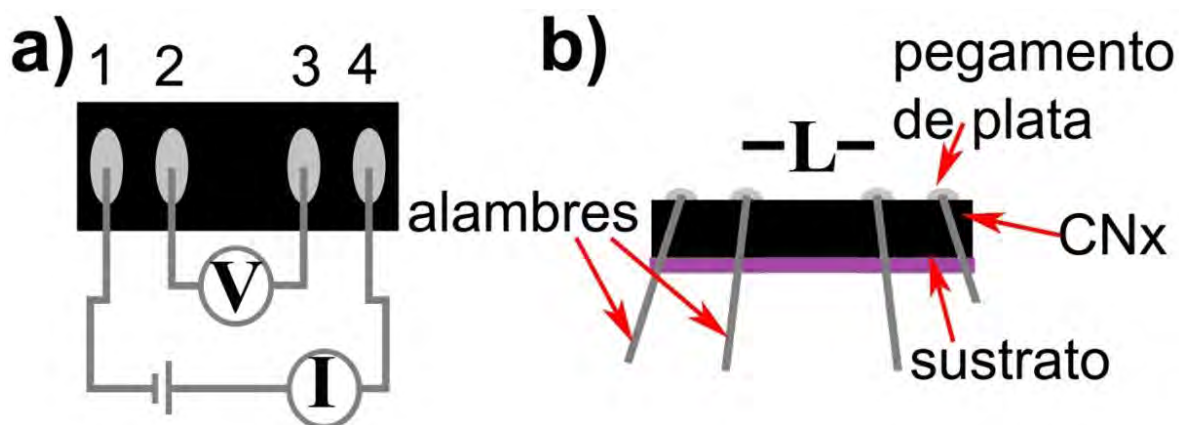


Figura 2.79. Dibujo del arreglo esquemático del método de las cuatro puntas. En a) se aprecia los cuatro alambres pegados en cuatro puntos sobre la parte superior del bosque de los CN_x . b) La vista lateral del arreglo del bosque de CN_x (área color negro) sobre el sustrato de Si/SiO₂ (área color morado).

La Figura 2.80b presenta la resistencia de los CN_x sintetizados con solución acuosa al 15.48 wt % of NaCl y 26.92 wt % of NaCl. Puede verse que las resistencias de ambas muestras son dos órdenes de magnitud más baja que la de los CN_x sintetizados con C_3H_6O en la trampa. Las resistencias de los CN_x , sintetizados con solución acuosa de NaCl en la trampa, mostradas en la Figura 2.80b tienen una curva de comportamiento diferente a los casos anteriores que consiste en lo siguiente: i) a temperaturas muy bajas (por debajo de 20 K) la pendiente de la resistencia aumenta cuando la temperatura disminuye, ii) entre 20 K y 300 K, la resistencia aumenta con el incremento de la temperatura, demostrando un comportamiento metálico. Jan *et al.*[80] observaron este tipo de comportamiento resistivo a lo largo de nanotubos de carbono de paredes múltiples en forma de bambú producidos a altas temperaturas de síntesis. Ellos explican sus resultados teniendo en cuenta un modelo heterogéneo que contiene dos partes una metálica y otra de un túnel de conducción de electrones entre discontinuidades morfológicas típicas de este tipo de nanotubos de carbono. Por otro lado, Fisher *et al* [81] propusieron que este efecto es un fenómeno intrínseco dependiente de la morfología.

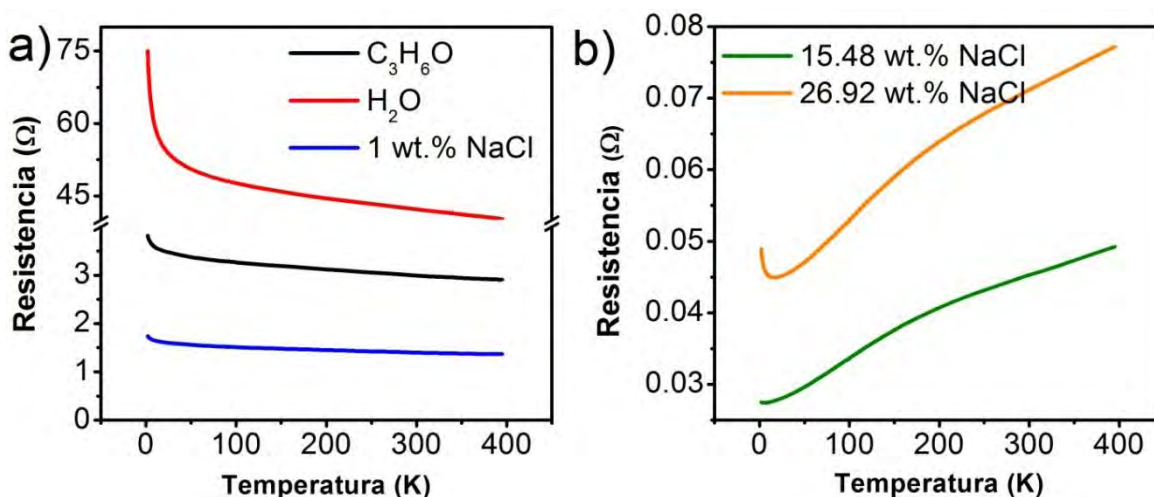


Figura 2.80. Resistencia de los CN_x sintetizados con diferentes sustancias en la trampa del CVD. a) La curva en color negro corresponde a C_3H_6O (acetona), la línea roja a H_2O (agua) y la línea azul a l solución acuosa de 1 % en peso de NaCl. Estas resistencias tienen un comportamiento típico de semiconductor. b) Curvas de resistencia de los CN_x sintetizados con soluciones acuosas de NaCl a dos concentraciones en peso: la curva verde corresponde a 15.48 y la línea naranja a 26.92. Estas muestras muestran una respuesta metálica por encima de 20 K y comportamiento semiconductor a temperaturas muy baja.

2.4.8.1. Determinación de la anchura de la banda de energía prohibida

Usando estas curvas de resistencia se calculó la anchura de la banda de energía prohibida para las diferentes secciones en cada una de las muestras. Para tal fin se utilizó el modelo de Arrhenius de la conductividad que obedece la ecuación de la resistencia en función de la temperatura

$$R = C e^{\frac{E_g}{2k_B T}} \quad 1.1$$

en donde el tamaño de la banda prohibida a determinar es E_g , la constante de Boltzman es $k_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ y C es una constante. Cuando se aplica el logaritmo natural a la ecuación 1.1, obtenemos una nueva expresión

$$\ln R = \frac{E_g}{2k_B T} + \ln C \quad 1.2$$

Esta nueva expresión es la ecuación de una recta en términos de $1/2k_B T$, cuya pendiente es E_g , que puede ser graficada como el $\ln R$ contra $1/2k_B T$. La Figura 2.81 muestra el gráfico de $\ln R$ contra $1/2k_B T$ para las curvas de resistencia mostradas en la Figura 2.80. Sin embargo puede observarse que las curvas $\ln R$ contra $1/2k_B T$ no se comportan linealmente en todo el rango, solo se puede asociar una recta en cada uno de los segmentos a bajas y altas temperaturas para los casos presentados en a) C_3H_6O (acetona), b) H_2O (agua) y c) solución acuosa de NaCl al 1% en peso. Y solo una recta a bajas temperaturas en los casos de las soluciones acuosas de NaCl d) 15.48 % y e) 26.92 % en peso, debido a que estas muestras presentan un comportamiento tipo-metálico a altas temperaturas. El ancho de la banda se obtuvo a partir de la ecuación 1.2, considerando que la pendiente de las rectas corresponde a estos valores. En la Tabla 2.18 se presentan los valores del ancho de banda prohibida para cada una de las muestras así como el valor de la bondad de ajuste R^2 , para cada una de las rectas. Las rectas de a) C_3H_6O (acetona), b) H_2O (agua) y c) solución acuosa de NaCl al 1% son L1 para bajas temperaturas y L2 para altas temperaturas. Y para d) 15.48 % y e) 26.92 % solo una recta L1 a bajas temperaturas.

Los valores ancho de banda prohibida son muy pequeños y se observó que conforme se incrementa la concentración de NaCl en la solución acuosa usada en la trampa este valor incrementa a bajas temperaturas. Mientras que a altas temperaturas el ancho de banda prohibida es mayor para los CN_x sintetizados con agua en la trampa.

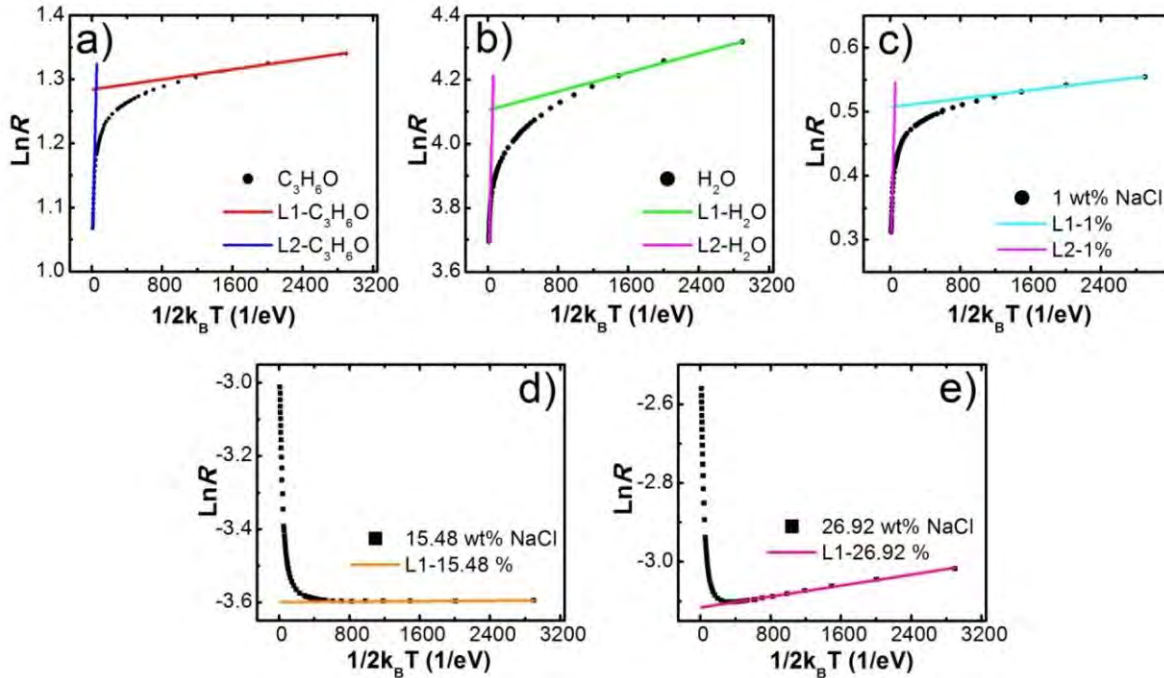


Figura 2.81. Gráfico de $\text{Ln}R$ contra $1/2k_B T$ en el intervalo de temperatura de 2-400 K para las diferentes muestras. Estas curvas no muestran comportamiento tipo Arrhenius en todo el intervalo sin embargo se ha asignado una línea recta en cada una de las diferentes secciones de las curvas. Para este gráfico se utilizaron los datos de las curvas de resistencia presentados en la Figura 2.80.

Tabla 2.18. Resumen de los parámetros de las líneas asignadas.

Sustancia en la trampa	L1		L2	
	R^2	E_g (eV)	R^2	E_g (eV)
Acetona(C_3H_6O)	0.992	0.00002	0.998	0.00589
Agua (H_2O)	0.994	0.00007	0.993	0.01030
1% en peso de NaCl	0.991	0.00002	0.999	0.00500
15.48 % en peso de NaCl	0.976	0.0000015	--	--
26.92 % en peso de NaCl	0.997	0.0000347	--	--

2.4.9. Mecanismo de crecimiento

2.4.9.1. *Proceso de crecimiento usando H₂O y H₂O +NaCl*

Los dibujos en las Figura 2.82a y Figura 2.83a representan el arreglo esquemático utilizado en CVD modificado. En este esquema se resalta el burbujeado residual o la trampa con un cuadro azul. El sustrato fue colocado al centro del horno tubular, y la dirección del flujo se indica con las flechas moradas. Como se mencionó anteriormente, el burbujeador usualmente se medio-llena con acetona (C₃H₆O) en la síntesis de diferentes nanoestructuras de carbono. En este experimento modificamos el CVD utilizando líquidos diferentes a la acetona en el burbujeador o trampa. Consideramos 2 tipos de líquidos diferentes, explicados en dos casos: el caso 1 es cuando se utiliza H₂O (ver Figura 2.82b) y el caso 2, cuando se usan soluciones acuosas de NaCl (Figura 2.83b) a diferentes concentraciones en peso (1%, 15.48%-media saturación en agua y 26.92% saturación en agua). En ambos casos se considera una evaporación del líquido en la trampa que viaja en contra del flujo del material residual movido por el gas inerte usado. En la Figura 2.82b se marca la evaporación del reflujo con una flecha roja y la del flujo con un flecha morada. En el caso 1 (Figura 2.82b) las moléculas de agua pudieran ser que viajen por evaporación en contra reflujo desde la trampa hacia la zona caliente del horno en donde se lleva a cabo la síntesis. En el caso 2 el Na⁺ y Cl⁻ que componen la molécula de NaCl se disocian fácilmente durante la hidratación. Los iones de Na⁺ y Cl⁻ se atraen con las moléculas de agua para formar dipolos alrededor de ellos. El Na⁺ se atrae con el H y el Cl⁻ con el oxígeno, como ejemplo, ver el esquema de H₂O +NaCl presentado en la Figura 2.83b. En el caso de baja concentración de NaCl hay pocos iones disponibles formando dipolos con el agua, dejando disponible al resto de las moléculas de agua. Sin embargo en el caso saturado, todas las moléculas de agua quedaron formando dipolos con los iones, sin dejar moléculas de agua disponibles [82-83]; sin embargo, el transporte de este podría ser más difícil. El flujo que contiene el C, Fe y N es transportado por el gas Ar y la parte del material que se deposita en el sustrato se ve afectado molecularmente por el O y H del vapor de agua (ver paso 1 Figura 2.82c) y por Na, Cl, O y H cuando es el caso 2 (ver paso 1 en Figura 2.83c). En el caso 1, para el agua en el paso 1, la contaminación puede producirse de dos maneras: i) en primer lugar el oxígeno posiblemente afecta directamente las partículas catalíticas, manteniendo viva el proceso catalítico [52], produciendo CN_x en diferentes tamaños y diámetros (ver Figura 2.27); ii) el H forma hidrocarburos con el C.

Esta situación (paso 2) afecta la forma de las nanopartículas catalíticas y posiblemente sean las que estén formando compartimentos irregulares en los CN_x, dado que también el nitrógeno puede reaccionar con las moléculas que regresan [57]. En el paso 3 el exceso de material involucrado produce pequeñas nanopartículas que sirven como semillas de nuevos CNT y se depositan en todos los sitios del tapete, incluso en los CN_x ya formados [60]. En el paso 4, el tapete ha estado creciendo con CN_x alineados en diferentes formas y tamaños, así como con CN_x delgados que crecen en todas las direcciones.

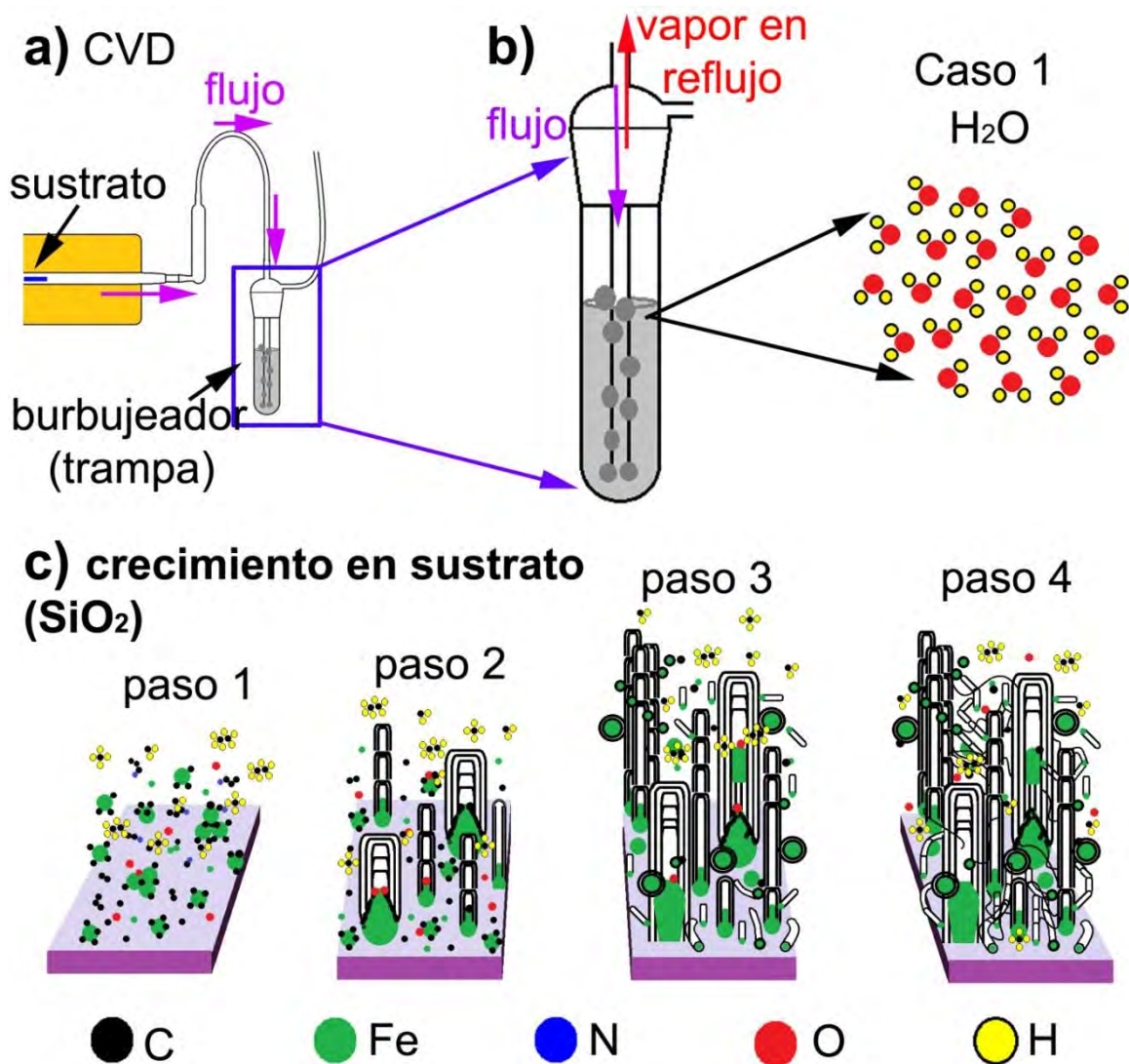


Figura 2.82. a) Arreglo esquemático usado en el método de CVD, en donde el sustrato fue colocado al centro del horno dentro de tubo de cuarzo, la dirección del flujo se indica con flechas moradas y la trampa usada como burbujeador se marca en un cuadro azul, magnificado en b) en donde el líquido contenido es agua (caso 1), en el la trampa, se indica la dirección del flujo con una flecha morada y la del vapor en reflujo con un flecha morada. c) se presenta el mecanismo de crecimiento en cuatro pasos, en donde participan los átomos de O y H en la catálisis contaminando el sustrato y el material formado.

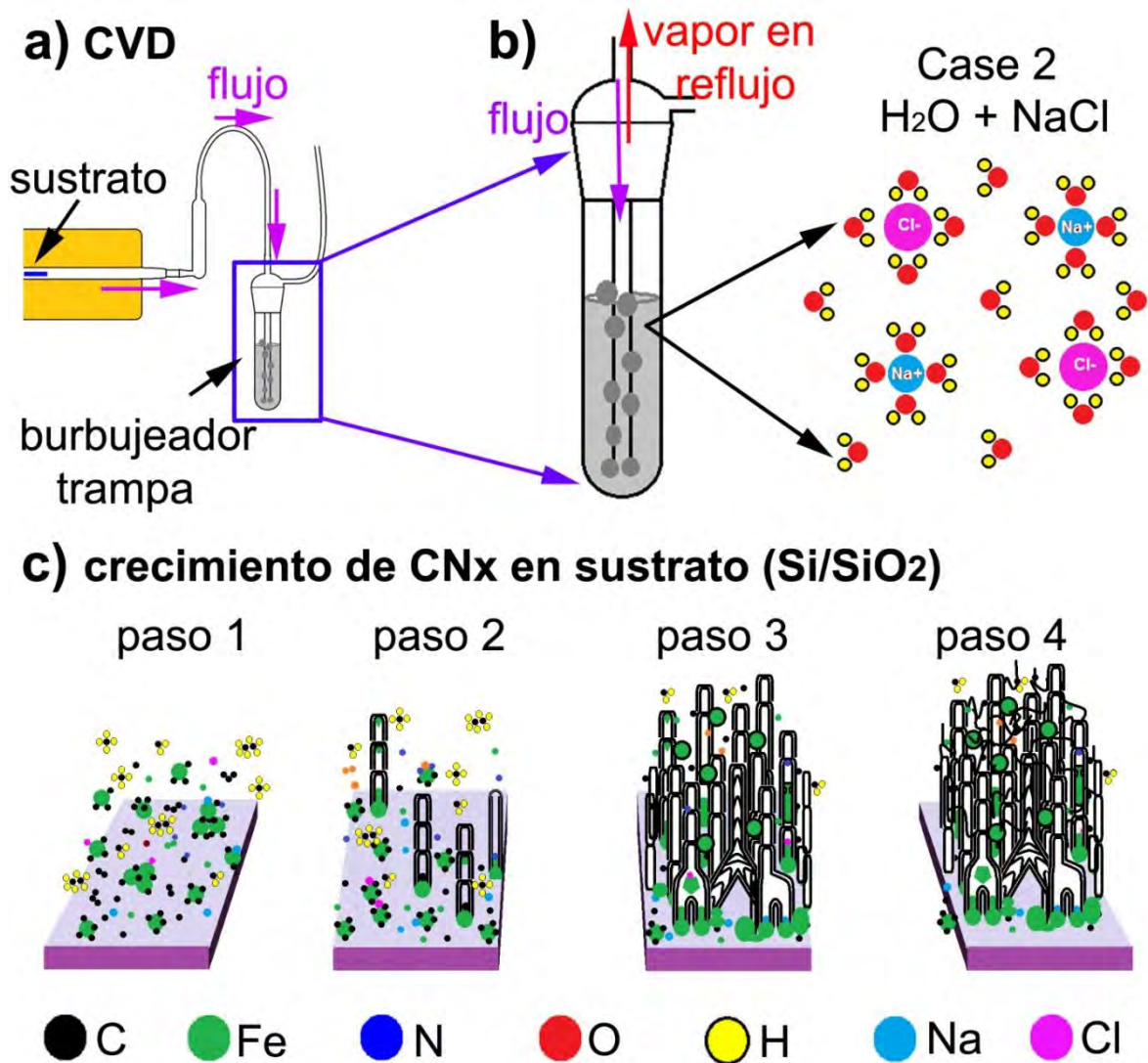


Figura 2.83. a) Arreglo esquemático usado en el método de CVD, en donde el sustrato fue colocado al centro del horno dentro de tubo de cuarzo, la dirección del flujo se indica con flechas moradas y la trampa usada como burbujeador se marca en un cuadro azul, magnificado en b) en donde el líquido contenido es H₂O + NaCl (caso 2), en el la trampa, se indica la dirección del flujo con una flecha morada y la del vapor en reflujo con un flecha morada. c) se presenta el mecanismo de crecimiento en cuatro pasos, en donde participan los átomos de O, H, Na y Cl en la catálisis contaminando el sustrato y el material formado.

En el caso 2 (Figura 2.83c), los pasos son similares, pero la evaporación contiene además del agua los iones de Na^+ y Cl^- . En este caso, en el paso 1, las moléculas de agua y los iones rodeados por moléculas de agua contaminan el sustrato y el material que se va depositando.

En el paso 2, los CN_x han comenzado a crecer, y encapsulan pequeñas nanopartículas, en diferentes sitios de la estructura hueca. Los efectos de las moléculas de agua tienen un efecto similar que en el caso 1, pero en este los iones de Na y Cl también están participando en la catálisis. En el paso 3 la contaminación en las partículas les produjo posiblemente un facetamiento en su estructura y esto produjo la catálisis en sus caras formando las nanoestructuras de carbono ramificadas. Además, los nanogrupos aparecieron en mayor cantidad también en este caso, llenando los espacios vacíos del tapete de nanotubos como se representa en el paso 4. Cabe decir que muy posiblemente sea el sodio que esté afectando el sustrato y por ende la actividad catalítica del hierro.

2.4.9.2. Medición de Na o Cl en las muestras producidas

Se analizaron 2 muestras: la número 1 fue 3.94 mg de CN_x sintetizados con 200 ml de solución acuosa de NaCl a media saturación (15.48% en peso), raspados del sustrato; la número 2 fue el sustrato de silicio ambos tomada del experimento de la trampa llena de solución acuosa de NaCl medio saturada, pero sin incluir la solución precursora de los CN_x . La posición del sustrato fue aproximadamente a 10 cm de la salida hacia la trampa. Para la muestra número 1 (CN_x sintetizados con solución acuosa de NaCl a media saturación) se obtuvieron 0.204 mg de Na por cada gramo de CN_x raspado del sustrato. Y para el sustrato de silicio se obtuvieron 0.00835 mg de Na por cada gramo del sustrato de silicio.

2.5. Conclusiones

La configuración del arreglo experimental del método deposición de vapor química (CVD) fue modificado con el fin de sintetizar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno con morfologías controlados. La modificación que consistió en cambiar la sustancia usada en la trampa; usualmente se llena con acetona, pero en este experimento se utilizó agua y soluciones acuosas de NaCl. El uso de estas sustancias dio lugar a la modificación sustancial en la morfología de los CN_x , revelado mediante las imágenes de SEM y HRTEM fue modificada: el hueco de los CN_x fue modificado, pues no solo se observó la estructura bambú, sino que además se observaron nanotubos colapsados, nanotubos sin compartimentos, nanotubos con nanopartículas encapsuladas y depositadas en las paredes de los CN_x , estructuras ramificadas y uniones 1D y 2D. Con el incremento de la concentración de NaCl se observó una reducción del diámetro de los CN_x , así como una reducción en las nanopartículas encapsuladas y en las depositadas en

las paredes (nanogrupos). Además, la presencia de NaCl dio lugar a la modificación en la morfología de las nanopartículas pues su tamaño fue reducido y su morfología afectada. El cambio en la morfología de las nanopartículas metálicas es responsable de la formación de las diferentes nanoestructuras de carbono. En el análisis de las nanopartículas metálicas por rayos X mostró la presencia de planos de óxidos de hierro (magnetita y hematita), en el caso del agua y de baja concentración de NaCl, esta presencia de óxidos puede ser atribuida a que el O está participando en la oxidación del Fe. Los picos correspondientes a los óxidos de hierro no se observaron en las muestras de CN_x sintetizados con acetona ni con los sintetizados con la solución acuosa de NaCl saturada. La desaparición del óxido en la muestra obtenida con solución acuosa de NaCl saturada puede deberse a la baja disponibilidad de moléculas de agua, ya que la mayoría de estas moléculas están formando dipolos con los iones Na^+ y Cl^- . Experimentos con espectroscopía Raman exhibió que conforme se aumenta la concentración de NaCl se obtienen muestras más cristalinas, excepto en el caso cuando se utiliza agua en la trampa ya que la muestra resultó ser menos cristalina, lo que podría atribuirse al alto grado de desorden en la muestra (diferentes tipos de morfología de núcleo hueco, la variedad en la distribución de diámetro), a la presencia de carbono no hexagonal como amorfo o sp^3 . El análisis termo gravimétrico mostró que la reactividad se reduce conforme se aumenta la concentración de NaCl, salvo la muestra sintetizada con agua pues resultó ser menos reactiva debido a que la temperatura de descomposición resultó ser más alta que la temperatura de descomposición de la acetona. Además se observó también que la muestra sintetizada con agua contiene más carbono amorfo que el resto de las muestras, mientras que las sintetizadas con alta concentración de NaCl mostraron tener el mayor contenido de carbono amorfo, lo que le da mayor cristalinidad a las muestras. Este resultado concuerda con lo obtenido con el análisis del experimento Raman.

Aparentemente, la magnetización no se ve afectada por las diferentes morfologías encontradas en las nanopartículas magnéticas, probablemente porque en promedio resultó sin efecto importante en ellas. No obstante, en el campo coercitivo, la remanencia y la saturación resultaron ser más bajos para las sustancias diferentes a la acetona. Es importante hacer notar que es necesario más investigación al respecto para asociar adecuadamente cada uno de los efectos observados. Con respecto al transporte electrónico, las mediciones de resistividad exhibieron un comportamiento semiconductor, típico de los tapetes de CN_x sintetizados con acetona, y para el caso del agua y baja concentración de NaCl también se observó similar comportamiento. Mientras que las muestras sintetizadas con soluciones acuosas de NaCl a altas concentraciones resultaron tener incremento rápido en la resistencia a bajas temperaturas y después de los 30 K una resistencia que aumenta con el incremento de la temperatura, que corresponde a un comportamiento metálico. Este comportamiento puede confirmar la presencia de Na en alguna parte del sustrato o posiblemente en los CN_x . El mecanismo de crecimiento de los CN_x involucra a los átomos de O y H, y de Na y Cl cuando se usan soluciones acuosas, ya que consideramos que estos átomos podrían estar participando en la zona del horno en un reflujo de evaporación. Este

es, en general un fenómeno complicado, sin embargo, confirmamos que los átomos de sodio están presentes en las muestras que fueron producidas durante el CVD en las condiciones aquí propuestas. Este estudio puede dar pauta a realizar síntesis con líquido específicos que afecten la estructura de los nanotubos de carbono y su composición química a nivel molecular; con lo que podría producirse nanotubos de carbono ad hoc a las necesidades especiales de alguna aplicación. Es la primera vez que se hace esta propuesta y se demuestra la posibilidad de fabricar nanotubos de carbono con funcionalidades diversas.

2.6. Referencias

- [1]. **D. Wei, Y. Liu.** *The Intramolecular Junctions of Carbon Nanotubes*, 2008, *Adv. Mater.*, 20(15), 2815–2841.
- [2]. **S. Bellucci.** *Carbon nanotubes: physics and applications.*, 2005, *Phys. Stat. Sol. C*, 2(1), 34 – 47.
- [3]. **A. K. Geim, K. S. Novoselov.** *The rise of graphene*, 2007, *Nature Mat.*, 6(3), 183-191.
- [4]. **A. Merlen, P. Toulemonde, S. Le Floch, G. Montagnac, T. Hammouda, O. Marty, A. San Miguel.** *High pressure–high temperature synthesis of diamond from single-wall pristine and iodine doped carbon nanotube bundles*, 2009, *Carbon*, 47(7), 1643-1651.
- [5]. **F. Zhang, M. Adam, F. Ahmed, E. Otterstein, E. Burkel.** *Pulsed electric field induced diamond synthesis from carbon nanotubes with solvent catalysts*, 2011, *Diamond Relat. Mater.*, 20(5), 853-858.
- [6]. **A. A. Balandin.** *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*, 2011, *Nature Mater.*, 10(8), 569-581.
- [7]. *IUPAC compendium of chemical terminology. Second edition 1997.*
- [8]. **M. Terrones.** *Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications*, 2004, *Int. Mater. Rev.*, 49(6), 325-377.
- [9]. **N. Hamada, S. I. Sawada, A. Oshiyama.** *New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*, 1992, *Phys. Rev. Lett.*, 68(10), 1579.
- [10]. **A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama.** *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*, 1976, *J. Cryst. Growth*, 32(3), 335-49.
- [11]. *Helical microtubules of graphitic carbon* . **S. Iijima.** 1991, *Nature*, 354(6348), 56-58.
- [12]. **S. J. Tans, A. R. Verschueren, C. Dekker.** *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*, 1998, *Nature*, 393(6680), 49-52.
- [13]. **J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xua, M. Moskovits.** *Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications*, 1999, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 367-369.
- [14]. **A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman.** *Super-tough carbon-nanotube fibres*, 2003, *Nature*, 423(6941), 703.

- [15]. **M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman.** *Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology*, 2004, 306(5700), 1358-1361.
- [16]. **L. Lacerda, S. Raffa, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos.** *Cell-penetrating CNTs for delivery of therapeutics*, 2007, *Nano Today*, 2(6), 38-43.
- [17]. **M. Prato, K. Kostarelos, A. Bianco.** *Functionalized carbon nanotubes in drug design and discovery*, 2007, *Acc.Chem. Res.*, 41(1), 60-68.
- [18]. **R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer.** *Carbon nanotubes--the route toward applications*, 2002, *Science*, 297(5582), 787-792.
- [19]. **J.M. Romo-Herrera, D.A. Cullen, E. Cruz-Silva, D. Ramírez, B. G. Sumpte, V. Meunier, H. Terrones, D. J. Smith, M. Terrones.** *The Role of Sulfur in the Synthesis of Novel Carbon Morphologies: From Covalent Y-Junctions to Sea-Urchin-Like Structures*, 2009, *M. Adv. Funct. Mater.*, 19(8), 1193–1199.
- [20]. **C.-K. Yang, J. Zhao, J.P. Lu.** *Magnetism of Transition-Metal/Carbon-Nanotube Hybrid Structures*, 2003, *J. P. Phys. Rev. Lett.*, 90(25), 257203-6.
- [21]. **J.-C. Charlier.** *Defects in Carbon Nanotubes*, 2002, *Acc. Chem. Res.*, 35(12), 1063-1069.
- [22]. **M. Terrones, A. G. Souza Filho, A. M. Rao.** *Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications. Carbon Nanotubes V: Topics in Applied Physics R. s.l. : Springer Berlin Heidelberg*, 2008, 531-566.
- [23]. **M. He, S. Zhou, J. Zhang, Z. Liu, C. Robinson.** *CVD growth of N-doped carbon nanotubes on silicon substrates and its mechanism*, 2005, *J. Phys. Chem. B*, 109(19), 9275-9279.
- [24]. **B. Padya, D. Kalita, P. K. Jain, G. Padmanabham, M. Ravi, K. S. Bhat.** *Self-organized growth of bamboo-like carbon nanotube arrays for field emission properties*, 2012, *Appl. Nanosci.*, 2(3), 253–259.
- [25]. **M. Glerup, M. Castignolles, M. Holzinger, G. Hug, A. Loiseau, P. Berniera.** *Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes*, 2003, *Chem. Commun.*, 2542-2543.
- [26]. **K. Ghosh, M. Kumar, T. Maruyama, Y. Ando.** *Tailoring the field emission property of nitrogen-doped carbon nanotubes by controlling the graphitic/pyridinic substitution*, 2010, *Carbon*, 48(1), 191-200.
- [27]. **N.A Kiselev, J.L Hutchison, A.P Moravsky, E.V Rakova, E.V Dreval, C.J.D Hetherington, D.N Zakharov, J Sloan, R.** *Carbon micro- and nanotubes synthesized by PE-CVD technique: Tube structure and catalytic particles crystallography*, 2004, *Carbon*, 42(1), 149-161.
- [28]. **Y.Y. Wang, G.Y. Tang, F.A.M. Koeck, Billyde Brown, J.M. Garguilo, R.J. Nemanich.** *Experimental studies of the formation process and morphologies of carbon nanotubes with bamboo mode structures*, 2004, *Diam. Rel. Mat.*, Vols. 13(4–8), 1287-1291.
- [29]. **R. A. Segura, W. Ibáñez, R. Soto, S. Hevia, P. Häberle.** *Growth Morphology and Spectroscopy of Multiwall Carbon Nanotubes Synthesized by Pyrolysis of Iron Phthalocyanine*, 2006, *J. Nanosc. Nanotech.*, 6(7), 1945–1953.

- [30]. **Lepró-Chávez, X. N.** *Attachment of transition metal nanoparticles on nitrogen doped carbon nanotubes (MWNTs-CN_x) and their further reactions.* IPICYT. S.L.P., Mexico : s.n., 2006. Tesis de Maestria.
- [31]. **J. W. Jang, C. E. Lee, C. J. Lee.** *Mechanical cutting of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes by an atomic force microscope tip,* 2005, Sol. St. Comm., Vols. 135(11–12), 683-686.
- [32]. **Z. Jin, X. Li, W. Zhou, Z. Han, Y. Zhang, Y. Li.** *Direct growth of carbon nanotube junctions by a two-step,* 2006, Chem.Phys. Lett., Vols. 432(1-3), 177-183.
- [33]. **B. H. Hong, J. P. Small, M. S. Purewal, A. Mullokandov, M. Y. Sfeir, F. Wang, J. Y. Lee, T. F. Heinz, L. E. Brus, P. Kim, K. S. Kim.** *Extracting subnanometer single shells from ultralong multiwalled carbon nanotubes,* 2005, Proc.Natl. Acad. Sci. USA, 102(40), 14155-14158.
- [34]. **N. G. Chopra, L.X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Loui, A. Zettl.** *Fully collapsed carbon nanotubes,* 1995, Nature, 377, 135 - 138.
- [35]. **B.I. Yakobson, M.P. Campbell, C.J. Brabec, J. Bernholc.** *High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes,* 1997, Comp. Mat. Sci., 8(197), 341-348.
- [36]. **D. H. Choi, Q. Wang, Y. Azuma, Y. Majima, J. H. Warner, Y. Miyata, H. Shinohara, R. Kitaura.** *Fabrication and Characterization of Fully Flattened Carbon Nanotubes: A New Graphene Nanoribbon Analogue,* 2013, 3 (1617), 1-5.
- [37]. **G. E. Scuseria.** *Negative curvature and hyperfullerenes,* 1992, Chem. Phys. Lett., Vols. 195(5-6), 534-536.
- [38]. **D. Zhou, S. Seraphin.** *Complex branching phenomena in the growth of carbon nanotubes,* 1995, Chem. Phys. Lett., Vols. 238(4–6), 286-289.
- [39]. **X. Ma, E. G. Wanga.** *CN_x/carbon nanotube junctions synthesized by microwave chemical vapor deposition,* 2001, 78(7), 978-980.
- [40]. **A.L. Ivanovskii.** *Assemblies of carbon and boron-nitrogen nanotubes and fullerenes: Structure and properties,* 2008, J Russian Journal of Inorganic Chemistry, 53(14), 2083-2102.
- [41]. **Y. Chai, Q.F. Zhang, J.L. Wu.** *A simple way to CN_x/carbon nanotube intramolecular junctions and branches,* 2006, Carbon, 44(4), 687-691.
- [42]. **B. C. Satishkumar, P. J. Thomas, A. Govindaraj, C. N. R. Rao.** *Y-junction carbon nanotubes,* 2000, Appl.Phys. Lett., 77, 2530.
- [43]. **N. Gothard, C. Daraio, J. Gaillard, R. Zidan, S. Jin, A. M. Rao.** *Controlled Growth of Y-Junction Nanotubes Using Ti-Doped Vapor Catalyst,* 2004, Nano Lett., 4(2), 213–217.
- [44]. **V. R. Coluci, N. M. Pugno, S. O. Dantas, D. S. Galvão, A. Jorio.** *Atomistic simulations of the mechanical properties of 'super' carbon nanotubes,* 2007, Nanotechnology, 18(33), 335702-.
- [45]. **L. A. Chernozatonskii, E. F. Sheka, A. A. Artyukh .** *Graphene-nanotube structures: Constitution and formation energy,* 2009, JETP Letters, 89(7), 352–356.
- [46]. **Y.F. Li, B.R. Li, H.L. Zhang.** *The computational design of junctions between carbon nanotubes and graphene nanoribbons,* 2009, Nanotechnology, 20(22), 225202-225212.

- [47]. **N. Chiodarelli, C. Xu, O. Richard, H. Bender, A. Klekachev, M. Cooke, M. Heyns, S. De Gendt, G. Groeseneken, P. M. Vereecken.** *Growth Mechanism of a Hybrid Structure Consisting of a Graphite Layer on Top of Vertical Carbon Nanotubes*. 2012, J Nanomaterials, Special issue on Low-Dimensional Carbon Nanomaterials 2012, Article ID 130725.
- [48]. **J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, C. M. Lieber.** *Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires*, 1999, Nature, 399, 48-51.
- [49]. **X. Li, X. Zhang, L. Ci, R. Shah, C. Wolfe, S. Kar, S. Talapatra, P. M. Ajayan.** *Air-assisted growth of ultra-long carbon nanotube bundles*, 2008, Nanotechnology, 19(45), 455609-455619.
- [50]. **A. H. Morís.** *The physical principles of magnetism*. [ed.] Dhar A. Paul Langevin. s.l. : IEEE Press, 2001. Vols. RESONANCE March 2005 3-5.
- [51]. **F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, M. Reyes-Reyes, A. H. Romero, M. Terrones, and J. L. Morán-López.** *Creation of Helical Vortices during Magnetization of Aligned Carbon Nanotubes Filled with Fe: Theory and Experiment*. 2005, Phys. Rev. Lett., 94(21), 216102-216105.
- [52]. **K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima.** *Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes*, 2004, Science, 306(5700), 1362-1364
- [53]. **T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, D. N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, K. Hata.** *Revealing the secret of water-assisted carbon nanotube synthesis by microscopic observation of the interaction of water on the catalysts*, 2008, Nano Lett., 8(12), 4288-4292.
- [54]. **Y. Lu, Z. Zhu, D. Su, D. Wang, Z. Liu, R. Schlo.** *Formation of bamboo-shape carbon nanotubes by controlled rapid decomposition of picric acid*, Carbon, 2004, Carbon, 42(15), 3199-3207.
- [55]. **J.W. Jang, C.E. Lee, S.C. Lyu, T.J. Lee, C.J. Lee.** *Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett. : s.n., 2004, 84(15), 2877-2879.
- [56]. **P. Hu, K. Xiao, Y. Liu, G. Yu, X. Wang, L. Fu, G. Cui, D. Zhu.** *Multiwall nanotubes with intramolecular junctions CN_x/C: Preparation, rectification, logic gates, and application*, 2004, Appl. Phys. Lett., 84(24), 4932-4934.
- [57]. **C. M. Seah, S.P. Chai, A.R. Mohamed.** *Synthesis of aligned carbon nanotubes*, 2011, Carbon, 49(14), 4613-4635.
- [58]. **X. Bai, D. Li, Y. Wang, J. Liang.** *Effects of temperature and catalyst concentration on the growth of aligned carbon nanotubes*, 2005, Tsinghua Sci Technol., 10(6), 729-735.
- [59]. **J. Y. Lao, W. Z. Li, J. G. Wen, Z. F. Ren.** *Boron carbide nanolumps on carbon nanotubes*, 2002, Appl. Phys. Lett., 80(3), 500-502.
- [60]. **V. O. Khavrus, E. M. M. Ibrahim, A. Leonhardt, S. Hampel, S. Oswald, C. Taschner, B. Buchner.** *Conditions of Simultaneous Growth and Separation of Single- and Multiwalled Carbon Nanotubes*, 2010, J. Phys. Chem. C, 114(2), 843-848.
- [61]. **J.-B. Parka, G.-S. Choi, Y.-S. Cho, S.-Y. Hong, D. Kim, S.-Y. Choi, J.-H. Lee, K.-I. Chob.** *Characterization of Fe-catalyzed carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition*, 2002, J.Crys. Growth, 244(2), 211-217.

- [62]. **L. Sun, F. Banhart, A. V. Krasheninnikov, J. A. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, P. M. Ajayan.** *Carbon nanotubes as high-pressure cylinders and nanoextruders*, 2006, *Science*, 312(5777), 1199-1202.
- [63]. **J. A. Rodríguez-Manzo, M. Terrones, H. Terrones, H. W. Kroto, L. Sun, F. Banhart.** *In situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles*, 2007, *Nat. Nanotechnol.*, 2(5), 307-311.
- [64]. **O.C. Carneiro, P.E. Anderson, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker.** *Synthesis of high purity narrow-width carbon nanotubes*, 2012, *Carbon*, 50(9), 3200-3209.
- [65]. **M. Endo, K. Takeuchi, T. Tajiri, K. C. Park, F. Wang, Y.-A. Kim, T. Hayashi, M. Terrones, M. S. Dresselhaus.** *Sodium Chloride-Catalyzed Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes for Environmental Benefit*, 2006, *J. Phys. Chem. B*, 110(24), 12017–12021.
- [66]. **R. Lv, F. Kang, D. Zhu, Y. Zhu, X. Gui, J. Wei, J. Gu, D. Li, K. Wang, D. Wu.** *Enhanced field emission of open-ended, thin-walled carbon nanotubes filled with ferromagnetic nanowires*, 2009, *Carbon*, 47(11), 2709-2715 .
- [67]. *Carbon nanotube in different shapes.* **M. Zhang, J. Li.** 7-8, *Mater Today* : s.n., 2009, 12. 12-18.
- [68]. **E. Xu, J. Wei, K. Wang, Z. Li, X. Gui, Y. Jia, H. Zhu, D. Wu.** *Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration*, 2010, *Carbon*, 48(11), 3097-3102.
- [69]. **V.V. Kovalevski, A.N. Safronov.** *Pyrolysis of hollow carbons on melted catalyst*, 1998, *Carbon*, 36(7–8), 963-968.
- [70]. **E. Pigos, E. S. Penev, M. A. Ribas, R. Sharma, B. I. Yakobson.** *Harutyunyan A. R. Carbon Nanotube Nucleation Driven by Catalyst Morphology Dynamics*, 2011, *ACS Nano*, 5(12), 10096–10101.
- [71]. **A. Morelos-Gómez , F. López-Urías , E. Muñoz-Sandoval , C. L. Dennis , R. D. Shull , H. Terrones, M. Terrones.** *Controlling high coercivities of ferromagnetic nanowires encapsulated in carbon nanotubes*, 2010, *J. Mater. Chem.*, 20(28), 5906-5914.
- [72]. **M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito.** *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*, 2010, *Nano Lett.*, 10(3), 751–758.
- [73]. **L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. A. Kinloch, I. P. Asanov, A. G. Kurenya, A. G. Kudashov, X. Chen, H. Song.** *Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes*, 2008, *phys. stat. sol. (b)* , 245(10), 1971–1974.
- [74]. **P. Ayala, A. Grneis, T. Gemming, D. Grimm, C. Kramberger, M. H. Rmmeli, F. L. Freire, H. Kuzmany, R. Pfeiffer, A. Barreiro, B. Bchner, T. Pichler.** *Tailoring N-Doped Single and Double Wall Carbon Nanotubes from a Nondiluted Carbon/Nitrogen Feedstock*, 2007, *J. Phys. Chem. C*, 111(7), 2879-2884.
- [75]. **A. Jorio, Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus.** *Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy*, 2004, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362(1824), 2311-2336.
- [76]. **U. Weissker, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Buchner.** *Carbon Nanotubes Filled with Ferromagnetic Materials*, 2010, *Materials*, 3(8), 4387-4427.

- [77]. **C. Prados, P. Crespo, J. M. González, A. Hernando, J. F. Marco, R. Gancedo, N. Grobert, M. Terrones, R. M. Walton, and H. W. Kroto.** *Hysteresis shift in Fe-filled carbon nanotubes due to g-Fe*, 2002, Phys. Rev. B, 65, 113405.
- [78]. **G. C. Papaefthymiou.** *Nanoparticle magnetism*, 2009, Nano Today, 4(5), 438-447.
- [79]. **C. T. Meneses, J. G. S. Duque, E. de Biasi, W. C. Nunes, S. K. Sharma, M. Knobel.** *Competing interparticle interactions and surface anisotropy in NiO nanoparticles*. 2010, J. Appl. Phys., 108, 013909.
- [80]. **J. W. Jang, S. H. Kim, C. E. Lee, T. J. Lee, C. J. Lee, H. S. Kim, E. H. Kim, S. J. Noh.** *Conduction Mechanism of the Bamboo-Shaped Multiwalled Carbon Nanotubes*, 2003, J. Kor. Phys. Soc., 42(2), S985_S988.
- [81]. **J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas, and R. E. Smalley.** *Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes*, 1997, Phys. Rev. B, 55(8) , R4921-R4924.
- [82]. **Q. Sun.** *Raman spectroscopic study of the effects of dissolved NaCl on water structure*, 2012, Vibrational Spectroscopy 62, 110-114.
- [83]. <http://chemed.chem.wisc.edu/chempaths/GenChem-Textbook/Hydration-of-Ions-943.html>.

Capítulo 3

“ N_x con morfología Tipo Pino”

Este capítulo está dedicado a describir la síntesis, caracterización y aplicación en emisión de campo de estructuras con morfología tipo pino, obtenidas en un experimento CVD el cual fue modificado. Estas estructuras tipo pino fueron encontradas en la cara posterior del sustrato de silicio no expuesta a la nube de la mezcla química (bencilamina + ferroceno) y están formados por nanotubos de carbono multi-capa dopados con nitrógeno (CN_x) de diferentes longitudes. Además, se hace una breve revisión de los fundamentos de emisión de campo y de los nanotubos de carbono como emisores. El estado del arte a cerca de los diferentes métodos usados para producir micro arreglos de nanotubos de carbono alineados y crecidos perpendicularmente sobre sustratos se presenta como antecedente, en donde se puede ver que en la mayoría de los casos se requiere realizar más de dos pasos experimentales. Se explica en detalle la metodología experimental usada enfatizando sobre el cambio efectuado en el CVD que a grandes rasgos consistió en la modificación de la zona de salida del material residual, en este capítulo se cambió la configuración de la trampa. Se caracterizaron las muestras mediante SEM; Raman, rayos X y se hicieron experimentos de emisión de campo. Al final se presenta una explicación del posible mecanismo de formación de los pinos, en donde se propone que su formación es debido a la interacción del flujo con el sustrato y a la región reducida que este forma con el tubo de cuarzo.

3.1. Introducción

La nanociencia y la nanotecnología son campos que consisten en el estudio, diseño y creación de materiales, dispositivos y sistemas multifuncionales a escala nanométrica. A este nivel la materia se comporta de manera diferente a sistemas macroscópicos (también llamado “bulto”), por lo que se puede obtener ventaja de

las nuevas propiedades y fenómenos que surgen a esta escala. Durante la creación de una nanoestructuras es posible controlar su morfología y sus propiedades físicas. Las diferentes alotropías del carbono nos dan un ejemplo de la variedad de arquitecturas que se pueden crear con el simple hecho de modificar las condiciones durante su producción. La versatilidad química del carbono, ha permitido desarrollar nuevos materiales y dispositivos multifuncionales con propiedades específicas para múltiples aplicaciones.

El diseño y fabricación de materiales y dispositivos ha tomado ventaja del desarrollo de la ciencia del carbono, específicamente en el diseño de arquitecturas tridimensionales (3D), organizadas periódicamente sobre sustratos y soportes. Específicamente, los nanotubos de carbono son estructuras que permiten el diseño jerárquico de estructuras 3D arregladas sobre sustratos. Le llamo diseño de estructuras 3D jerárquicas por el hecho de estar configuradas a partir del arreglo repetitivo, de nanotubos alineados y crecidos perpendicularmente sobre algún sustrato o soporte (Figura 3.1). Este arreglo tridimensional está compuesto por nanotubos de carbono, los cuales son nanoestructuras que presentan una relación de aspecto grande y que además, están conformados por un arreglo de átomos de carbono mayormente en forma hexagonal, formado por el enlace C-C, el más fuerte en la naturaleza [1]. Dependiendo del diámetro de la estructura tubular, que se puede formar a partir de una hoja de este arreglo de carbonos, y de la helicidad de este arreglo hexagonal (configuración zigzag, armchair o quiral) los nanotubos de carbono pueden exhibir comportamiento metálico o semiconductor.

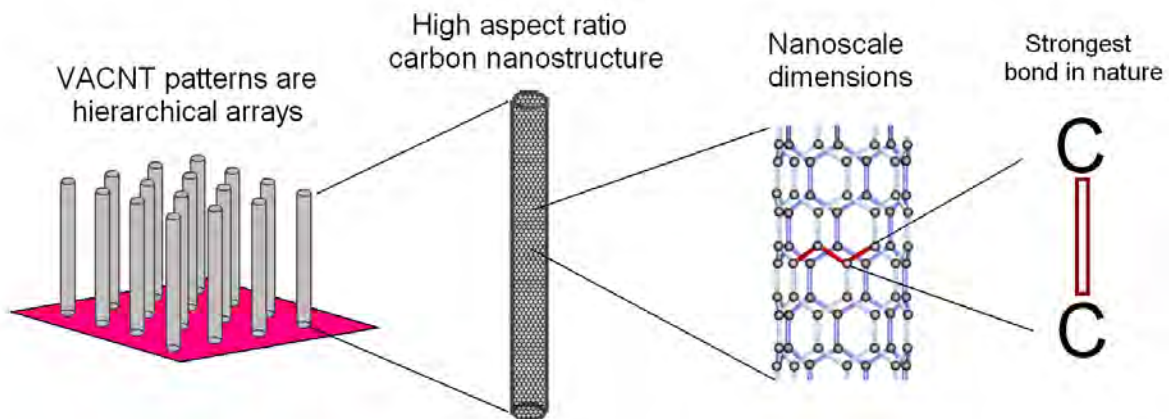


Figura 3.1. Representación esquemática que describe como los nanotubos de carbono alineados verticalmente sobre un sustrato (VACNT, por siglas en inglés: vertical aligned carbon nanotubes) pueden representar arreglos jerárquicos hechos por la colocación repetitiva y periódica de CNT, los cuales están formados por arreglos hexagonales a nanoescala conformados por la repetición ordenada de átomos de carbono.

Tomando ventaja de que los nanotubos pueden crecer en forma alineada y perpendicular sobre alguna superficie, es posible crear arquitecturas tridimensionales y con diferentes configuraciones, mediante métodos específicos. Además, los nanotubos de carbono, organizados en un sinfín de arquitecturas, combinan sus propiedades mecánicas, térmicas, magnéticas y electrónicas para lograr dispositivos tridimensionales multifuncionales. Esto los ha colocado como estructuras con un gran campo de aplicaciones, entre las que podemos encontrar la emisión de campo, debido a que pueden ser usados individualmente o en arreglos periódicos. Son buenos emisores porque los electrones pueden ser fácilmente emitidos desde las puntas de los CNT (de capa simple o de muchas capas) cuando se les aplica un potencial entre su superficie y un ánodo. Además tienen algunas ventajas que los convierte en materiales potenciales para ser aplicados en dispositivos basados en emisión de campo, tales como, emisión de campo estable sobre periodos largos de tiempo, densidades de corriente largas con bajo consumo de energía. En particular, se pueden alcanzar densidades de corriente de hasta 4 A/cm^2 [2-3].

3.2. Emisión de campo

La Emisión de Campo (FE – Field Emission) es un proceso cuántico, que ocurre cuando un campo eléctrico lo suficientemente grande es aplicado perpendicularmente a la superficie de un metal o semiconductor y los electrones son emitidos atravesando la barrera de potencial del material, por medio del el efecto túnel [4].

3.2.1. Modelo Fowler-Nordheim

La teoría de Fowler-Nordheim (FN) se propuso como un modelo unidimensional para describir la física de la extracción de electrones desde una superficie en el vacío (tunneling, en inglés) [5] y normalmente se utiliza como herramienta fundamental en el análisis de los datos experimentales de emisión de campo. Las consideraciones de este modelo fueron las siguientes: i) los electrones en la superficie del metal son considerados como una nube electrónica que obedece la estadística de Fermi-Dirac; ii) la barrera de potencial es triangular, compuesta por el potencial de fuerza imagen y el potencial debido al campo eléctrico aplicado; iii) la temperatura considerada en el modelo es 0 K.

La Figura 3.2a muestra el esquema de la barrera de potencial que atraviesan los electrones en la emisión de campo y la Figura 3.2b muestra el arreglo esquemático experimental utilizado para medir la emisión de campo como función del potencial aplicado en un nanotubo de carbono individual (la imagen es una micrografía de HRTEM) [6]. La barrera de potencial es cuadrada cuando no hay campo eléctrico en el material. Sin embargo, se hace triangular cuando un

potencial negativo se aplica a la superficie sólida. La línea diagonal que forma el triángulo tiene una pendiente que depende de la amplitud del campo eléctrico local F de la superficie [7].

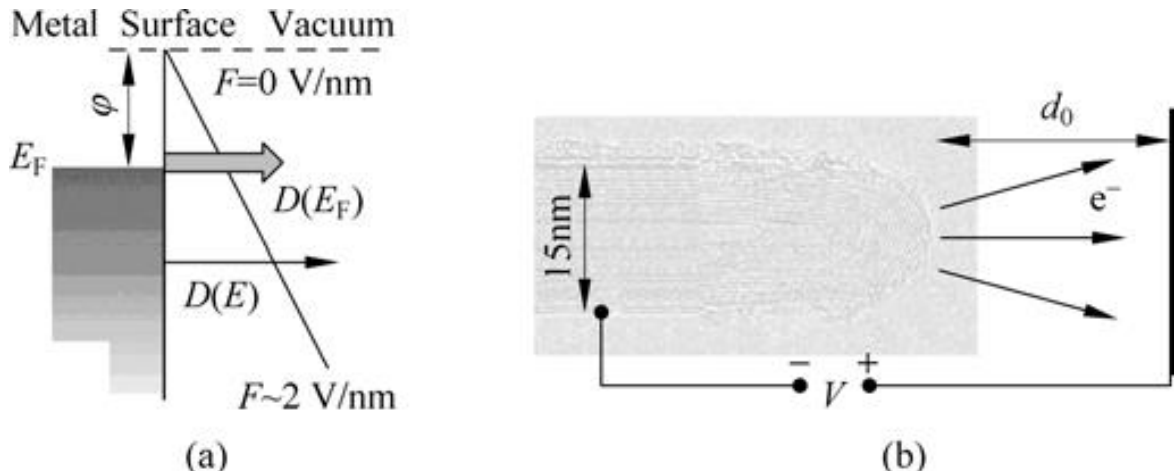


Figura 3.2. (a) Modelo de emisión de campo estándar de un emisor metálico. (b) Representación esquemática de un experimento de emisión de campo: Se aplica un potencial entre el nanotubo y un electrodo separados por una distancia d_0 [6].

3.2.1.1. Función de trabajo

El desprender los electrones de un sólido depende de que el tunelaje a través de la superficie sea significativo y esto ocurre cuando el tamaño de la barrera del potencial es comparable a la longitud de onda de los electrones en el material [7]. Para que esto ocurra, debe haber electrones disponibles para ser removidos del material, o lo que es lo mismo promover, mediante el campo eléctrico inducido, a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción en el caso de semiconductores. Por lo tanto, la emisión de campo tiene lugar con más probabilidad en el nivel de Fermi (E_F) y es influenciada por la función de trabajo (ϕ) del semiconductor [7]. La función de trabajo (ϕ) es la energía mínima requerida para remover un electrón de un sólido hacia un punto inmediato fuera de la superficie del sólido y es característica de cada material [8]. Para un determinado nanomaterial, la función de trabajo puede considerarse que es la misma que para el caso del bulto [7]. En el caso específico de los nanotubos de carbono, la función de trabajo se considera la misma que para el grafito, es decir 5 eV.

3.2.1.2. Factor Beta

El campo local, depende de una constante llamada factor beta β , conocida como factor de mejora de campo. Este parámetro importante, que depende de la

geometría del emisor, representa el hecho de que el valor del campo eléctrico en la punta se puede en el caso de un perfil triangular, o lo que es lo mismo que los electrones pueden más fácilmente atravesar la barrera de potencial por el tunelaje, es por eso que los valores grandes de β son deseables ya que implica que el campo eléctrico cerca de la punta es grande y además esto implica tener voltajes de umbral bajos para la emisión de campo. El factor β se relaciona con el campo eléctrico local F de la superficie como [9-10].

$$F = \beta E, \quad (3. 1)$$

donde E es el campo macroscópico que depende de la tensión aplicada V y de la distancia entre dos electrodos planos y paralelos separadas por una distancia d mediante la relación

$$E = \frac{V}{d} \quad (3. 2)$$

entonces el campo eléctrico local se escribe como

$$F = \frac{\beta V}{d}. \quad (3. 3)$$

El factor beta puede ser evaluado por medio de los datos experimentales y usando las ecuaciones de Fowler-Nordheim.

3.2.1.3. **Calculo de Factor β**

La densidad de corriente para el modelo Fowler-Nordheim para la emisión de campo, se puede expresar como sigue [7]

$$j = \frac{aF^2}{\phi^2(y)} \exp \left[-\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}}{F} v(y) \right] \quad (3. 4)$$

y

$$y = \frac{3.79 \times 10^{-4} F^{\frac{1}{2}}}{\phi} \quad (3.5)$$

La densidad de corriente, j , se expresa en términos de ampere por centímetros al cuadrado A/cm^2 , a y b son constantes ($a = 1.54 \times 10^{-6}$, $b = 6.78 \times 10^{-7}$), F es la componente normal del campo eléctrico en la superficie del emisor, se expresa en términos de V/cm , ϕ es la función de trabajo del emisor en eV. $v(y)$ y $t(y)$ son funciones elípticas pero en la mayoría de los casos son despreciadas (consideradas como $v(y) = 1$ y $t(y) = 1$) porque su variación es muy pequeña [7].

Tomando en cuenta a $v(y) = 1$, $t(y) = 1$, $F = \beta V / d$ que la densidad de corriente se puede expresar en términos de la corriente I y del área superficial de emisión A

$$j = \frac{I}{A} \quad (3.6)$$

la ecuación 3.4 queda en términos de I y de V [11]

$$I = \frac{aAV^2\beta^2}{d^2\phi} \exp\left[-\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}d}{\beta V}\right] \quad (3.7)$$

Al expresar esta ecuación en términos logarítmicos, después de unos sencillos pasos algebraicos se llega a la expresión siguiente:

$$\log\left(\frac{I}{V^2}\right) = \log\left(\frac{aA\beta^2}{\phi d^2}\right) - \frac{b\phi^{\frac{3}{2}}d}{\beta} \frac{1}{V} \quad (3.8)$$

la cual es una relación lineal y otra forma de expresar la ecuación de Fowler-Nordheim. Para los datos experimentales se obtiene el gráfico FN de

$\log\left(\frac{I}{V^2}\right)$ contra $\frac{1}{V}$. Considerando y comparando a la ecuación 3.7 con la ecuación general de la recta, $y = sx + n$, en donde s es la pendiente y n el punto de intersección con la ordenada y . Entonces la pendiente s viene dada por

$$s = -\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta} \quad (3.9)$$

entonces el factor beta queda expresada por

$$\beta = -\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}}{s} \quad (3.10)$$

y n , que es la intersección con las ordenadas,

$$n = \log\left(\frac{aA\beta^2}{\phi d^2}\right) \quad (3.11)$$

nos da el valor del área superficial de emisión

$$A = \frac{\phi d^2}{a\beta^2} \exp n \quad (3.12)$$

sin embargo, vemos que está en términos del factor beta, el cual es una de las variables desconocidas.

3.2.1.4. Área total de emisión

Para conocer el área total de emisión, tomamos la ecuación 3.7 como sigue

$$\frac{I}{V^2 \beta^2} = \frac{aA}{d^2 \phi} \exp \left[-\frac{b\phi^{\frac{3}{2}} d}{\beta V} \right] \quad (3.13)$$

expresando en términos logarítmicos se tiene

$$\ln \left(\frac{I}{V^2 \beta^2} \right) = \ln \left(\frac{aA}{d^2 \phi} \right) - \frac{b\phi^{\frac{3}{2}} d}{\beta V} \quad (3.14)$$

o lo que es lo mismo

$$\ln \left(\frac{I}{V^2} \right) - 2 \ln \beta = \ln \left(\frac{aA}{d^2 \phi} \right) - \frac{b\phi^{\frac{3}{2}} d}{\beta} \frac{1}{V} \quad (3.15)$$

esta ecuación también es una relación lineal. En los datos experimentales se hace el gráfico para $\ln \left(\frac{I}{V^2} \right) - 2 \ln \beta$ contra $\frac{1}{V}$. Comparando a la ecuación 3.14 con la ecuación general de la recta, $y = sx + n$, en donde s es la pendiente y n el punto de intersección con la ordenada y . Entonces la intersección con las ordenadas ahora es independiente del factor β ,

$$n = \log \left(\frac{aA}{\phi d^2} \right) \quad (3.16)$$

y el área superficial de emisión es [12]

$$A = \frac{\phi d^2}{a} \exp n. \quad (3.17)$$

3.2.1.5. Campos de encendido y de umbral

El campo de encendido E_{ON} y el campo de umbral E_{TH} son los campos eléctricos que se necesitan para generar las densidades de corriente de encendido $J_{ON} = 10 \mu A/cm^2$ y de umbral $J_{TH} = 10 mA/cm^2$, respectivamente. E_{ON} es el campo eléctrico al cual comienza la emisión de los electrones y E_{TH} es el campo eléctrico al cual la muestra cambia su estado de semiconductor y deja de emitir. Para determinar que un emisor es bueno es necesario obtener E_{ON} y E_{TH} bajos y factor β alto. Esto significa que el emisor requiere un bajo consumo de energía. Los CNT muestran estas propiedades importantes en emisión de campo.

3.2.2. Emisión de Campo en CNT

3.2.2.1. Breve historia sobre la emisión de campo de los CNT.

En 1995, tres grupos reportaron que los CNT son emisores de altas densidades de corriente y campos de encendido muy bajos: Chernozatonskii *et al.* 1995 [13]; de Heer *et al.* 1995 [14]; Rinzier *et al.* 1995 [15]. Tres años después surgieron las aplicaciones: la primera pantalla plana fue presentada por Wang *et al.* en 1998 [16], y los primeros emisores de luz por Saito y Uemura 2000 [17]. Hoy en día, después de que este tema ha experimentado un avance muy rápido en los últimos años y de que los esfuerzos por tener a la mano diferentes productos de emisión de campo basados en CNT, como tubos de rayos X, microscopios electrónicos, pantallas planas y elemento de iluminación de alta intensidad [10,17-18], todavía existen aspectos por mejorar, como el producir emisores a bajo costo y que emitan altas densidades de corriente con muy bajo consumo de energía.

3.2.2.2. Ventajas de usar CNT

Los CNT tienen muchas ventajas sobre otro tipo de materiales emisores de campo: relación de aspecto grande, alta conductividad eléctrica y térmica, alta flexibilidad, elasticidad, y módulo de Young [10]. Además, en contraste con algunos emisores usados comúnmente, los CNT no es un metal, pero tienen una estructura formada por fuertes enlaces covalentes siguiendo una configuración sp^2 . Esto resulta en una activación energética por migración en la superficie mucho mayor que la del tungsteno. Por lo tanto, la forma del CNT resiste campos extremadamente fuertes (algunos V/nm^{-1}) necesarios para emisión de campo logrando muy altas densidades de corriente (hasta $10^9 A cm^{-2}$). Su fuerte unión covalente los hace químicamente y físicamente inertes de pulverización catódica durante la emisión de campo. Dependiendo de la quiralidad, los CNTs pueden ser semiconductores o metálicos. Los tubos pueden estar cerrados o abiertos, tener impurezas, estar doblados, o tener múltiples defectos [10,18].

3.2.2.3. Tipos de configuraciones

Los CNT pueden ser usados como emisores en dos configuraciones: i) individuales y ii) múltiples [7,18-19]. Un emisor individual es el microscopio electrónico de barrido [10] ya que requiere un solo haz de electrones de emisión de campo para producir un haz de electrones altamente coherente. Por el contrario, las pantallas planas son el ejemplo más popular de los instrumentos de haz múltiple o dispositivos formados por una película continua o con patrones de nanotubos que ofrecen un gran número de haces de electrones independientes. Los nanotubos (emisores individuales) se pueden montar por medio de nanomanipulación, los dispositivos (emisores múltiples) se pueden hacer a partir del bulto [20], o de películas de CNT que pueden ser crecidas directamente en las posiciones deseadas por medio de un patrón definido. Existen diferentes métodos para la fabricación de emisores múltiples, uno de los métodos populares es el CVD por diferentes rutas.

3.2.2.4. Producción de CNT para emisión de campo

Existen tres técnicas principales para el crecimiento de nanotubos de carbono para ser aplicadas en emisión de campo, es decir, descarga de arco eléctrico, ablación láser y deposición química de vapor.

3.2.2.4.1. Descarga de arco eléctrico

El primer método utilizado en la síntesis de CNT de pared múltiple (MWNT) y de una sola pared (SWNT) es por arco eléctrico [17-20], el cual se representa en el esquema de la Figura 3.3a) [21-22]. Para producir SWCN y MWNT de alta pureza y libres de defectos aplicables en emisión de campo, el arco eléctrico es asistido por un campo magnético o por plasma de descarga en arco giratorio. En el primer caso, la síntesis de descarga de arco se controla mediante un campo magnético alrededor del arco de plasma. Y en el segundo caso, la fuerza centrífuga causada por la rotación genera turbulencia y acelera distribuyendo uniformemente el vapor perpendicular de carbono en el ánodo. Además, la rotación las descargas de micro y genera un plasma estable. En consecuencia, aumenta el volumen de plasma y aumenta la temperatura del plasma sin el uso de un catalizador [7].

3.2.2.4.2. Ablación Láser

La técnica de ablación por láser [23] (ver Figura 3.3b) es también usada para producir CNT para ser aplicados en emisión de campo. Para la aplicación de emisión de campo la muestra obtenida por ablación láser, se puede preparar como

sigue: i) el polvo de nanotubos de carbono se pega en un sustrato; ii) se prepara una pastilla sólida que se usa como cátodo; o iii) se hace un depósito por medio de impresión por tintas de serigrafía sobre sustratos para formar matrices de emisores [7].

3.2.2.4.3. Depósito químico de vapor

El método de deposición química de vapor (CVD, ver Figura 3.3c) es ideal para crecer películas de CNT para emisión de campo en sustratos planos, no planos o sustratos flexibles, tales como el silicio, vidrio, de metal grueso, las bobinas de tungsteno o carbono. En este método se puede controlar la dirección de crecimiento, localización y propiedades estructurales de las películas, tales como la separación entre los nanotubos de carbono alineados, la longitud y la relación de longitud sobre diámetro y la separación de los nanotubos de carbono individuales o en matas.

3.2.2.4.4. CVD térmico y CVD de plasma

El CVD térmico es una pirólisis sencilla, generalmente se realiza en un reactor de flujo en el interior de un horno tubular (ver Figura 3.3c). Por lo general, el catalizador es necesario para promover el crecimiento. Una variante de este método es la deposición química de vapor de plasma (PECVD, por sus siglas en inglés, plasma-enhanced CVD ver Figura 3.3d). El método puede crecer CNT alineados, que es adecuado para ser utilizado como un cátodo de emisión de campo.

3.2.2.4.5. Depósito del catalizador sobre el sustrato

El primer paso del proceso CVD implica el depósito de nanopartículas de catalizador metálico sobre un sustrato. Depositadas por medio de soluciones de sal de metal, suspensiones coloidales, gases orgánicos metálicos o como películas delgadas de metal. La Figura 3.4 muestra el esquema del proceso CVD, en el que se utiliza un catalizador de metal en película delgada. En la temperatura del crecimiento, los productos sinterizados de metal forman nanoclústers debido a las fuerzas de cohesión de los átomos de metal. En este proceso se pueden dar dos tipos de mecanismo de crecimiento dependiendo de la interacción con el sustrato: crecimiento de las puntas Figura 3.4a o crecimiento de la base Figura 3.4b [24-25].

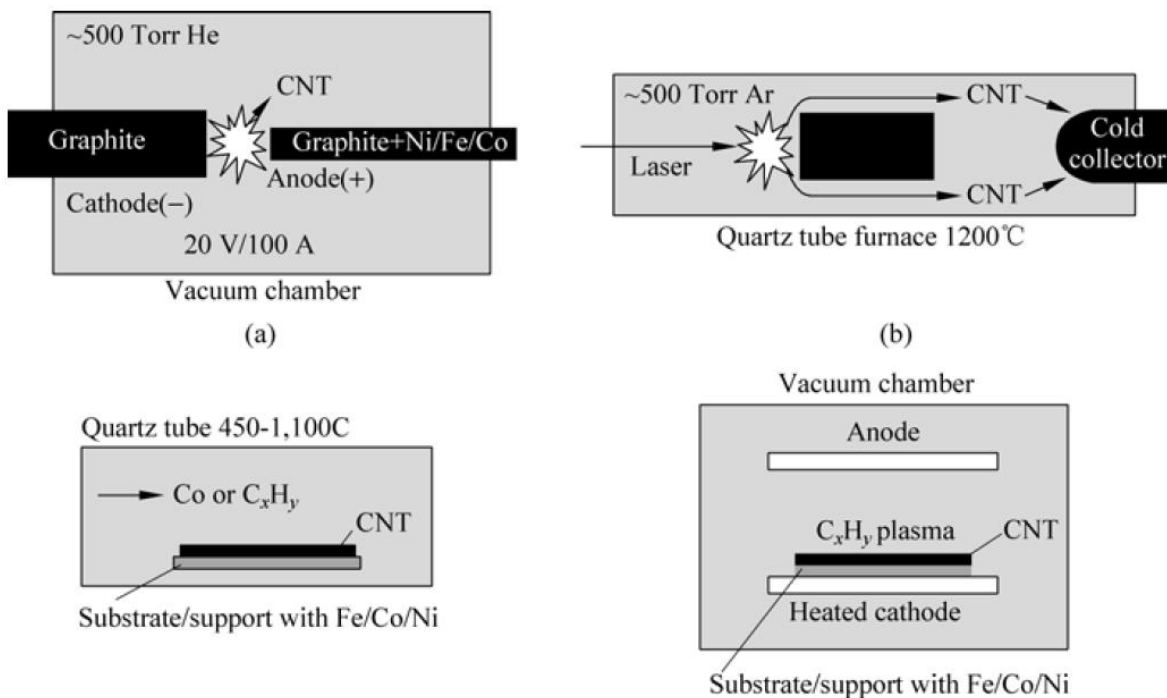


Figura 3.3. Métodos de producción de CNT: (a) de descarga de arco eléctrico, (b) ablación láser. (c) deposición química de vapor térmico. (d) deposición química de vapor de plasma [7].

3.2.3. Aspectos importantes en la emisión de campo en CNT

3.2.3.1. Naturaleza de los CNT

La emisión de campo ha sido observada en SWCNT, MWCNT y nanofibras [19]. Aun cuando hay gran aportación bibliográfica sobre diferentes configuraciones de arreglos de CNT para ser usados como emisores, hay un consenso de que la grafitización provee de mejor rendimiento que las nanofibras. Aunque los SWCNT y los MWCNT son excelentes emisores, aún no está claro cuáles son los emisores más apropiados. Los SWCNT han provisto de voltajes de encendido bajos debido a su geometría delgada, sin embargo tienden a aglomerarse limitando su potencial. Los MWCNT son más robustos que los SWCNT, gracias a su arquitectura de capas anidadas, dando más estabilidad durante el proceso de emisión. La elección del tipo de CNT depende del proceso de aplicación y producción [26].

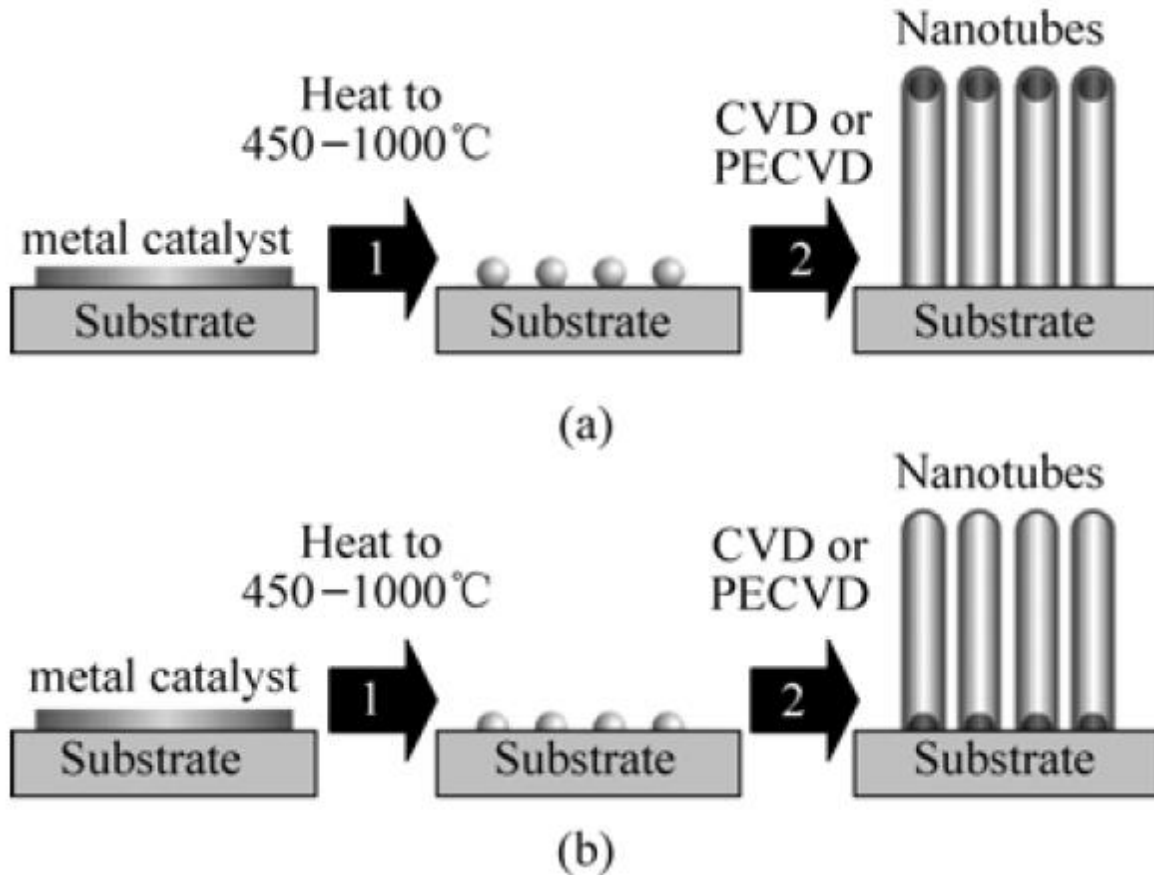


Figura 3.4. Dos tipos de mecanismo de crecimiento comúnmente observados en el CVD: (a) el crecimiento de la punta y (b) crecimiento de la base [7].

3.2.3.2. *El medio ambiente*

Como se mencionó anteriormente, la emisión de campo es un fenómeno físico que depende de la barrera de potencial del sólido en el vacío, por lo tanto es importante considerar que la emisión es afectada por el material que existe entre el sólido y el vacío. Para esto, es necesario tener alto vacío para evitar tener gases como H_2O , O_2 o N_2 , de los cuales los dos primeros afectan significativamente la emisión. Además es necesario, después de haber alcanzado el vacío, hay que “horneo” el cátodo (emisor) con el fin de estabilizar la corriente. El proceso de “horneo” consiste básicamente en dejar emitiendo al cátodo por algunas horas a un voltaje constante [26].

3.2.3.3. Microestructura del emisor

La estructura de los SWCNT ofrece la posibilidad de alcanzar una máxima corriente emisión hasta de 100 μA y altas densidades de corriente como 10^7 A/cm^2 . Corrientes necesarias para poder ser aplicados en microscopio electrónico de barrido de alta resolución o para litografía, sin embargo tienen la limitante de que se aglomeran, se doblan o se colapsan fácilmente, así como a perder la corriente de emisión debido al daño físico durante la emisión. Las películas o arreglos múltiples de CNT tienen mejor potencialidad para aplicaciones, combinando buenas características de emisión, fácil fabricación y la posibilidad de escalar su producción. Posteriormente, a lo largo del texto de este capítulo, se repasarán las técnicas de producción más usadas para producir las diferentes configuraciones de películas o arreglos de CNT [26].

3.2.3.4. Distancia entre emisores y apantallamiento

La relación de aspecto y la agudeza no son factores determinantes de que una película o un “bosque” o tapete de CNT tengan buenas propiedades de emisión [26]. Existe otro factor llamado apantallamiento que afecta la corriente de emisión. Este efecto ocurre entre la cercanía de los CNT estrechamente empaquetados en las películas o bosques, haciendo que estos no son ideales para aplicaciones de emisión de campo. Nielson y colaboradores [27] realizaron cálculos electrostáticos de la penetración del campo entre CNT paralelos de longitud de 1 μm y ápex de la punta de 2nm y aumentaron la distancia entre los tubos. Como resultado observaron que al reducir la distancia, el factor de mejora del campo y las líneas equipotenciales son altamente afectados. Por lo tanto, el factor de mejora del campo depende de la distancia entre los tubos. La distancia ideal para colocar los emisores individuales es al doble de su longitud uno de otro con el fin de minimizar el efecto de apantallamiento y para optimizar la densidad de corriente. La Figura 3.5 muestra las curvas de factor beta (factor de mejora del campo), densidad del emisor y la densidad de corriente como función de la distancia entre los emisores. Los dibujos puestos a la derecha representan las líneas equipotenciales en cada uno de los casos.

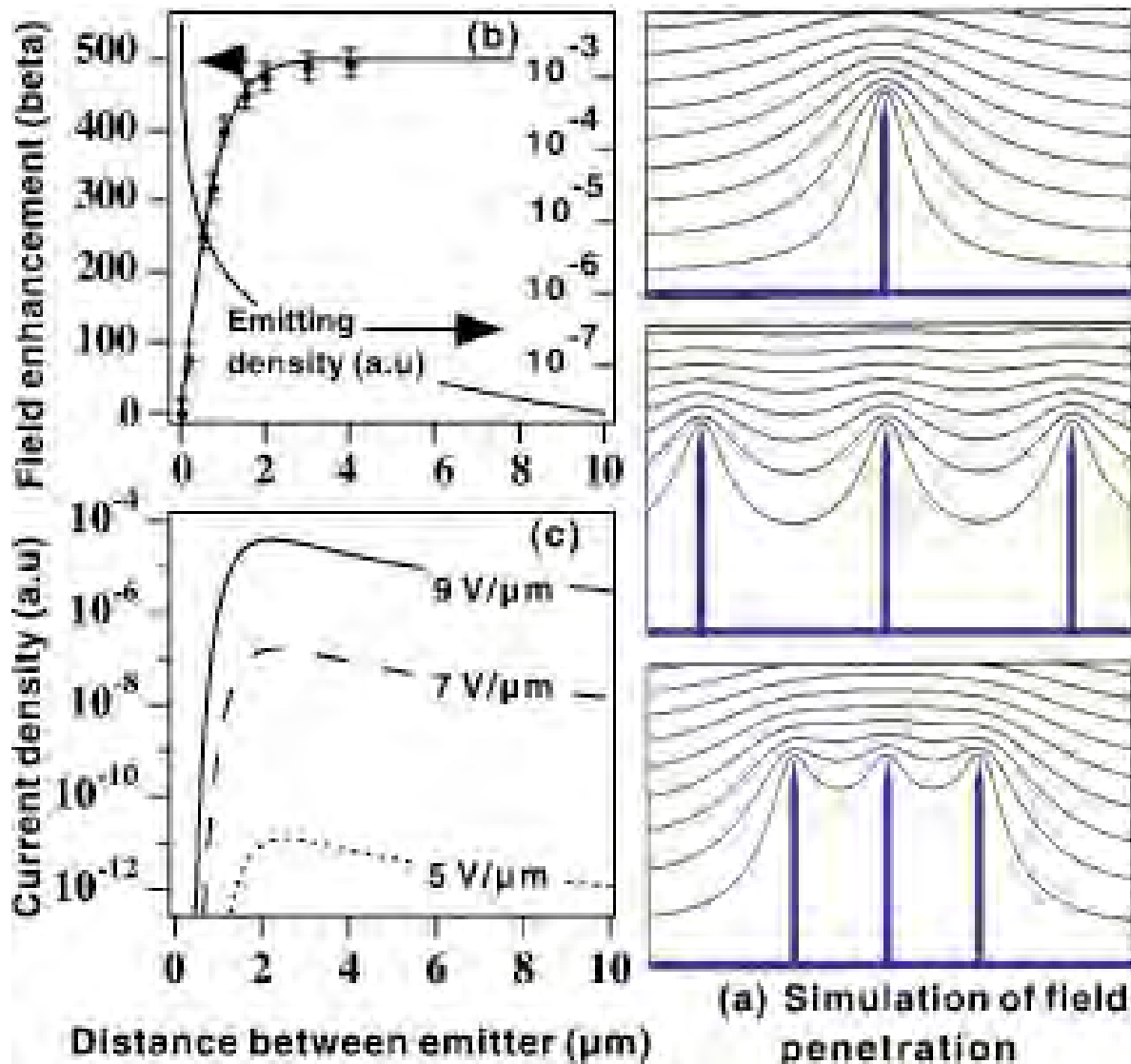


Figura 3.5. (a) Simulación de las líneas equipotenciales del campo electrostático para tubos de 1 mm de altura y radio de 2 nm, para distancias entre tubos de 4, 1, y 0,5 mm; (b) variación del factor B, la densidad de emisor, y (c) densidad de la corriente como función de la distancia entre emisores [26].

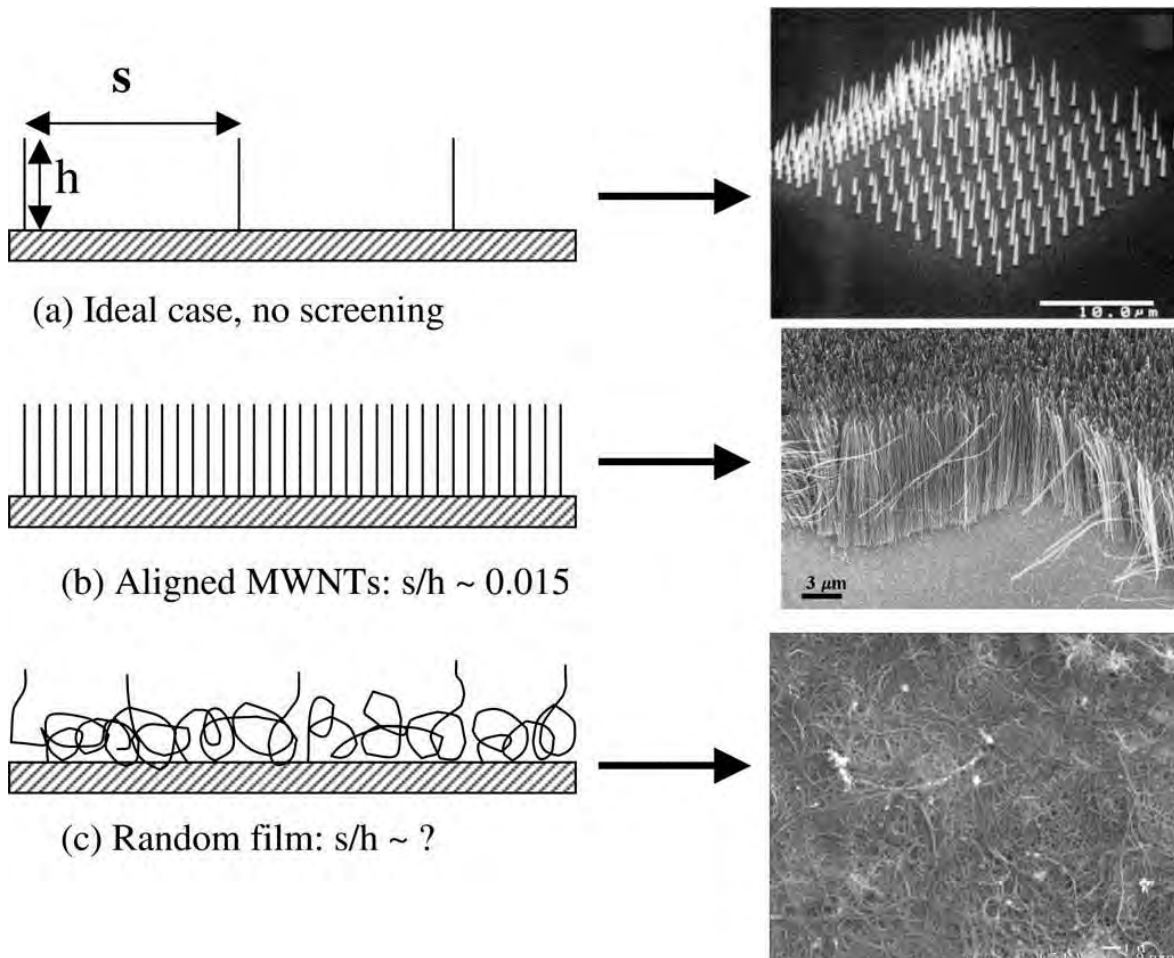


Figura 3.6. Esquemas que ilustran las diferentes geometrías macroscópicas de CNT para ser usadas como cátodos de emisión campo y las imágenes de las estructuras reales de los CNT fabricados. En el caso ideal (a), los nanotubos de carbono están alineados en la dirección del campo y bien espaciados ($S / H > 1$) de manera que hay menos detección eléctrica. (b) CNT alineados densamente empaquetados y (c) CNT con orientación aleatoria [17].

Bajo esta consideración se debe valorar el tener emisores individuales o emisores densamente empaquetados. En este sentido, Cheng y Zhou nos presentan un análisis de diferentes casos de arreglos de CNT para ser usados como cátodos emisores de campo [8]. La Figura 3.6 describe tres casos de arreglos que pueden ser usados como cátodos en donde se considera: a) caso ideal, en donde los CNT están separados a una distancia del doble de su longitud y se supone que no hay apantallamiento; b) arreglo de CNT densamente empaquetados considerando que hay apantallamiento; y c) arreglo aleatorio de CNT en donde solo algunos de ellos están expuestos. De estos ejemplos, se pensaría que los mejores emisores son los CNT alineados. Sin embargo los CNT con arreglo aleatorio (Figura 3.6c) resultaron ser mejores emisores que los alineados (Figura 3.6b), esto debido al efecto de apantallamiento entre los CNT [18-20]. Este efecto puede ser reducido si se considera separarlos a la distancia

ideal (Figura 3.6a), que es el doble de su longitud, sin embargo, la reducción en la densidad de CNT es un problema debido a que hay un desgaste mayor de cada emisor individual que cuando se tiene un arreglo de CNT densamente empaquetados [8]. En este caso, lo ideal es combinar estos dos aspectos importantes, es decir, tener emisores con estructura jerárquica, arreglos de emisores con geometría definida y compuestos por CNT alineados empaquetados para reducir así su desgaste. Una de las formas de tener emisores de este tipo es la producción de micro arreglos, que se revisará posteriormente.

3.2.3.5. Geometría

La Figura 3.7 muestra cuatro formas de las puntas de emisión de campo de uso común, las cuales han sido evaluadas por Utsumi [28], indicando que el mejor campo puede ser obtenido de la estructura cilíndrica muy larga con la punta redondeada, seguido de las pirámides afiladas, hemi-esferoidal y cuadradas. Para estos casos, el factor de mejora puede ser numéricamente obtenido a partir de h/r , donde h es la altura del emisor y r es el radio de la curvatura de la punta [10]. Los CNT tienen la geometría mostrada en Figura 3.7a.

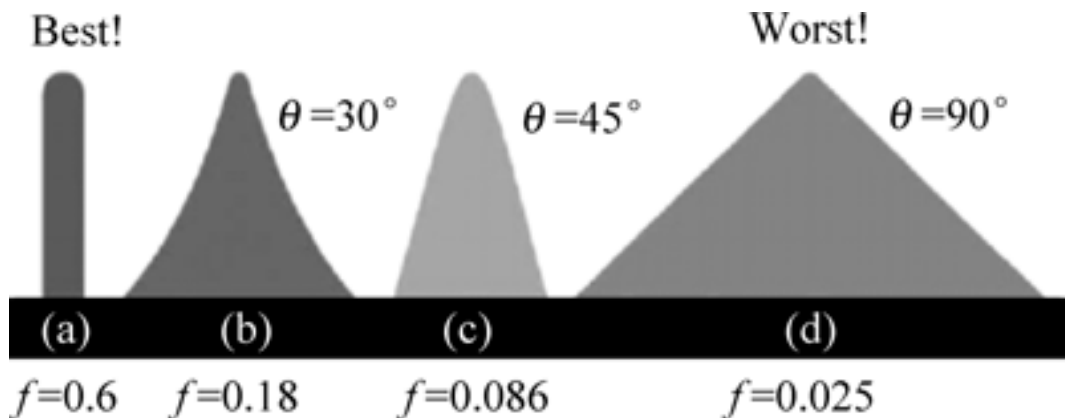


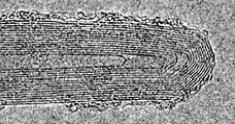
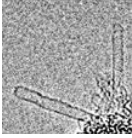
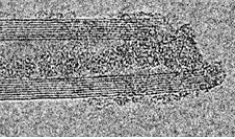
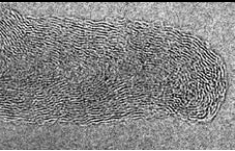
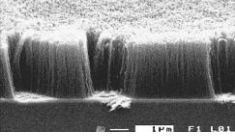
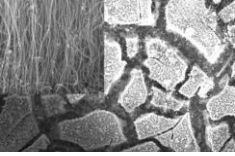
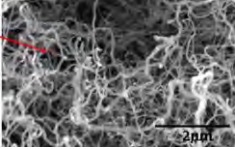
Figura 3.7. Varias formas de emisores de campo (a) barra redonda, (b) pirámide afilada, (c) hemi-esfera y (d) pirámide [28].

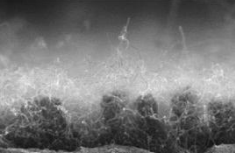
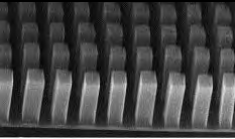
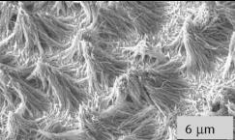
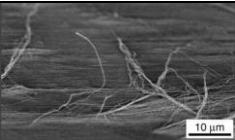
3.2.4. Comparación de emisores basados en CNT

En la Tabla 3.1 se presenta una lista de diferentes configuraciones usadas como emisores. Se presentan emisores individuales hechos por MWCNT y SWCNT con diferentes condiciones en la punta. También se listan diferentes tipos de películas y micro-arreglos con el objetivo de evaluar y comparar los parámetros fundamentales que determinan las propiedades de emisión. Se han incluido los CNT dopados con nitrógeno debido a que el dopaje en MWCNT mejora las

propiedades semiconductoras. También se destaca la morfología en microarreglos obtenidas por diferentes métodos.

Tabla 3.1. Comparación de diferentes emisores basados en CNT, los parámetros de comparación son el voltaje de encendido, voltaje de umbral y factor de mejora del campo, factor β . Se comparan emisores individuales con películas y bosques de CNT.

Emisor	Imagen SEM	Voltaje de encendido (V/ μ m)	Voltaje de umbral (V/ μ m)	Factor beta
MWNT individual [19]		2.6	4.6	3400
SWNT individual [19]		2.7	5.2	1600
MWNT individual abierto de la punta [19]		4.5	30	1100
MWNT con carbono amorfo en la punta [19]		5.6	14	830
Bosque MWCNT [29]		1.08	1.9	-
MWCNT dopados con N [30]		1.32	-	-
CNT aleatorios [31]		0.6	-	11,300

Pirámides de Si + CNT [32]		0.56	-	25,000
Microarreglos periódicos [33]		2.7	6.1	-
Conos [34]		< 2	2.60	-
Hojas de SWCNT [35]			0.25-0.80	3900

3.3. Producción de micro arreglos

Un requisito importante para usar los CNT como emisores en dispositivos electrónicos es la creación de micro-patrones en el sustrato que se usa en el depósito [20]. Los micro-patrones pueden estar normalmente alineados o aleatoriamente orientados [36]; a continuación se hace una breve revisión de los diferentes métodos para crear ambos tipos de patrones.

3.3.1. Micro-patrones por litografía

Este método es uno de los más populares debido a que hay control sobre los sitios y geometrías específicos donde se quiere depositar el catalizador y subsecuentemente a los CNT. Fan y colaboradores [33] informaron de la primera síntesis de torres cuadradas hechas de MWCNT en un micro-arreglo regular y ordenado de manera vertical sobre el sustrato de silicio poroso y sintetizado por medio de la pirólisis de etileno cuyo catalizador de Fe ha sido modelado por litografía (Figura 3.8). Estos CNT bien ordenados demostraron ser útiles como emisores de campo de electrones debido principalmente a que son micro estructuras jerárquicas que están compuestas por manojos de CNT per separados a cierta distancia. El hecho de la separación entre cada microestructura contribuye a crear emisores individuales conformados por paquetes de CNT, lo que evita el desgaste durante la emisión de campo.

3.3.2. Micro patrones por grabado químico en el sustrato

Este método consiste fundamentalmente en crear un patrón en el sustrato por medio de tratamiento químico. Muñoz-Sandoval y colaboradores [37] reportaron por primera vez, la formación de cuatro tipos de micro arreglos formados por CN_x alineados: cactus, flores, volcán, y tarta. El origen de la formación de estas morfologías se centra en la preparación previa del sustrato de silicio poroso. Utilizaron el grabado electroquímico en sustratos de Si para controlar la formación y la morfología de las estructuras mediante el cambio de las densidades de corriente durante el grabado. La Figura 3.9 presenta el proceso de formación de cada tipo de morfología, la cual está determinada por la forma de la marca grabada en el sustrato: a) cactus, b) flor, c) volcán y d) tarta.

Jiang y colaboradores [32] generaron estructuras con forma de pirámide en silicio nanoporoso (Si-NPA, de sus siglas en inglés, silicon nonporous pillar array) en donde depositaron nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT en diferentes tipos de crecimiento para formar estructuras similares a las mostradas en los esquemas de la Figura 3.10. La estructura inicial del micro-arreglo producido en el sustrato de silicio se exhibe en la Figura 3.11a, donde se nota la uniformidad en las dimensiones de las pirámides. Los MWCNT fueron depositados con diferentes tiempos de fabricación, cuyas imágenes SEM se presentan en Figura 3.11c-d: b) 5 min, c) 15 min y d) 25 min. En el grupo de Zeng [38] también produjeron micro pirámides en sustrato de silicio con CNT separadas uniformemente a una distancia constante y de forma periódica con el fin de evitar el efecto de apantallamiento (ver Figura 3.12a). La pirámides fueron generadas en el sustrato de silicio mediante grabado químico con KOH (hidróxido de potasio) y utilizando una máscara para la transferencia del patrón en el sustrato. Además, controlaron el crecimiento de los CNT durante la pirólisis de ferroceno a 850 °C sobre las pirámides (ver Figura 3.12b).

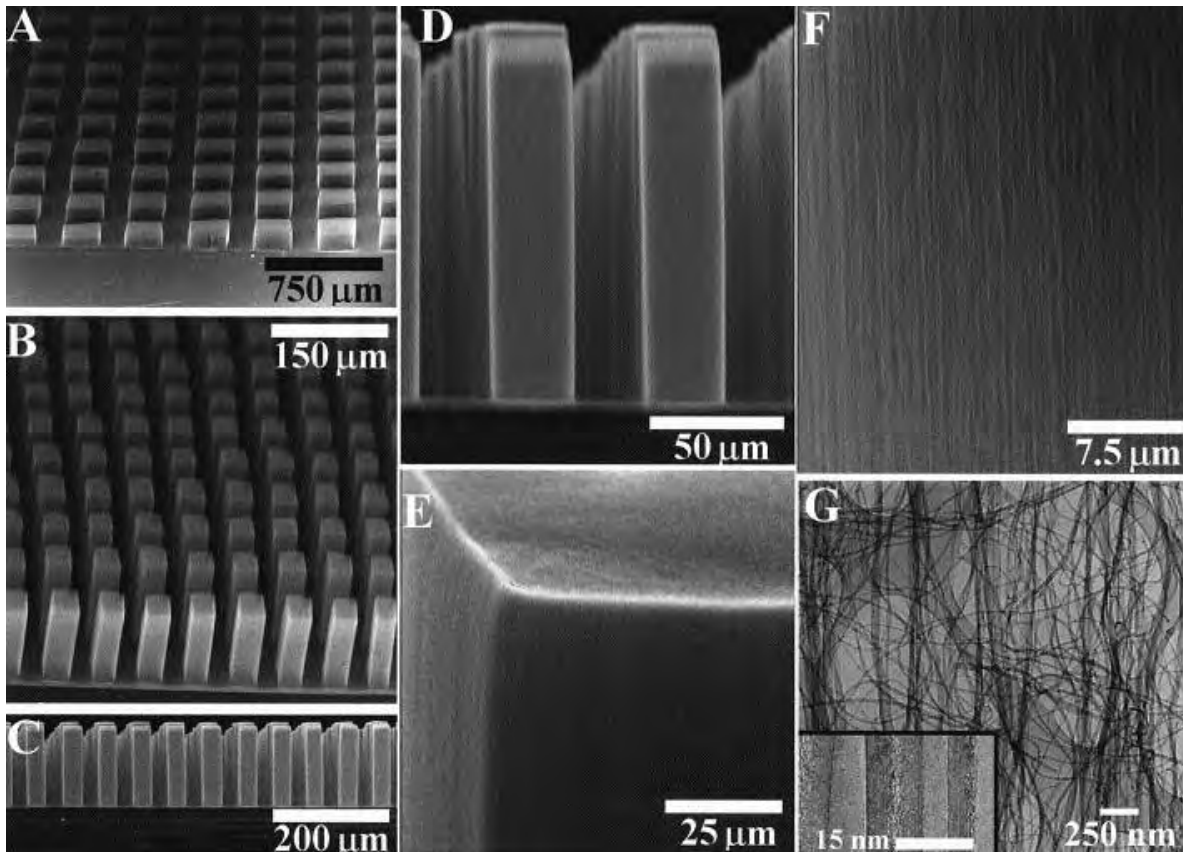


Figura 3.8. Imágenes SEM de los nanotubos auto-orientados sintetizados sobre soportes porosos de silicio. (a) Bloques de nanotubos cortos, (b) torres de nanotubos, (c) Vista lateral de los CNT en las torres en (b), (d) vista inclinada de las torres, (e) bordes y esquinas afiladas en la parte superior de una torre de CNT, (f) los CNT contenidos en los bloques, los cuales están bien alineados con la dirección perpendicular a la superficie del sustrato, (g) Imagen HRTEM de los CNT contenidos en los bloques de nanotubos [33].

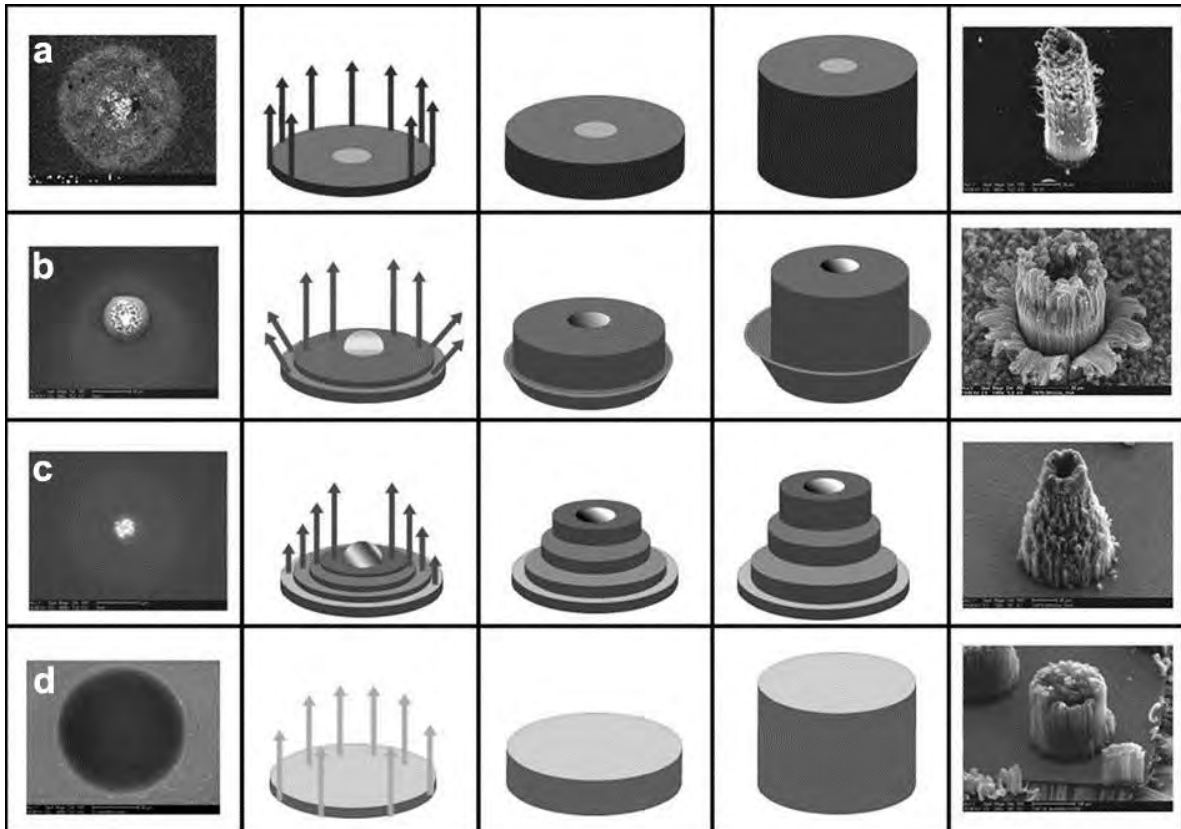


Figura 3.9. Resumen del proceso de crecimiento de las diferentes morfologías de CN_x alineados crecidas sobre sustrato de silicio con marcas por grabado electroquímico: (a) cactus, (b) flor, (c) volcán y (d) tarta. Las columnas de la izquierda son imágenes SEM del patrón de la marca resultante en el sustrato después del grabado electroquímico, las columnas centrales son modelos de crecimiento de los CN_x en cada patrón, y la columna de la derecha son imágenes SEM de cada morfología resultante [37].

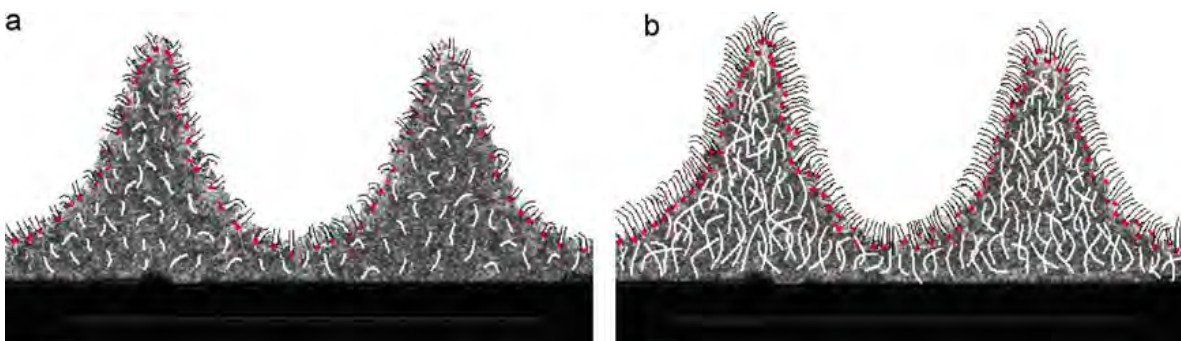


Figura 3.10. Representación Esquemática con diferentes densidades de MWCNTs variando el tiempo de su depósito sobre las pirámides: (a) período de tiempo corto y (b) tiempo largo [32].

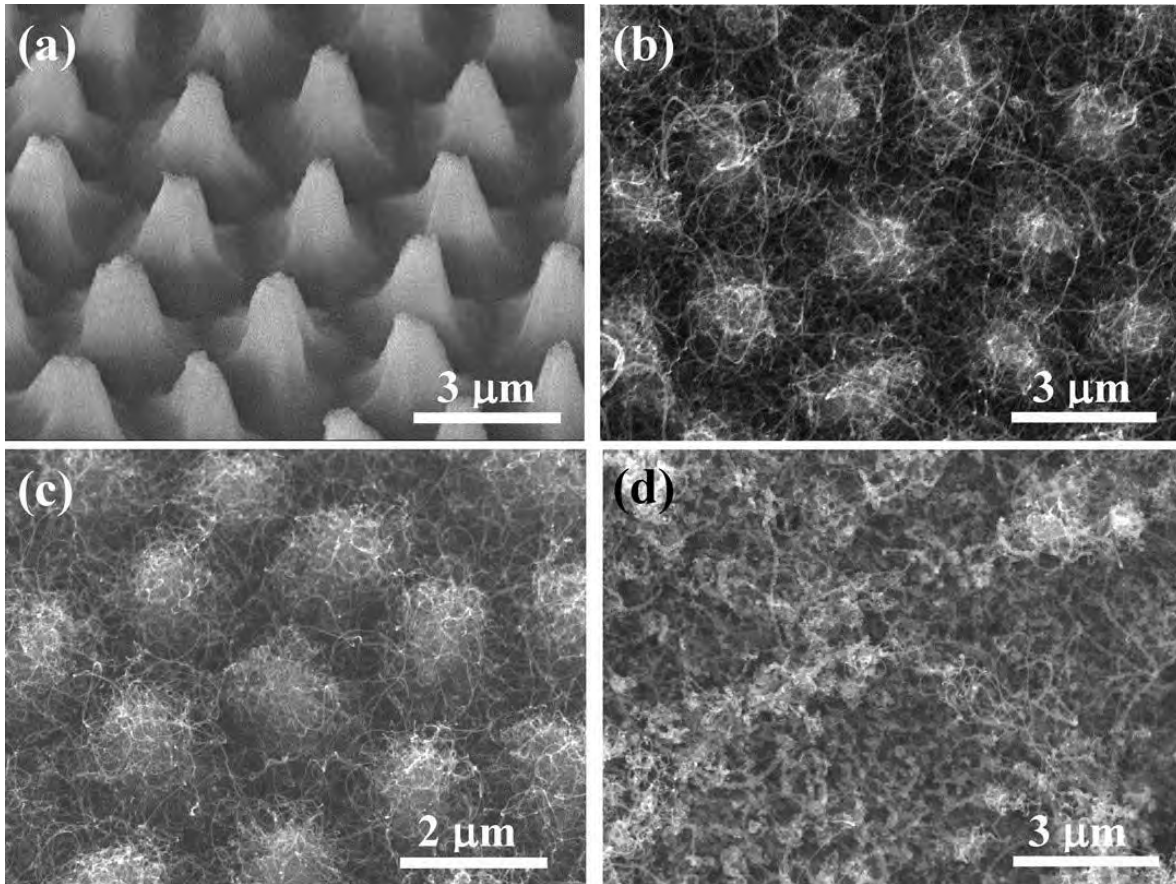


Figura 3.11. Imágenes de FE-SEM donde se muestran las morfologías superficiales de los micro arreglos en Si-NPA y MWCNTs / Si-NPA. **(a)** arreglo de Si-NPA vista con una inclinación de 45° , y las imágenes vista en la parte superficial de MWCNTs / Si-NPA sintetizados para diferentes lapsos de tiempo **(b)** de 5 minutos, **(c)** 15 min, y **(d)** 25 min [32].

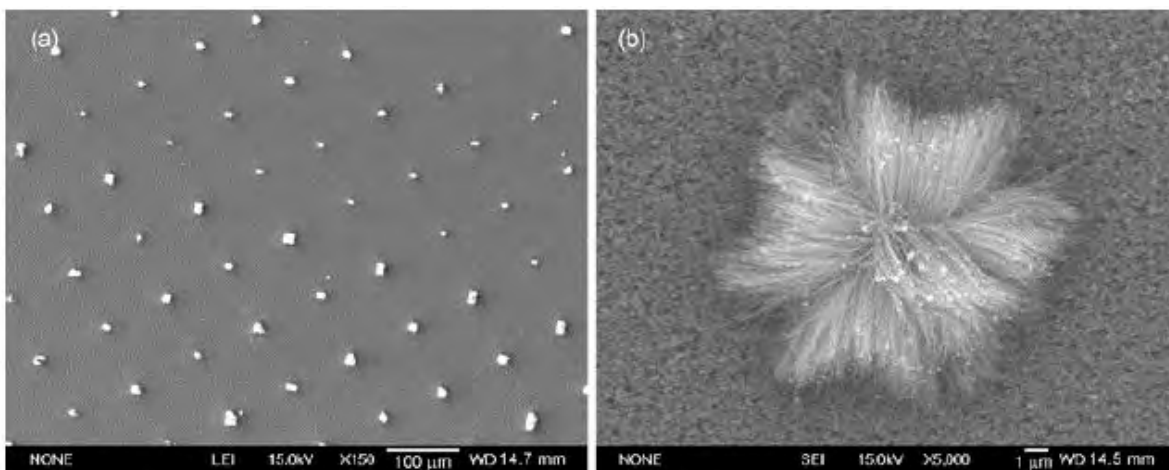


Figura 3.12. Imágenes SEM de los CNT crecidos en la superficie tridimensional conformada por pirámides separadas uniformemente. **(a)** Vista general del patrón de las pirámides después del crecimiento de los CNT y **(b)** imagen con mayor magnificación de una de las estructuras individuales pirámide/CNT [38].

La formación controlada de CNT aislados sobre pirámides fue propuesta por el grupo de trabajo de Edgeworth [39]. Primero prepararon el patrón sobre el sustrato mediante fotolitografía y técnicas de grabado químico. Enseguida depositaron las nanopartículas del catalizador (Co) sobre las pirámides. La síntesis de los CNT se realizó posteriormente mediante la pirolisis de etanol a 850 °C, durante 5 min de depósito, de los CNT individuales y aislados en la punta de las pirámides. Dos de las estructuras resultantes se muestran en la Figura 3.13, solo que en (a) el CNT aparece doblado con forma de bucle debido a la interacción por las fuerzas de Van Der Waals y en (b) el CNT en la punta exhibe el CNT perfectamente alineado y perpendicular a la superficie del sustrato.

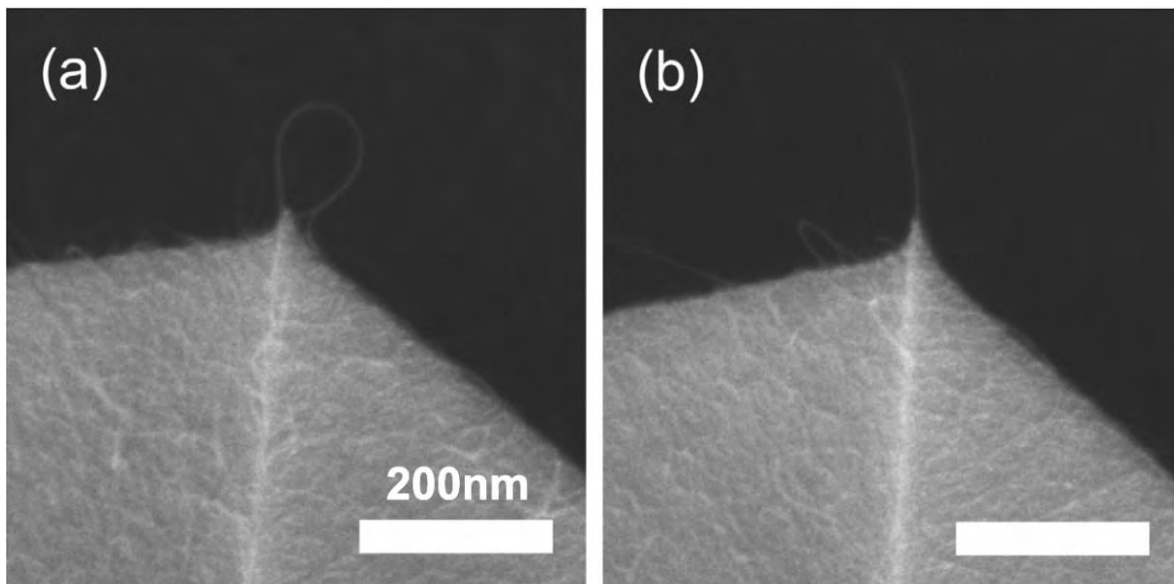


Figura 3.13. Imágenes FE-SEM que muestran los dos tipos de estructura que se forman cuando los CNT sobresalen del vértice de la punta: **(a)** en bucle y **(b)** en línea recta [39].

3.3.3. Formación de patrones en sustratos por capilaridad.

Otra manera de formar patrones es mojando los CNT alineados crecidos sobre sustrato en agua o en otras sustancias como acetona o tolueno dimetilformamida, tetrahidrofurano, y metanol, que al secarse se contraen y forman grietas en bosque de los CNT. La contracción y las grietas son causadas por fuerzas capilares durante la evaporación y por interacciones fuertes de van der Waals entre los nanotubos condensados por el líquido [40-42] que resultan en la formación de patrones estables, visualmente llamativas. La escala de longitud, orientación, y la forma de las estructuras celulares pueden ser controlados mediante la variación de la altura de nanotubos, por la velocidad de evaporación del líquido y por el patrón en los nanotubos [43]. Cuando no hay un patrón definido

en los CNT los ensambles por capilaridad pueden tomar formas aleatorias, como los producidos por el grupo de Chakrapani [43], mostrado en la Figura 3.14.

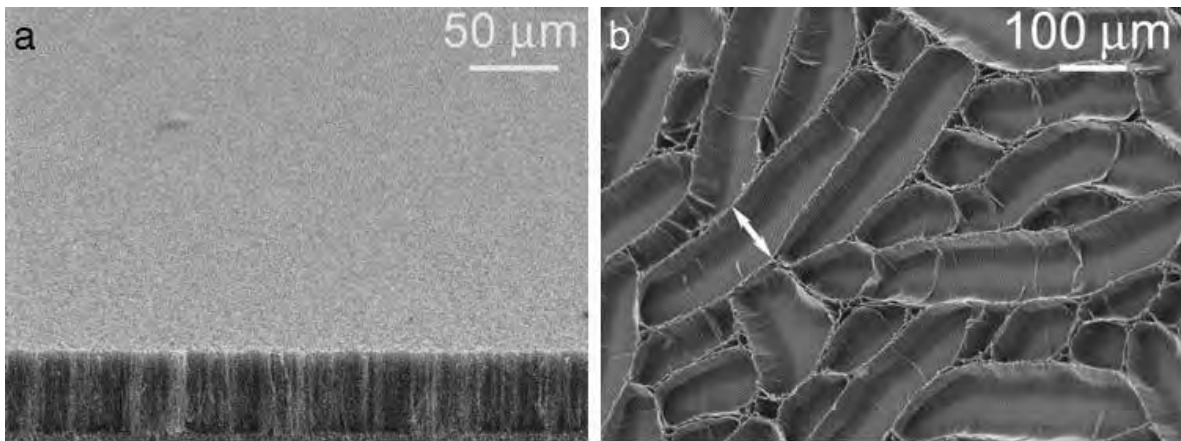


Figura 3.14. La formación de patrones por la evaporación de líquidos a partir de películas de nanotubos de carbono alineados verticalmente. (a) MWNT crecidos verticalmente sobre un sustrato. (b) vista lateral de las estructuras celulares formadas por la evaporación de agua en MWNT alineados verticalmente [43].

En la Figura 3.15 se exhibe imágenes de FESEM del ensamble de CNT que fueron mojados en agua por Pandey y colaboradores [34]. Como puede verse, el ensamble tiene arreglos aleatorios con forma cónica (Figura 3.15a), compuestos por CNTs libres de nanopartículas catalíticas y con las puntas abiertas (Figura 3.15b). Gracias a estas características los autores evaluaron la potencialidad de los arreglos como emisores de campo, obteniendo mejores propiedades de emisión, mejor estabilidad e incremento en el factor β debido a que la forma cónica y su separación reducen los efectos de apantallamiento entre los CNT [34].

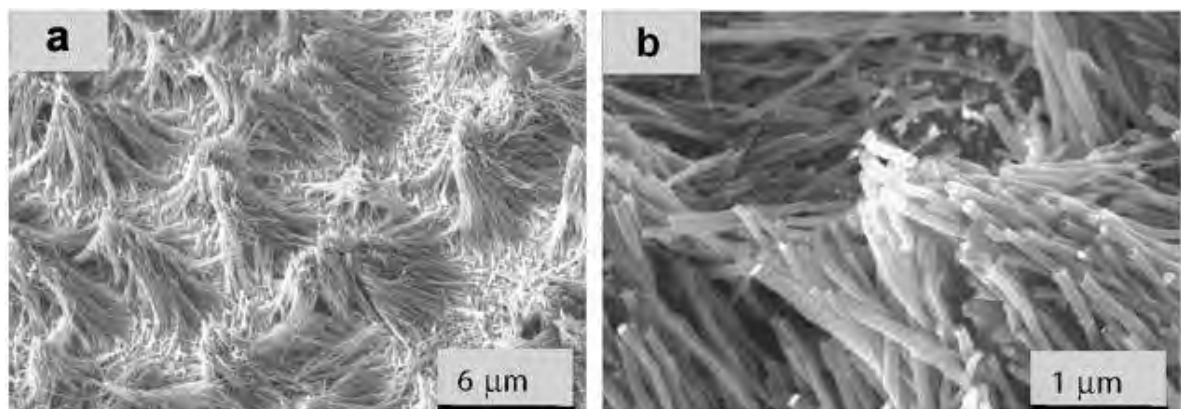


Figura 3.15. Imágenes FESEM de (a) Arreglos cónicos de CNT ensamblados por capilaridad y (b) mayor magnificación de los conos en donde se aprecia la aglomeración de los CNT y sus puntas abiertas [34].

El grupo de De Volder [44] presentó una metodología para la construcción de arreglos robustos ensamblados tridimensionalmente (3D) con patrones litográficamente definidos por patrones de filamentos alineados verticalmente por capilaridad autodirigida que se inicia por la condensación de líquido. La Figura 3.16 presenta un esquema de la metodología usada para formar los filamentos por capilaridad. En primer lugar, se deposita una película de catalizador de hierro con patrón definido mediante litografía óptica sobre un sustrato de silicio. En segundo lugar, se depositan los CNT por CVD para crecer una microestructuras hecha de nanotubos de carbono alineados verticalmente (bosque de CNT). En el paso 3, un disolvente, como acetona o un polímero se condensa sobre el sustrato. Después de que el sustrato ha sido expuesto al vapor de acetona, el sustrato se retira del contenedor y el líquido se evapora en condiciones ambientales. Durante la infiltración y la evaporación del líquido, en el paso 4, los nanotubos de carbono de cada estructura se densifican por las fuerzas resultantes de la acción capilar. La Figura 3.17 exhibe un ejemplo de las estructuras resultantes al usar este método descrito, basado en capilaridad. Figura 3.17a presenta la estructura individual formada por la fuerza capilar en los CNT crecidos por CVD en un patrón definido de catalizador. Y la Figura 3.17 muestra la vista de un micro-arreglo tridimensional de periódico y organizado en bloques formado con estructuras individuales como las presentadas en Figura 3.17a.

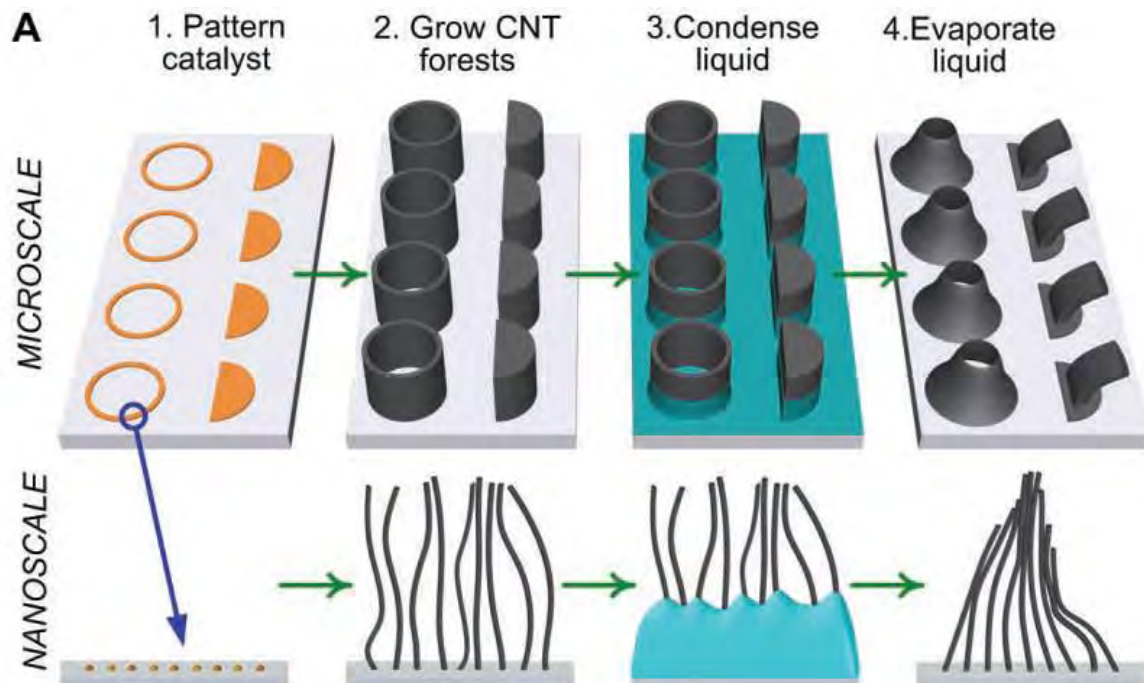


Figura 3.16. Mecanismo de formación capilar de microestructuras con bosques de CNT. Se muestra una ilustración paso a paso de crecimiento de la secuencia de formación capilar en los bosques CNT [44].

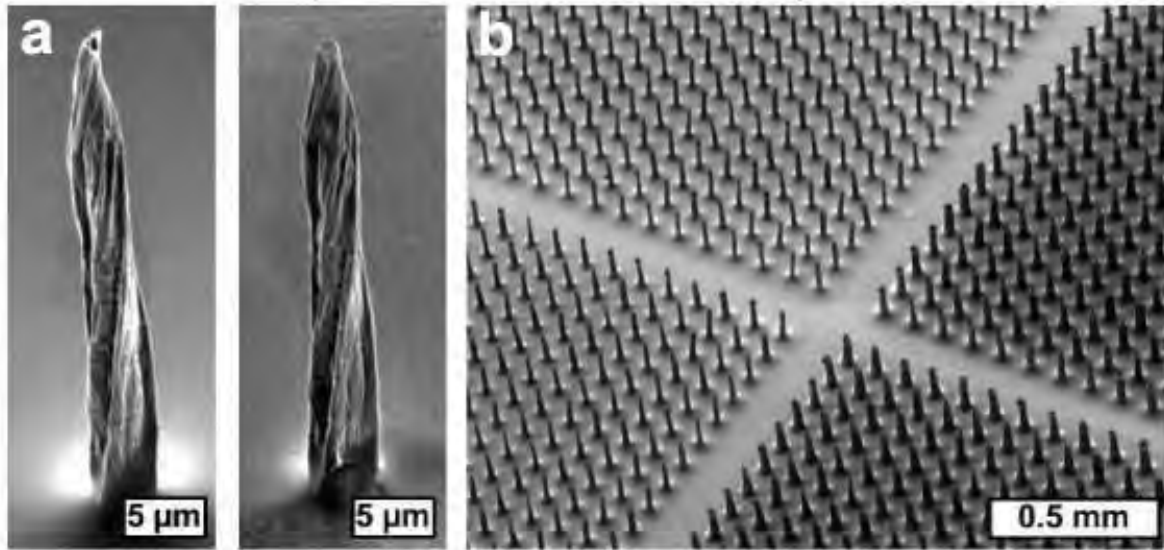


Figura 3.17. (a) Estructura helicoidal formada por capilaridad. (b) Micro arreglo periódico compuesto por estructuras helicoidales individuales [44].

3.3.4. Formación de patrones con irradiación

Un método opcional para dar forma a una determinada estructura presente en un patrón es la irradiación y bombardeo con iones y electrones. En este sentido, Hazra, Koratkar y Misra [45] generaron arreglos de estructuras de nanotubos de carbono de pared múltiple con estructura cónica mediante la bombardeo con iones de nitrógeno e hidrógeno de baja energía en la descarga de microondas sobre los pilares previamente sintetizados (ver Figura 3.18a). Este proceso genera cambios estructurales extraordinarios a los pilares y en los CNTs. En los pilares da lugar a emisores de CNT en forma cónica y en los CNT les genera defectos que consisten en la formación de cavidades en sus paredes (Figura 3.18b).

Estos cambios, la forma cónica y los huecos en las paredes de los CNT exhiben características de emisión de campo excepcionales, debido a la geometría cónica (ver Figura 3.6) y las cavidades en los CNT generan enlaces sueltos en la estructura. Se sabe que los enlaces sueltos contienen electrones listos para la conducción, cuyo efecto es también observado cuando se tienen CNT abiertos.

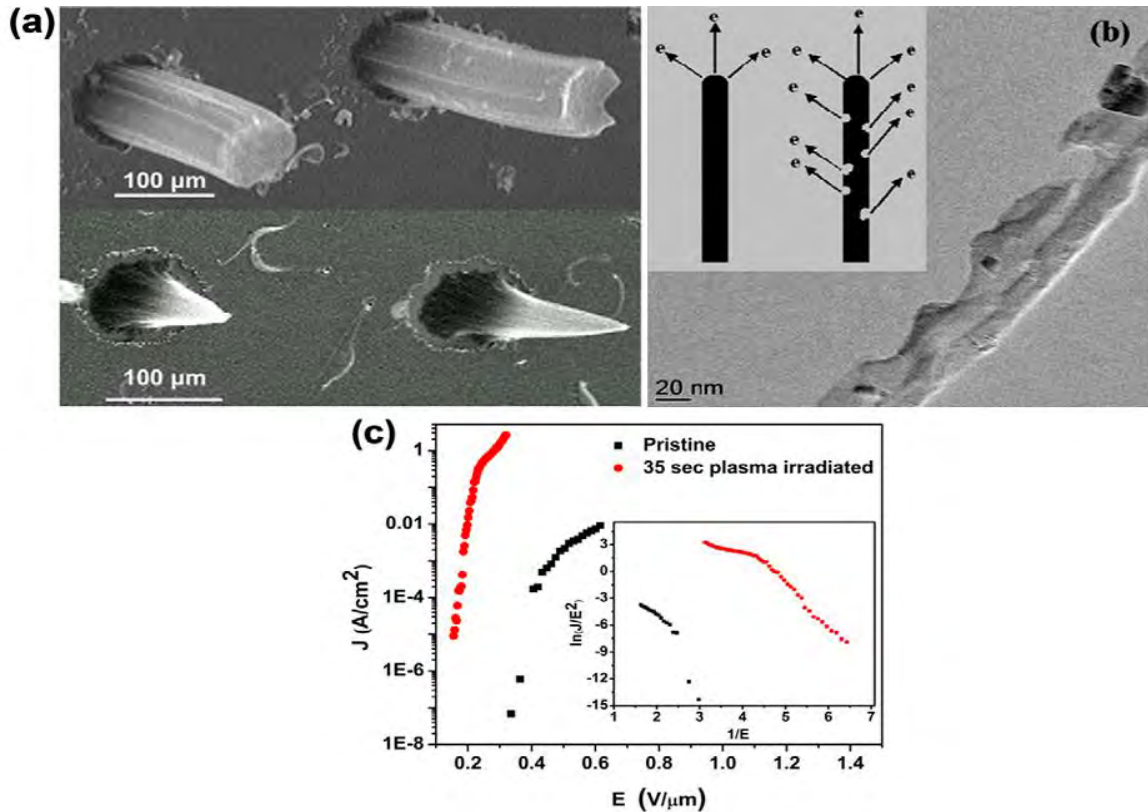


Figura 3.18. (a) matrices de MWCNT verticalmente alineadas estampadas en sustrato de Si/SiO₂. La imagen SEM superior muestra la estructura de las matrices antes de la irradiación de plasma. La imagen SEM inferior muestra los arreglos cónicos después de 35 s de irradiación con plasma de microondas a 600 °C. (b) Imagen HRTEM de los CNT contenidos en el micro-arreglo cónico después de la irradiación. (c) Respuesta de emisión de campo de los arreglos de CNT sin irradiación (prístina) y de CNT irradiados (35 sec). El recuadro muestra la curva Fowler-Nordheim para cada muestra [45].

3.4. Metodología

3.4.1. Depósito químico de vapor

El esquema que se muestra en la Figura 3.19 representa el arreglo experimental utilizado para desarrollar la deposición química de vapor, CVD [46]. Este arreglo experimental, que normalmente es empleado para CVD, ha sido utilizado ampliamente para producir nanoestructuras de carbono puras y dopadas. Por mencionar algunos ejemplos de esta producción se tiene la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) [47-48] y de pared múltiple (MWCNT) [49-50], nanoliones grafiticos de carbono (GNR) [51-52] y otras microestructuras compuestas de carbono [37].

En el arreglo experimental de la Figura 3.19, (I) corresponde al contenedor de la solución de precursor líquido que va conectado al generador de pulsos. En este contenedor se produce el vapor químico el cual es arrastrado con un gas inerte (puede ser Ar o mezcla ArH₂). La solución vaporizada contiene la fuente de carbono, el dopante (si es que se desea producir nanoestructuras de carbono dopadas) y el catalizador. (II) son las entradas del flujo de gas inerte, ambas se abren simultáneamente para purgar y se intercambian durante la síntesis; el tubo que va conectado al contenedor de la solución solo se mantiene abierto durante el tiempo de síntesis, mientras que el tubo conectado en la parte superior se mantiene cerrado y se abre durante el calentamiento y el enfriamiento. Los controladores de temperatura y el tiempo durante la síntesis se ubican en el horno (III) y se eligen en la programación del horno de acuerdo a los parámetros del experimento. Las válvulas (IV) se intercambian durante la síntesis, la válvula del tubo solo se abre durante la síntesis, mientras que la del tubo se mantiene abierta para la purga durante el calentamiento y el enfriamiento. La trampa (V) usualmente se utiliza para atrapar los hidrocarburos residuales y evitar que sean emitidos al medio ambiente. Este contenedor usualmente se rellena con acetona a un nivel medio para la síntesis de nanoestructuras de carbono, sin embargo no hay datos reportados del nivel que se maneja en su producción. En este experimento, para producir nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN_x) la pirólisis se realizó vaporizando carbono, nitrógeno y hierro de la solución hecha de bencilamina (C₇H₉N) con 2,5% por ciento en peso de ferroceno (C₁₀H₁₀Fe) durante 20 min a 850 ° C en un horno Mini Mite Thermoline y utilizando un flujo de argón de 2,5 l / min.

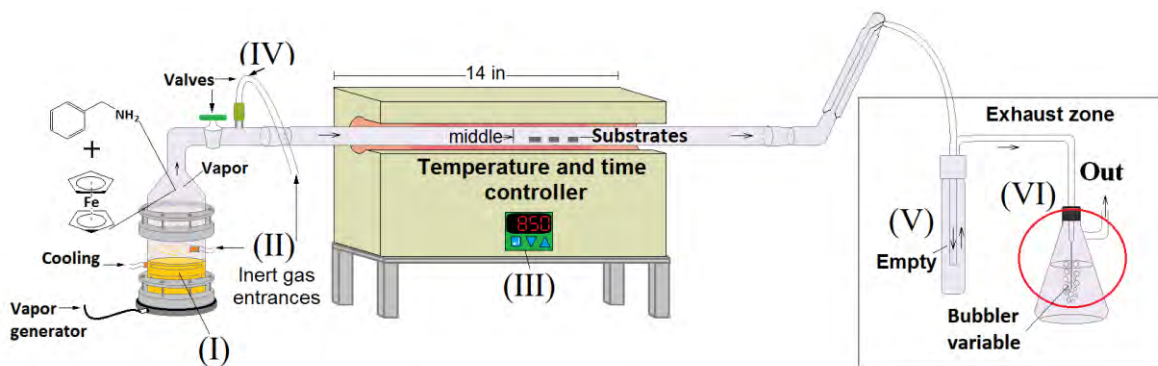


Figura 3.19. Imagen pictórica que representa el arreglo experimental usado en el método depósito químico de vapor (CVD) utilizado para sintetizar nanoestructuras de carbono. (I) contenedor donde se colocan los precursores de carbono, dopante y catalizador. (II) entradas del gas, la inferior solo se abre durante la síntesis y la superior se abre durante el calentamiento y el enfriamiento. (III) Controlador de tiempo y temperatura. (IV) válvulas de entrada del vapor y de la entrada del gas. La zona marcada con un rectángulo (lado derecho de la imagen) corresponde a la zona de liberación de los hidrocarburos residuales. En esta zona se encuentran

dos recipientes que sirven para burbujear y atrapar los residuos. La primera trampa (V) generalmente se rellena con acetona para producir nanoestructuras de carbono, en este experimento se mantuvo vacía. La segunda trampa (VI), se adicionó en este experimento y se relleno con 1 L de alcohol etílico, el burbujeador de 0.9 mm de diámetro con 2 cm de longitud se mantuvo tocando la superficie para burbujear el gas.

3.4.2. Modificación en CVD

La modificación realizada en este experimento se enfocó en modificar la zona de la salida residual del CVD (Exhaust zone, ver Figura 3.19). En este experimento se adicionó un matraz Erlenmeyer de 1 L (VI) conectado con la trampa que usualmente se rellena con acetona (V). La trampa (V) se mantuvo sin líquido y el matraz se relleno con alcohol etílico para atrapar los hidrocarburos residuales. La terminación tubular que burbujea el gas en la trampa (V) tiene un diámetro interior de 13 mm, mientras que la terminación tubular de la salida del gas en el matraz (VI) tiene un diámetro interior de 0.9 mm. Esta terminación se construyó con una pipeta o tubo capilar con longitud de 2 cm. Esta terminación no se introdujo en el líquido; se mantuvo tocando la superficie del líquido (ver Figura 3.20).

3.4.3. Presión en el sistema

La presión del arreglo experimental se midió con un transductor de MKS Baratron (con una precisión del 5%) acoplado a un manómetro MKS 2000 de doble de capacitancia. El transductor se conectó directamente en la entrada superior del gas inerte (ver IV en Figura 3.19). La Figura 3.21a muestra el arreglo seguido para la medición de la presión; se utilizó el mismo arreglo usado para el CVD pero sin pirólisis de material para evitar alguna posible contaminación en el transductor. La Figura 3.21b muestra el transductor conectado en la entrada superior del gas (ver IV en Figura 3.19). El valor de la presión obtenida en esta configuración fue 19.6 mbar. Este valor fue tomado con respecto de la presión atmosférica y la lectura fue tomada en el manómetro.

3.4.4. Colocación de las muestras

Con el fin de estudiar los CN_x resultantes se colocaron tres piezas de 1 cm^2 de sustratos de óxido de silicio Si/SiO₂ (Sigma-Aldrich 0,5 mm) en el interior de tubo de cuarzo (ver Figura 3.22a). Este tipo de sustrato de óxido de silicio tiene un lado pulido con una capa delgada de óxido de silicio. Las piezas de sustrato fueron colocadas con el lado pulido expuesto hacia arriba y fueron numerados como 1, 2 y 3. La Figura 3.22b presenta el perfil de temperatura del horno utilizando para 850° C, que es la temperatura empleada en la síntesis de los CN_x .

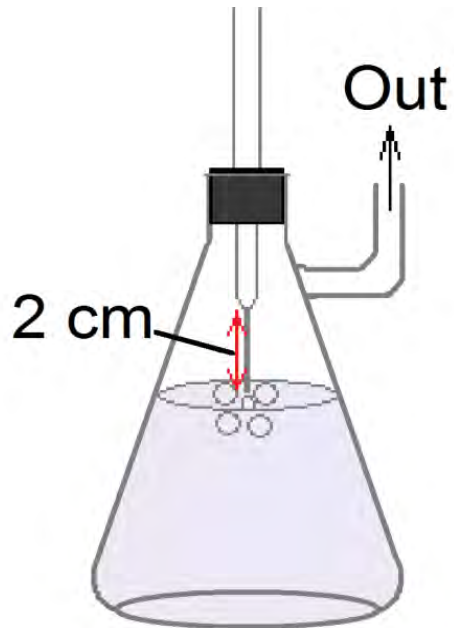


Figura 3.20. Esquema de la segunda trampa compuesta con un matraz y una pipeta que tiene un diámetro final de 0.19 mm y longitud de 2 cm. Este burbujeador se mantiene fijo sobre la superficie durante en CVD.

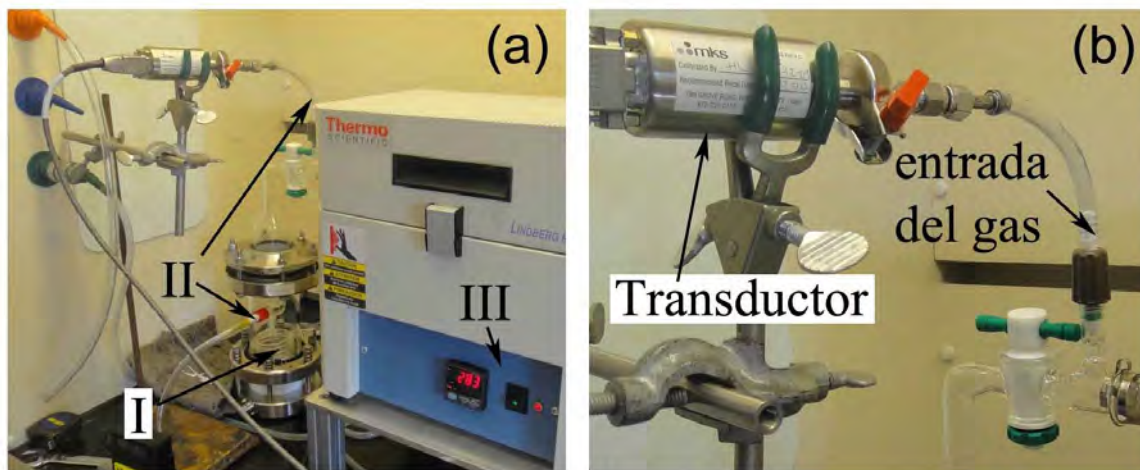


Figura 3.21. (a) Arreglo experimental utilizado para la medición de la presión. (b) Transductor MKS que fue conectado a la entrada superior del gas.

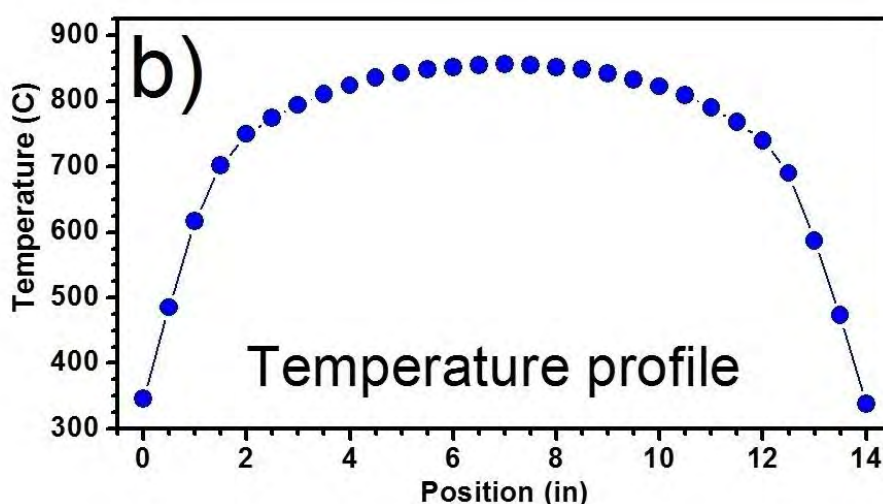
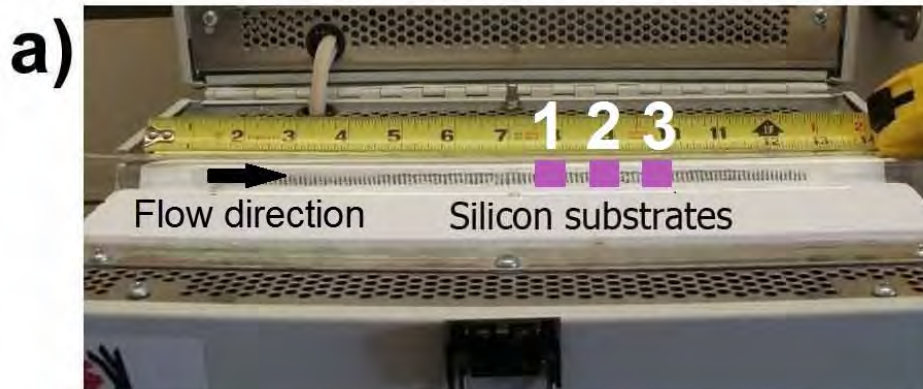


Figura 3.22. (a) Parte interior del Horno Minimate usado para la pirolisis en el método de deposición química de vapor. Se muestran la dimensión del horno, la dirección del flujo, el orden y la posición en que los sustratos fueron colocados. La colocación de los sustratos se realizó en la segunda mitad del horno; (b) perfil de temperatura del horno usado en la síntesis.

3.4.5. Caracterización de las muestras

Para la caracterización morfológica se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM-por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy) con un microscopio de emisión de campo Leo 1530 y un SEM Philips XL-30. Primero se estudió la morfología general de los sustratos en pines porta muestras con inclinación de 45°. Enseguida se cortaron las piezas del sustrato para estudiar por separado las diferentes morfologías. La espectroscopía Raman se realizó en un Renishaw en vía micro Raman, utilizando una longitud de onda de excitación láser 514nm. La muestra se preparó raspando del sustrato un poco de la muestra que contiene los pinos. El análisis termo gravimétrico se realizó en aire con una velocidad de 10 °C/min, y la muestra se raspo del sustrato que contenía los pinos.

Las mediciones de emisión de campo (FE-Field Emission) fueron tomadas en una cámara de emisión de campo con un sistema de alto vacío de alrededor de 10-8 torr. Para ello se cortaron pequeñas piezas de sustrato con las diferentes morfologías estudiadas.

3.5. Resultados y discusión

3.5.1. Muestras en los sustratos

La Figura 3.23 presenta las muestras de CN_x (1, 2 y 3) crecidos en la parte inferior de los sustratos. La muestra 1 fue colocada cerca de la parte media del horno y así sucesivamente. En esta imagen se indica con una flecha la dirección del flujo que contiene el gas, y el vapor químico que contiene el carbono, el nitrógeno y el hierro. Nótese que en las tres muestras se observa una zona oscura formada cerca del borde del sustrato, la cual es la primera región que queda expuesta al material contenido en el vapor. Sin embargo, esta zona tiende a ser menor para el sustrato número 3, debido a que posiblemente la cantidad de material que llega en esta posición es menor por la interacción que tuvo con los sustratos 1 y 2. Estas muestras fueron caracterizadas por SEM en ambos lados; sin embargo, la caracterización se centró en la muestra de la parte inferior del sustrato 2 ya que en esta cara del sustrato se encontraron morfologías de CN_x con estructura tipo pino.

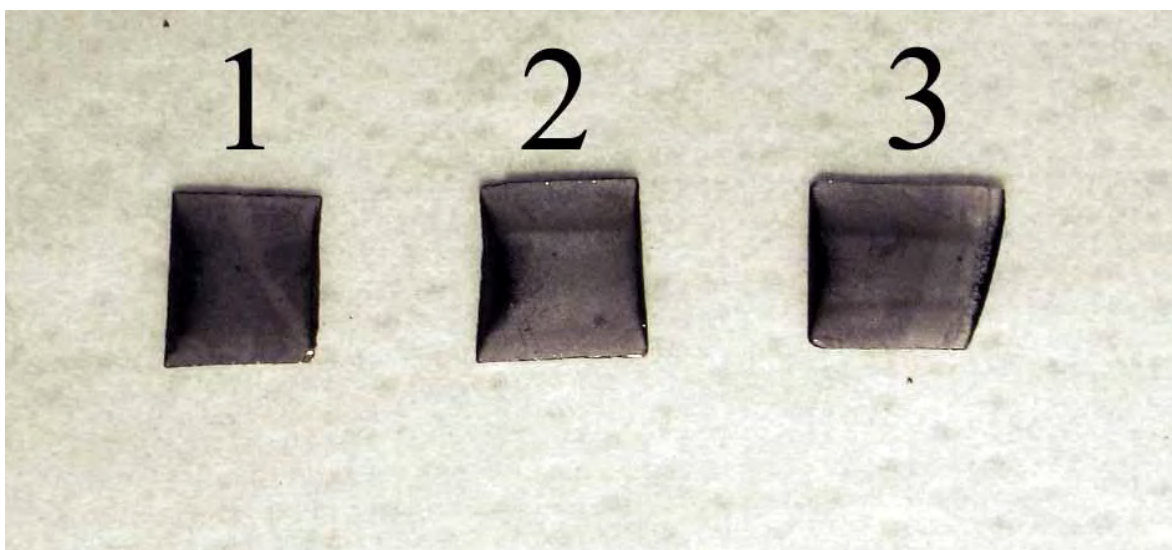


Figura 3.23. Vista de la parte inferior de los sustratos con las muestras sintetizadas 1, 2 y 3 que contienen CN_x ; se trató de cortar cuadros de sustrato de Si/SiO₂ de aproximadamente 1cm × 1cm.

3.5.2. SEM de la parte inferior

3.5.2.1. Muestra 1

La Figura 3.24 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) tomadas en la parte inferior del sustrato 1 indicando la zona de donde se tomaron las diferentes morfologías observadas. La exploración en las muestras fue realizada con un ángulo de inclinación de 45° , barriendo diferentes puntos del sustrato; en general las imágenes tomadas representan la morfología observada en la superficie de la muestra de los tapetes de CN_x . La Figura 3.24a es una fotografía de la parte inferior del sustrato 1, en donde se indica la dimensión de este sustrato, el cual fue de 1cm x 1 cm aproximadamente. La Figura 3.24b muestra un mapa indicando tres tipos de zonas que representan a las morfologías observadas. La zona 1 (Z1), indicada en color rojo, corresponde a la formación de CN_x crecidos cerca del borde del sustrato, expuesto directamente al flujo de argón y del material. La zona 2, iluminada en color verde, corresponde a los CN_x formados mayormente en la región más oscura que aparece en sustrato. La zona 3, coloreada en amarillo, corresponde a la morfología predominante el sustrato. En las Figura 3.24c-f se presentas micrografías de microscopía de barrido electrónico. Figura 3.24c muestra la magnificación de una sección del borde del sustrato 1 (indicado con un cuadro rojo en Figura 3.24a en la cual se observa la superficie de los CN_x).

En esta imagen puede apreciarse la formación de dos zonas, Z1 y Z2, el límite entre estas zonas se marca con una flecha blanca. La Figura 3.24d representa la morfología de la superficie de los CN_x crecidos en la Z1. En esta morfología se puede apreciar la aparición de bultos irregulares cubiertos con una capa craquelada; dicha capa puede deberse a la formación de carbono amorfo sobre la superficie de los CN_x . La Figura 3.24e es una imagen representativa de la muestra de CN_x que crecieron en la zona 2 del sustrato. En general puede notarse que la morfología son estructuras con forma de volcán, algunos con el hueco lleno o vacío. La formación de esta estructura también se atribuye al depósito de carbono amorfo en la superficie de los CN_x crecidos en esta zona. Finalmente, en la Figura 3.24f, se observa la morfología de la superficie de los CN_x , en la cual se distingue la presencia de huecos arreglados en forma aleatoria. En este sustrato, la morfología predominante corresponde a los CN_x con huecos dispuestos aleatoriamente en su superficie. Este tipo de formación aparece en la Z3 también, la cual viene iluminada en amarillo en la Figura 3.24b.

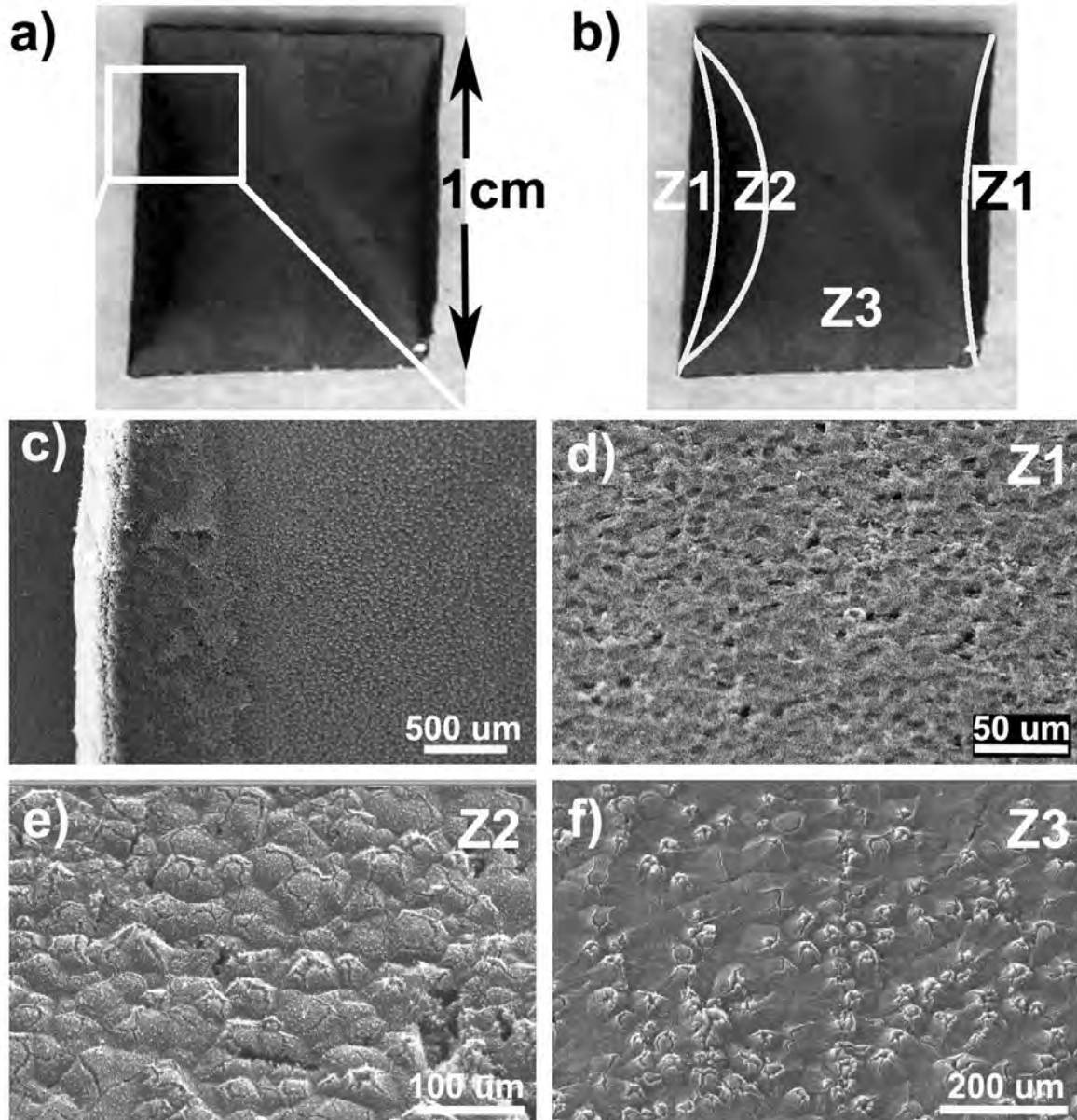


Figura 3.24. Descripción de la parte inferior de la muestra contenida en el sustrato 1. a) Fotografía de la parte inferior del sustrato en donde se indica la dimensión para esta muestra, así como un cuadro rojo que sirve para indicar una zona analizada en el borde, en donde se considera que el flujo que contiene el carbono, dopante y catalizador golpea directamente. b) Fotografía del mismo sustrato a) pero indicando tres tipos de zonas que representan las morfologías observadas. c) Imagen SEM del borde del sustrato marcado con un cuadro rojo en la fotografía presentada en a). d) Morfología de la parte superior de la zona 1 compuesta principalmente por protuberancias recubiertas y craqueladas en forma aleatoria. e) Morfología observada en la zona 2, en donde aparecieron estructuras del tipo volcán los cuales pueden estar llenos o vacíos y arreglados en forma aleatoria. f) Morfología de la zona 3, no se observó algún tipo de morfología, solo una superficie con orificios organizados aleatoriamente.

3.5.2.2. *Muestra 2*

La parte inferior del sustrato 2 presenta morfologías de CN_x con estructuras microscópicas tipo pino. Como en el caso del sustrato 1, las morfologías encontradas aparecen por zonas, las cuales están descritas en la Figura 3.25. La fotografía de la parte inferior del sustrato se presenta en la Figura 3.25a, la cual tiene una región más oscura, formada en el borde del sustrato, en donde se supone que el gas y el material que contiene el carbono, el nitrógeno y el hierro, supuestamente interaccionan antes que en el resto de la superficie. En la Figura 3.25b se detallan las zonas en donde aparecen las diferentes morfologías de CN_x . La zona 1 (Z1), coloreada en rojo, representa la morfología de la parte superior de los CN_x formados en los bordes del sustrato que quedan expuestos a la entrada y salida del flujo en la región confinada entre el sustrato y el tubo de cuarzo. En la zona 2 (Z2), iluminada en color verde, se encontró la morfología microscópica tipo pino. Consideramos que esta estructura se formó de esta manera como consecuencia de la interacción del flujo con los CN_x que se formaron primeramente en la Z1, lo cual produjo este tipo de crecimiento. La zona 3 (Z3), pintada en amarillo, corresponde a otras de las morfologías de CN_x que se formaron en el proceso de síntesis. El borde superior estuvo en contacto con el tubo de cuarzo largo que se usa como reactor para producir los nanotubos. La Figura 3.25c es una imagen de microscopia electrónica de barrido correspondiente a una sección del sustrato 2, la cual está marcada con un recuadro rojo en la Figura 3.25a y está tomada a mayor magnificación por lo que permite apreciar mejor la topografía. También es posible apreciar mejor las tres zonas (las cuales fueron presentadas en Figura 3.25b: Z1, Z2, Z3). Aunque desde esta imagen no es posible observar detalles de las morfologías de cada zona, la imagen permite diferenciar entre una zona y otra. En la zona 1 (Z1) se observa una morfología uniforme, aun cuando en ella existe una línea marcada que la atraviesa. En la zona 2 (Z2) se observa claramente una distribución semicircular de puntos que conforme se aproxima al límite de la zona, la distancia entre ellos va decreciendo considerablemente. Esta formación de puntos también puede observarse en el centro, el cual está rodeado por una línea marcada en la muestra. Entre el límite de la Z2 y Z3 se ve como la distribución de los puntos va desapareciendo, dando lugar a la aparición de la zona 3 (Z3). En las Figura 3.25d-f se presentan las micrografías de SEM de la superficie de los nanotubos contenidos en cada una de las zonas. Estas micrografías fueron tomadas con un ángulo de inclinación de la muestra con el fin de tener una perspectiva morfológica de la superficie y de las estructuras contenidas en cada zona. La Figura 3.25d presenta la morfología de la superficie y de las estructuras formadas en Z1. Esta zona contiene nanotubos organizados en manojos que en la punta están ondulados o con forma de gancho. Esta muestra corresponde a los nanotubos crecidos en el borde del sustrato que queda expuesto directamente al flujo y al material que contiene el precursor de carbono, de dopante y de catalizador. La Figura 3.25e muestra la superficie y la morfología de la estructura observada en la Z1.

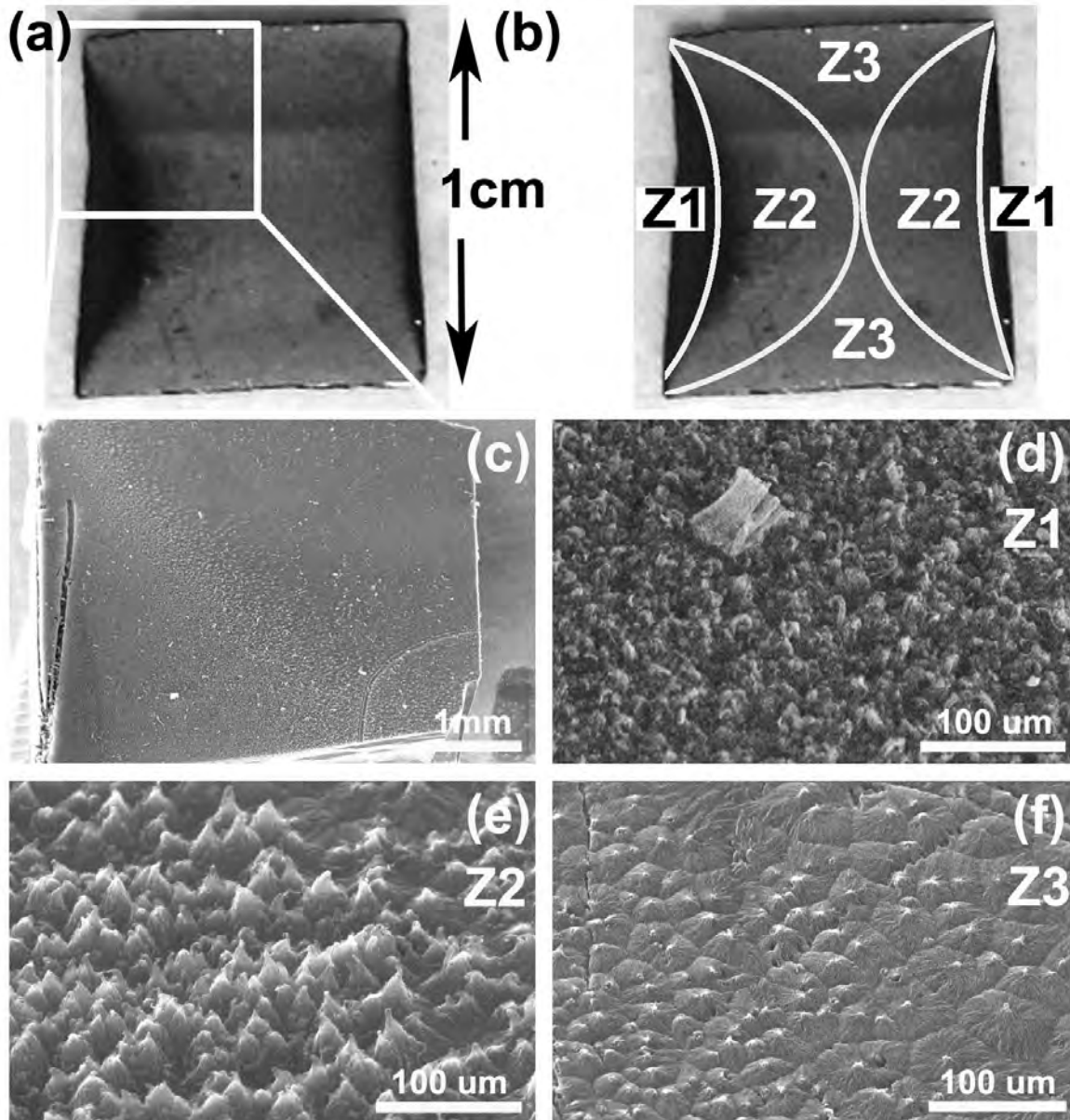


Figura 3.25. Descripción de la parte inferior de la muestra contenida en el sustrato 2. a) Fotografía de la parte inferior del sustrato en donde se indica la dimensión de la muestra, el cuadro rojo indica uno de los vértices del sustrato que se utilizará para mostrar la topografía de la muestra. b) Fotografía del sustrato a) en donde se indican los tres tipos de zonas que representan las morfologías observadas. c) Imagen SEM de uno de los vértices del sustrato (mostrado en a). Este vértice contiene el borde del sustrato que queda expuesto directamente al flujo y al borde que queda reposado sobre el tubo de cuarzo. d) Morfología de la zona 1 compuesta principalmente manojos de nanotubos de carbono. e) Morfología de la zona 2, en donde aparecieron estructuras del tipo pino con dimensiones variables y arregladas en forma aleatoria. f) Morfología de la zona 3, en donde aparecieron estructuras poligonales con un punto en el centro de diámetros variables y arreglo aleatorio.

La morfología muestra un bosque de pinos, distribuidos aleatoriamente, de diámetros y longitudes variables. Estos pinos corresponden a los puntos observados y mencionados anteriormente en la descripción de la Figura 3.25c. Estas estructuras se van formando paulatinamente desde el límite de la Z1 hasta donde comienza la Z2; los manojos van incrementando de diámetro y reduciendo su longitud hasta formar los pinos. De igual forma, los pinos tienden a incrementarse en diámetro y a aparecer más espaciadamente hasta aparecer como la morfología que se muestra en la Figura 3.25f. En esta Figura aparece la morfología y le estructura formada en la Z3. Estas estructuras son más cortas y de mayor diámetro que ya no pueden ser clasificadas como pinos; le hemos dado el nombre de polígonos irregulares. Estos polígonos irregulares son de diferentes dimensiones y de distribución aleatoria Figura 3.25b.

3.5.2.3. Muestra 3

La morfología de la parte inferior del sustrato es diferente a la del caso del sustrato 2. Es posible identificar tres zonas predominantes también, como en los casos del sustrato 1 y del sustrato 2. Las morfologías del sustrato 3 se explican en la Figura 3.26. En la Figura 3.26a se presenta la fotografía de la muestra de la parte inferior del sustrato 3. En esta muestra, se observan tres zonas perfectamente diferenciadas por los tonos grises. La Figura 3.26b es la misma que la 3.26a, pero se han delimitado las zonas descritas en el sustrato. La zona 1 (Z1), coloreada en rojo, es la zona oscura que representa la morfología de los CN_x crecidos en el borde del sustrato que queda expuesto a la entrada del flujo en la región confinada entre el sustrato y el tubo de cuarzo. Esta zona resulto ser menor en área que la observada en los sustratos anteriores, tal vez debido a que la cantidad de material que llego a este sustrato se redujo en la interacción con los sustratos 1 y 2. La zona 2 (Z2), iluminada en color verde, también se redujo considerablemente comparada con la de los demás sustratos. La zona 3 (Z3), pintada en amarillo, abarcó la mayor parte del sustrato. La Figura 3.26c presenta una imagen de Microscopia Electrónica de Barrido correspondiente a uno de los vértices de la parte inferior del sustrato, indicado con un recuadro rojo en la Figura 3.26a. En la imagen Figura 3.26c es posible apreciar la formación de una película en donde están contenidos los CN_x . La superficie de esta película presenta abultamientos de diferentes diámetros y no muy bien definidos. En las Figura 3.26d-f se presentan las micrografías de SEM de la superficie de los nanotubos contenidos en cada una de las zonas del sustrato 3. Estas micrografías fueron tomadas con un ángulo de inclinación de la muestra con el fin de tener una perspectiva morfológica de la superficie y de las estructuras contenidas en cada zona. La Figura 3.26d presenta la morfología de la superficie contenida en Z1. La morfología de la superficie de los nanotubos en esta zona parece similar a la de la Z1 en el sustrato 2, sin embargo, los manojos de nanotubos no se encuentran tan bien definidos como en dicho sustrato, ni hay formaciones del tipo de gancho, debido posiblemente a que no alcanzaron a crecer lo suficiente.

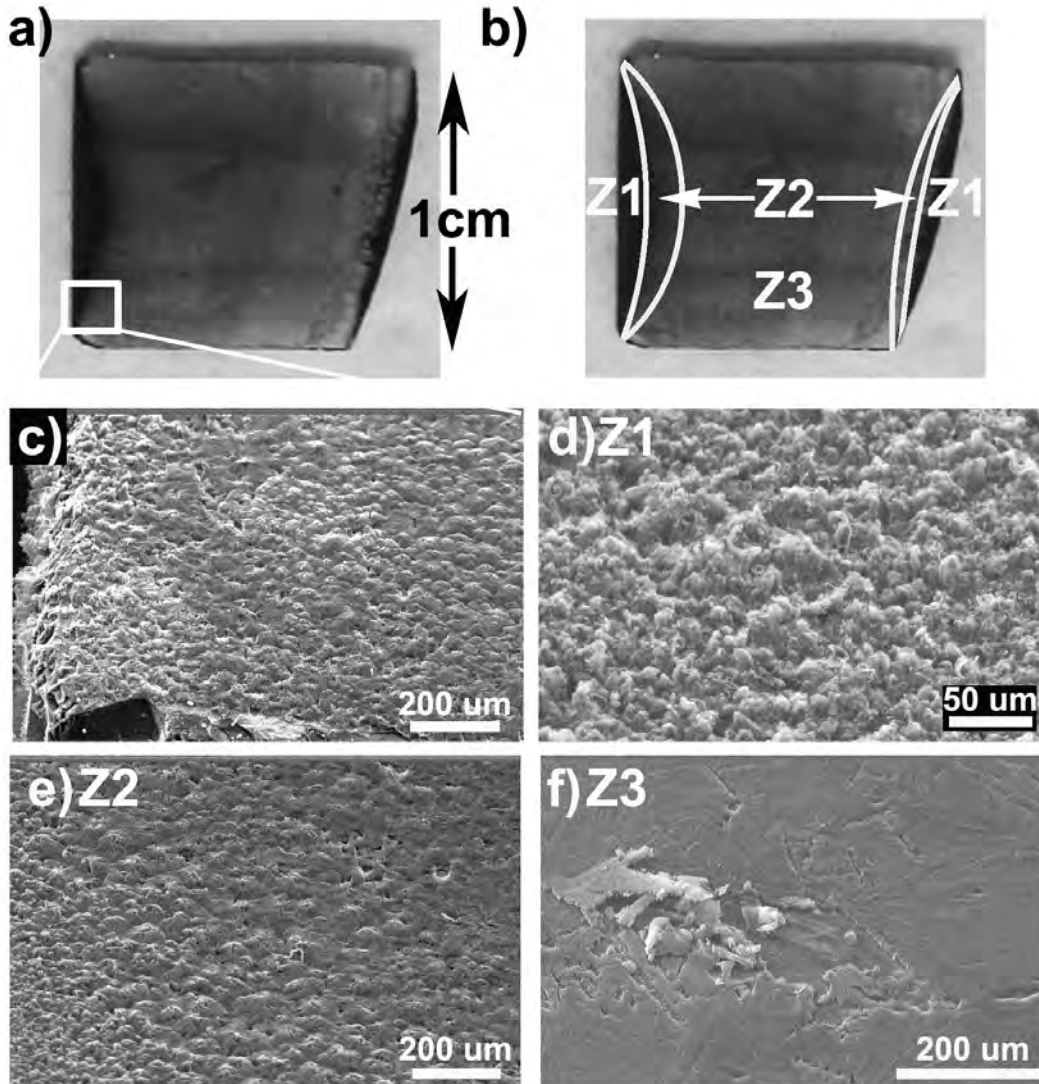


Figura 3.26. Descripción de la parte inferior de la muestra contenida en el sustrato 3. a) Fotografía de la parte inferior del sustrato en donde se indica la dimensión de la muestra, el cuadro rojo marca una pequeña sección de la muestra que se describirá posteriormente. b) Fotografía del sustrato en donde se indican los tres tipos de zonas que representan las morfologías observadas. c) Imagen SEM de uno de los vértices del sustrato (marcado con un recuadro rojo en a), en donde se aprecia que la formación de la muestra es una película compuesta de CNT de longitudes irregulares que forman abultamientos distribuidos de modo aleatorio. d) Se muestra una imagen SEM de la morfología de la zona 1 compuesta por manojos de nanotubos de carbono crecidos irregularmente. e) Morfología de la zona 2, en donde aparece una formación cónica que intenta parecerse a los pinos, sin embargo no alcanzaron a formarse, tal vez debido a la falta de material, el cual se vio afectado porque gran parte se depositó en los dos primeros sustratos. f) Morfología de la zona 3, en donde no se observó morfología de algún tipo. Este tipo de depósito se observó predominantemente en la mayor parte del sustrato.

Esta imagen fue tomada aproximadamente a la mitad del borde del sustrato. En la Figura 3.26e se expone la morfología de la Z2. En general en esta zona se aprecian protuberancias que probablemente no se dieron las condiciones para que se convirtieran en volcanes o pinos como fue el caso de las Z2 en los sustratos 1 y 2 respectivamente. En la Figura 3.26f aparece la morfología de la Z3, en donde se observa una película muy delgada compuesta por CNT. Esta formación predominó en la mayor parte del sustrato. Esta morfología es muy parecida a los polígonos formados en la Z3 del sustrato 2, sin embargo son más grandes, más separados y de CNT más cortos. En esta imagen se aprecia también como en algunas partes una porción de esta película se desprendió del sustrato.

3.5.3. Posible interacción del flujo con los sustratos

La Figura 3.27 muestra un esquema que representa la sección del tubo de cuarzo en donde fueron colocados los sustratos. Como ya se mencionó anteriormente, los sustratos fueron colocados en la segunda mitad del horno; considerando la dirección del flujo, la primera mitad es donde inicia el flujo su trayectoria. Los sustratos quedaron colocados aproximadamente a un centímetro de la mitad del horno y con un centímetro de separación entre ellos. La dirección de la velocidad del flujo es la misma dirección que la velocidad de movimiento del gas. El gas, que contiene precursores de carbono, de nitrógeno y de ferroceno se considera del tipo turbulento moviéndose en un tubo circular [53]; la distribución de la velocidad de este tipo de flujo se representa de la forma en que esta dibujada en el diagrama de la Figura 3.27, la cual depende del diámetro del tubo de cuarzo. La velocidad es menor cerca de las paredes debido a la fricción [54]. En la imagen se ha dibujado una ampliación de la zona; en donde se observa cómo probablemente es la trayectoria del flujo al interactuar con el borde de los sustratos. Para el primer sustrato se considera que el flujo lo golpea con una velocidad V_1 , al golpearlo se producen turbulencias por debajo del sustrato haciendo que el material que entra en el espacio confinado entre el sustrato y el tubo de cuarzo reduzca su velocidad. En el segundo sustrato interacciona el flujo que salió de la parte inferior del sustrato 1 con una velocidad V_2 menor a V_1 . El flujo interacciona de la misma manera que en el sustrato 1 sin embargo con menor cantidad de material y menor velocidad. Lo mismo ocurre en el sustrato 3, la cantidad de material y la velocidad del flujo que llega después de haber pasado por los sustratos 1 y 2 es menor y por lo tanto la cantidad de material depositado es muy probable que también resulta afectada, tal y como se mostró en la Figura 3.23; en donde se mostró que la parte oscuro formada en el borde izquierdo del sustrato se fue reduciendo para los sustratos 2 y 3, pero en mayor grado para el 3. De igual forma se observó que la morfología tipo pino se formó en el sustrato 1 ni en el sustrato 3. Esto puede deberse a que en el sustrato 1 la cantidad de material que llegó fue muy grande, impidiendo que la morfología tipo pino quedara definida. Y por el contrario, para el sustrato 3, la cantidad que llegó a la parte inferior fue muy poca, lo que impidió que los pinos se desarrollaran del todo.

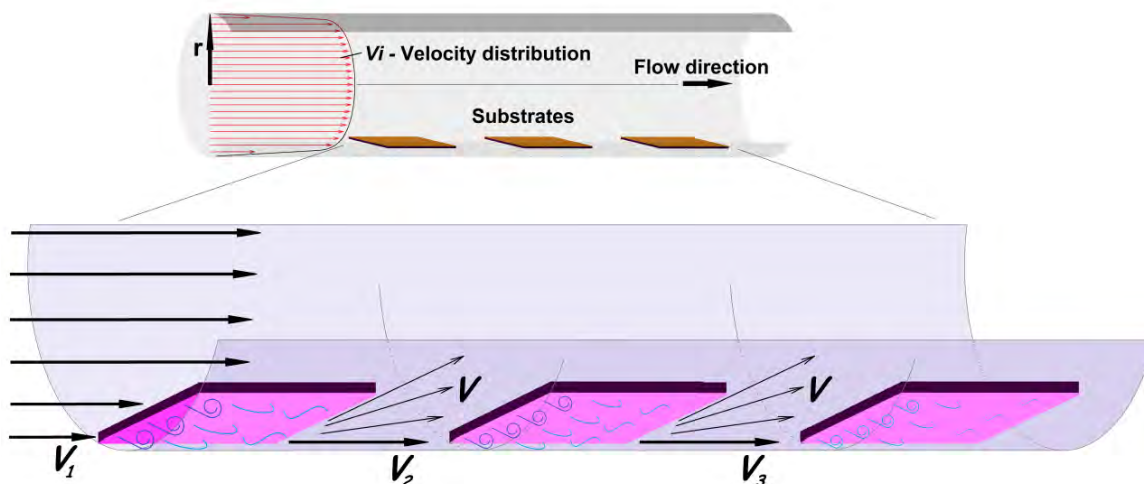


Figura 3.27. Diagrama esquemático de una sección del tubo de cuarzo en donde fueron colocados los tres sustratos de silicio. Se indica la dirección del flujo en el cual mediante el gas inerte argón, se arrastran el carbono, el nitrógeno y el hierro hasta ser depositados en los sustratos. También se indica la distribución de la velocidad del flujo. En este caso se dibujó la distribución de velocidad de un flujo turbulento en el cual se considera menor velocidad cerca de las paredes del tubo debido a la fricción ocasionada por la interacción con la superficie. La ampliación de los sustratos muestra como la velocidad del flujo se va perdiendo conforme va interaccionando con cada sustrato. La velocidad del flujo que pega en cada sustrato es diferente: $V_1 > V_2 > V_3$. Además, el flujo, que contiene moléculas y átomos sufre una pequeña desviación debida a la superficie lateral del sustrato ocasionando turbulencias en la parte inferior para cada uno de los sustratos.

3.5.4. Morfología controlada tipo pino en el sustrato 2

3.5.4.1. Imágenes SEM

La Figura 3.28 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM-Scanning Electron Microscopy) de CN_x verticales, alineados y crecidos perpendicularmente sobre la parte inferior del sustrato de Si/SiO₂. Los paquetes de CN_x forman arreglos de microestructuras con morfología cónica, su arreglo asemeja un bosque de pinos. Estas microestructuras tipo “pino” fueron encontradas en el sustrato 2 en la zona del sustrato que se nombró como Z2 (ver Figura 3.25). El bosque de pinos se presenta con una vista inclinada de 45° en la Figura 3.28a. En la morfología del arreglo con forma de bosque, las microestructuras tipo pino no siguen un patrón, sino que están distribuidas aleatoriamente. La Figura 3.28b muestra una ampliación de una sección de este arreglo donde es posible observar que el corte del sustrato permitió apreciar la sección transversal de los pinos, un pino completo y el espacio que separa los pinos. Como puede notarse, el arreglo consiste en CN_x de diferentes longitudes.

Este hecho puede confirmarse observando la sección transversal de un pino en la Figura 3.28c, en donde se aprecia que los CN_x son de diferentes longitudes: los CN_x más largos se encuentran en el centro y poco a poco su longitud va decreciendo hasta el límite del pino, mientras que los más cortos se encuentran en el espacio que queda entre los pinos. Los CN_x del centro del pino en esta imagen son de aproximadamente de $48 \mu\text{m}$, mientras que los más cortos, que rellenan el espacio entre los pinos, son de aproximadamente de $9 \mu\text{m}$. En promedio el tamaño de los pinos es de $39.47 \pm 5.73 \mu\text{m}$, el promedio del ancho es $29.42 \pm 5.86 \mu\text{m}$ y la separación entre ellos es muy variable ya que se pueden encontrar uno junto a otro o muy retirados, por lo tanto el promedio de separación es $30.32 \pm 13.22 \mu\text{m}$, con una dispersión asociada muy grande, esto debido a que los valores de separación son muy variables, considerando que el valor máximo de separación medido es $73.21 \mu\text{m}$ y un mínimo de $10.94 \mu\text{m}$. La Figura 3.28d muestra la morfología de los CN_x contenidos en los pinos, en ellos se puede observar que a estas magnificaciones no se presentan exactamente alineados; son ondulados, limpios y tienen un diámetro promedio de $33.95 \pm 5.43 \text{ nm}$.

3.5.4.2. Estadística de la morfología

La Figura 3.29a muestra un imagen SEM tomada con inclinación de 45° , en donde se observa la estructura del bosque de pinos compuesto por CN_x crecidos en el sustrato de Si/SiO_2 . En esta imagen se dibujaron tres Figuras geométricas para señalar la morfología de las puntas que predominaron en el bosque de pinos. El diámetro promedio del ápex de los pinos es de 2.52 ± 0.58 , sin embargo, se presenta en diferentes formas, las cuales se representan esquemáticamente en la Figura 3.29b. En general la morfología predominante fue la cónica, señalada con un triángulo rojo en la Figura 3.29a y el porcentaje de aparición de esta estructura fue del 75%.

La vista transversal del pino en la Figura 3.29c muestra una punta tipo cónica, la cual contiene CN_x paralelos con morfología ondulada los cuales son más largos en el centro y se encuentran rodeados de CN_x más cortos cuya longitud va decreciendo gradualmente. En algunos casos el bosque presenta pinos con estructura cónica pero con los nanotubos de centro más largos, en algunos casos con la punta enroscada. Este tipo de morfología está señalada con un cuadro rojo en la Figura 3.29a y se representa con la punta enroscada en la Figura 3.29b. El porcentaje de este tipo de puntas fue de un 21 % en las muestras. La Figura 3.29d muestra un pino cuyos CN_x del centro son más largos, doblados y cuya punta muestra un pequeño enrollamiento. El 4 % de los pinos fue un caso en el cual los pinos crecieron muy cerca dando lugar a estructuras con punta doble (Ver doble en Figura 3.29b. Este tipo de estructura se encuentra señalado con un círculo rojo en la Figura 3.29a y su morfología puede ser vista en la Figura 3.29e en donde aparecen dos pinos juntos con los dos tipos de ápex mencionados anteriormente (cónico y enroscado).

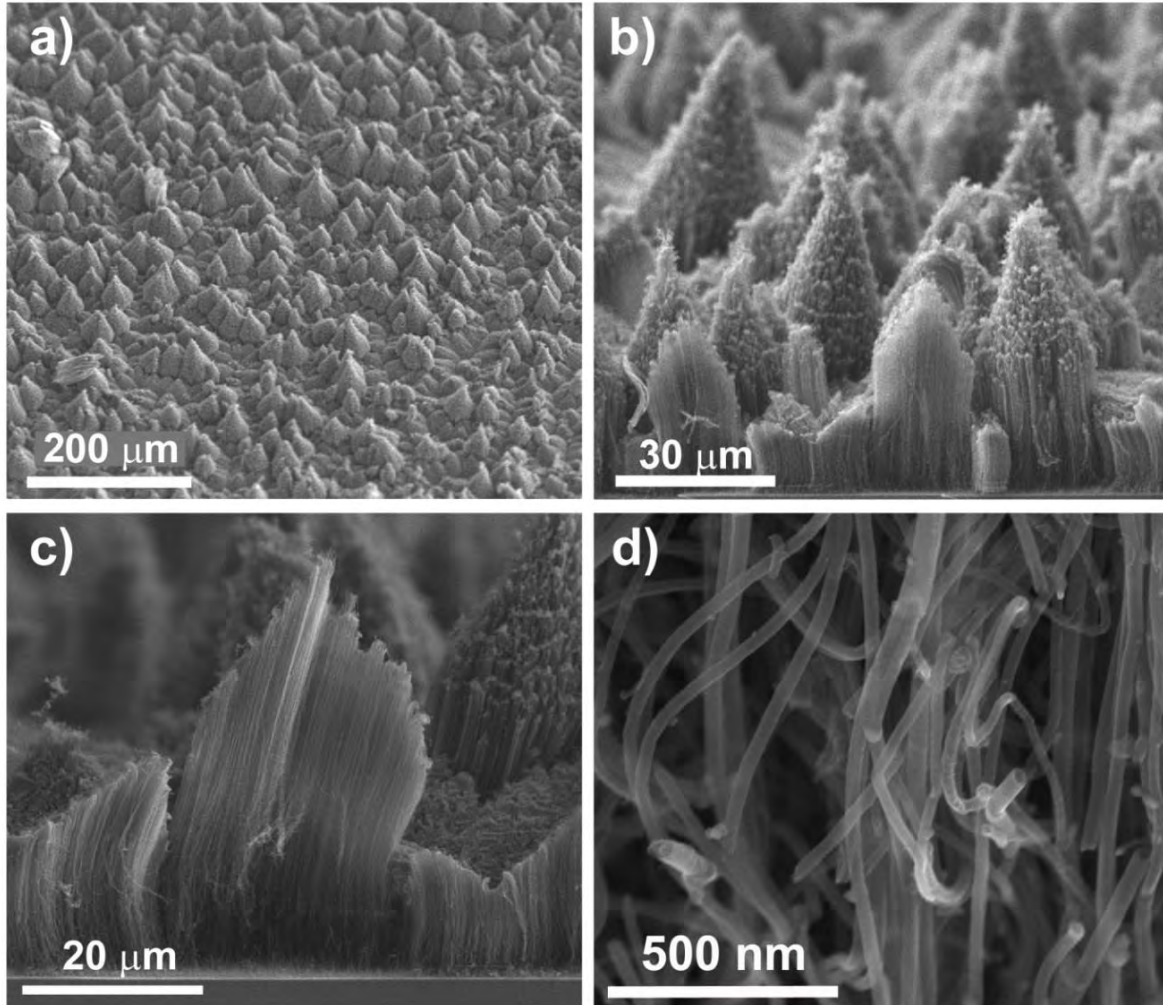


Figura 3.28. (a) - (c) Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) que muestran la morfología de las microestructuras formadas por paquetes de CN_x con estructura tipo “pino”. Estas estructuras fueron analizadas en el sustrato de Si/SiO₂. Esto pino crecieron en la zona 2 de la parte inferior del sustrato 2 (ver Figura 3.25), El promedio de ancho de pino es $29,42 \pm 5,86 \mu m$ y una longitud promedio de $39,47 \pm 5,73 \mu m$ (los promedios se obtuvieron en diferentes imágenes SEM). (d) Imagen SEM de la morfología típica de los CN_x ; ellos tienen un diámetro promedio de $33,95 \pm 5,43 nm$.

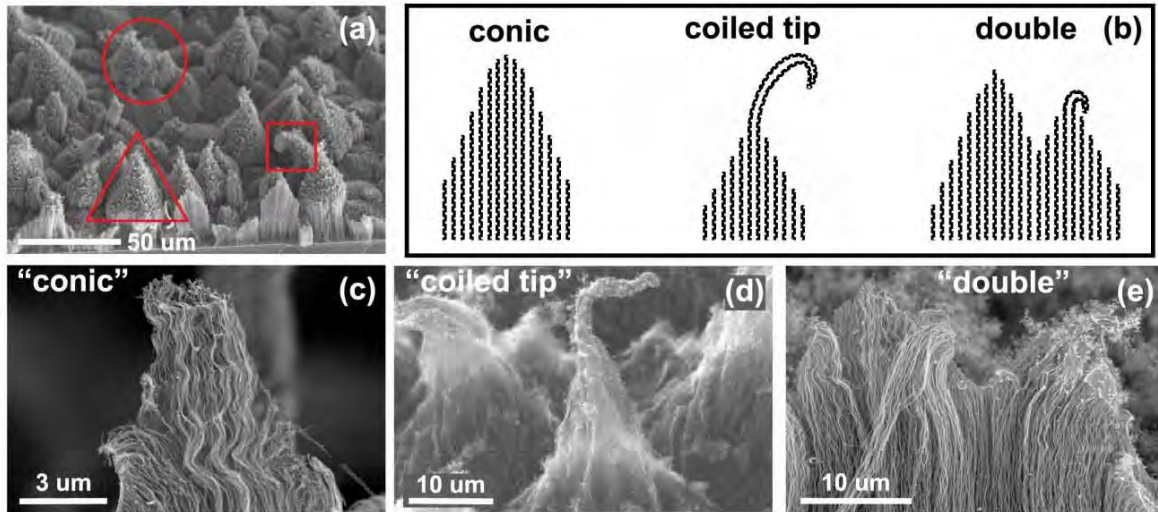


Figura 3.29. Morfología de las puntas. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del bosque de paquetes de nanotubos crecidos perpendicularmente sobre un sustrato de Si/SiO₂ con morfología de tipo pino. Se indican tres pinos con Figuras geométricas para señalar las morfologías de las puntas de los pinos. (b) Imagen pictórica de los tres tipos de morfología general que aparecen en el bosque de pinos: cónica o triangular, con punta larga y enroscada y en algunos casos aparecen dos pinos tan cerca uno del otro que forman una estructura con doble punta. Imágenes SEM de las puntas: (c) de una estructura cónica o triangular (señalada con un triángulo en (a)); (d) con punta larga y enroscada o doblada; (e) con doble pino.

3.5.4.3. Espectroscopía Raman

Las propiedades estructurales de los pinos se estudiaron con el fin de conocer el grado de defectos en los CN_x que los componen. Los espectros se midieron mediante espectroscopia Raman con una energía de excitación láser cuya longitud de onda fue 514 nm. La Figura 3.30a muestra los espectros de Raman tomados en cinco puntos de un pino tomado de la Z2 del sustrato 2 (ver Figura 3.25e y Figura 3.28). En el recuadro se muestra la imagen SEM de un pino representativo en donde se indica la posición aproximada de los puntos en donde se tomó la medición de los espectros Raman. La medición se realizó desde el punto 1 (base del pino) hasta el punto 5 (ápex del pino). Cada espectro corresponde a un promedio de tres mediciones tomadas alrededor de cada punto. En los espectros Raman, las bandas D, G y G' aparecieron alrededor de 1362 cm⁻¹, 1596 cm⁻¹, 2717 cm⁻¹, respectivamente. Y no aparecieron señales de baja frecuencia (RBM) lo que confirma que los pinos solo contienen nanotubos de muchas capas.

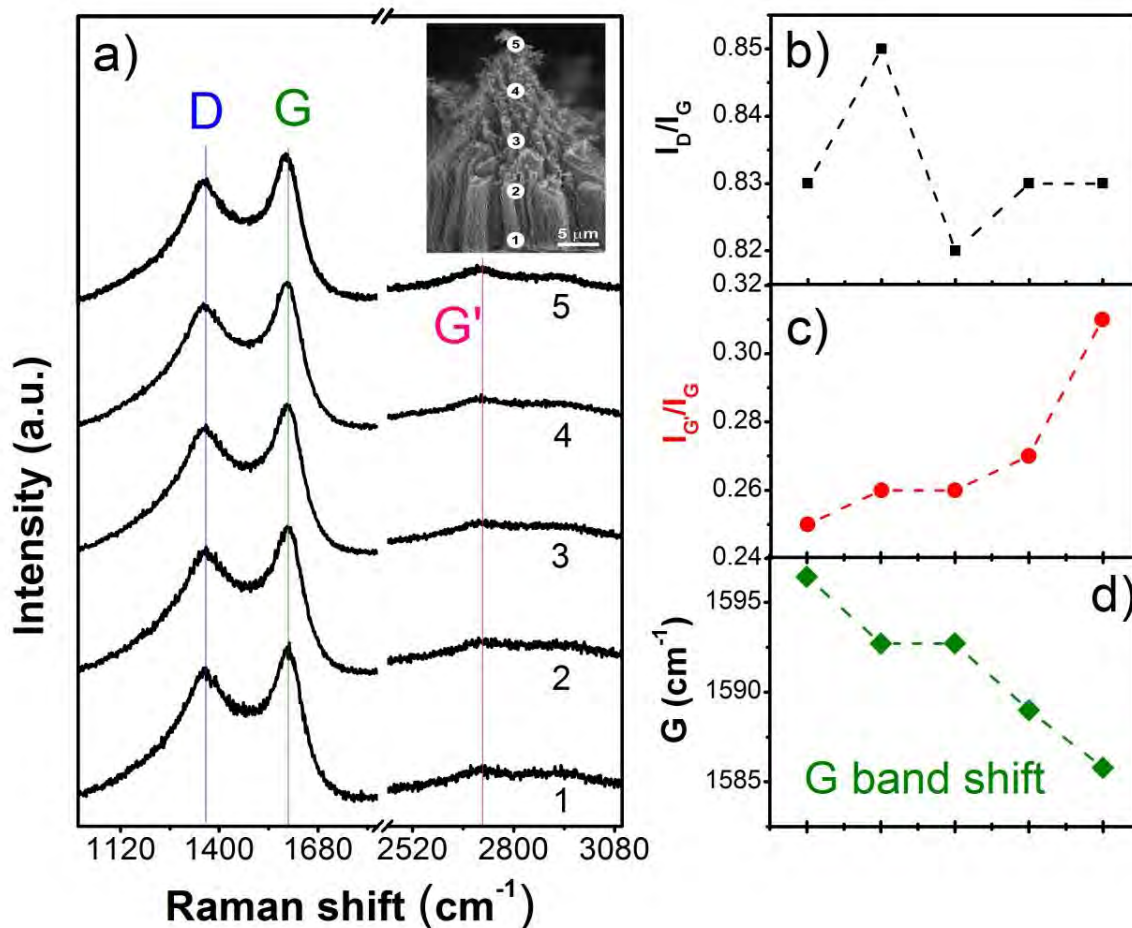


Figura 3.30. (a) Espectros Raman excitados con un láser de longitud de onda 514,5 nm. Los espectros son los típicos para CN_x donde las bandas de primer y segundo orden de excitación, D, G y G' están apareciendo alrededor de 1362 cm⁻¹, 1596 cm⁻¹ y 2717 cm⁻¹. El recuadro de (a) presenta una imagen SEM de un pino de CN_x representativo con cinco puntos que simbolizan el láser, en donde las mediciones se realizaron. El láser utilizado es de 1 μm de resolución; (b) gráfica de la relación de intensidades I_D / I_G entre las bandas D y G y (c) relación entre las intensidades I_{G'} / I_G, de las bandas G' y G (rojo) como función del punto de medición en los pinos. (d) Posición de la banda G como función de los diferentes puntos de medición en el pino.

Aparentemente los cambios entre los espectros no son muy notorios, sin embargo estos espectros Raman se evaluaron y compararon cuantitativamente en términos de los siguientes parámetros: i) por la medida del grado de desorden: se obtuvieron las razones entre las intensidades I_D/I_G y I_{G'}/I_G, ii) por el corrimiento de las bandas D, G y G' como funciones de la posición en largo de los pinos en función del punto 1. Las Figuras. Figura 3.30b-c muestran las gráficas de la relación entre las intensidades I_D/I_G y I_{G'}/I_G respectivamente. La grafica negra en la Figura 3.30b corresponde a la relación entre la banda D y la banda G. Hay dos

aspectos fundamentales por mencionar de esta gráfica: el primero es que el valor de I_D/I_G para los cinco puntos está por encima de 0.8 lo que revela un alto nivel de desorden a lo largo del pino; la intensidad de la banda D es más del 80% de la banda G en todos los puntos. Y el segundo punto es que aparentemente se trata de CN_x muy homogéneos sin embargo se observa que hay una pequeña disminución en el valor de I_D/I_G después del punto 2. La gráfica roja en la Figura 3.30c corresponde a la razón entre la banda G' y la banda G. Los valores de $I_{G'}/I_G$ se incrementaron con respecto de la posición en el pino; menor en el punto 1 (0.25) y mayor en el punto 5 (0.31). En general se trata de una muestra homogénea a lo largo del pino, sin embargo la disminución en la relación I_D/I_G indica cristalinidad en el ápex del pino, lo que confirma la aparición del pico G' y el incremento del valor $I_{G'}/I_G$ en los espectros Raman teniendo en cuenta que entre mayor sea la intensidad de esta banda, más cristalino es el material. Esto puede deberse a que el láser en el ápex del pino solo interacciona con nanotubos de diferentes tamaños que tienen las puntas cerradas, implicando que no hay mucha interacción con los compartimentos tipo bambú que caracterizan a los CN_x . Es por eso que hay mayor grado de defectos en la base del pino, en donde si hay interacción con los compartimentos tipo bambú del CN_x . Estos compartimentos se forman debido a la curvatura que induce el dopaje con nitrógeno del tipo pirrol. Esto se puede confirmar con el corrimiento de la banda G, Figura 3.30d, ya que su posición en la frecuencia se relaciona con el incremento en la metalicidad o con el nivel de dopaje en el CNT [55], en el punto 1 es más metálico que en el punto 5; la frecuencia de G en el punto 1 es mayor (1596.43cm^{-1}) que en la del punto 5 (1585.8cm^{-1}). Entonces en general los pinos son homogéneos desde la base hasta la punta del ápex con mejor metalicidad en la base y mayor cristalinidad en la punta lo que implicaría que tienen buenas propiedades de conducción y por lo tanto de emisión de campo.

3.5.4.4. Análisis termo gravimétrico (TGA)

Con el fin de estudiar las propiedades termo-oxidativas de las estructuras tipo pino formadas por CN_x , crecidos sobre el sustrato de silicio-óxido de silicio con diferentes longitudes, se realizó un análisis termo gravimétrico. Las muestras estudiadas mediante termo gravimetría fueron 2 y fueron obtenidas a partir de la síntesis de pinos: 1) el polvo, fue tomado de la muestra raspadas del tubo de cuarzo, y 2) los pinos raspados de la parte inferior del sustrato número 2, donde se formó la estructura de pino de CN_x . Las curvas de degradación mostradas en la Figura 3.31 son completamente diferentes; la temperatura de degradación de los pinos crecidos en la parte inferior del sustrato ($559.06\text{ }^\circ\text{C}$) es menor que para el polvo raspado del tubo de cuarzo ($565.24\text{ }^\circ\text{C}$). Esto nos indica que las dos muestras son diferentes en su reactividad, esto como consecuencia de que las condiciones específicas de crecimiento tienen características ambientales diferentes.

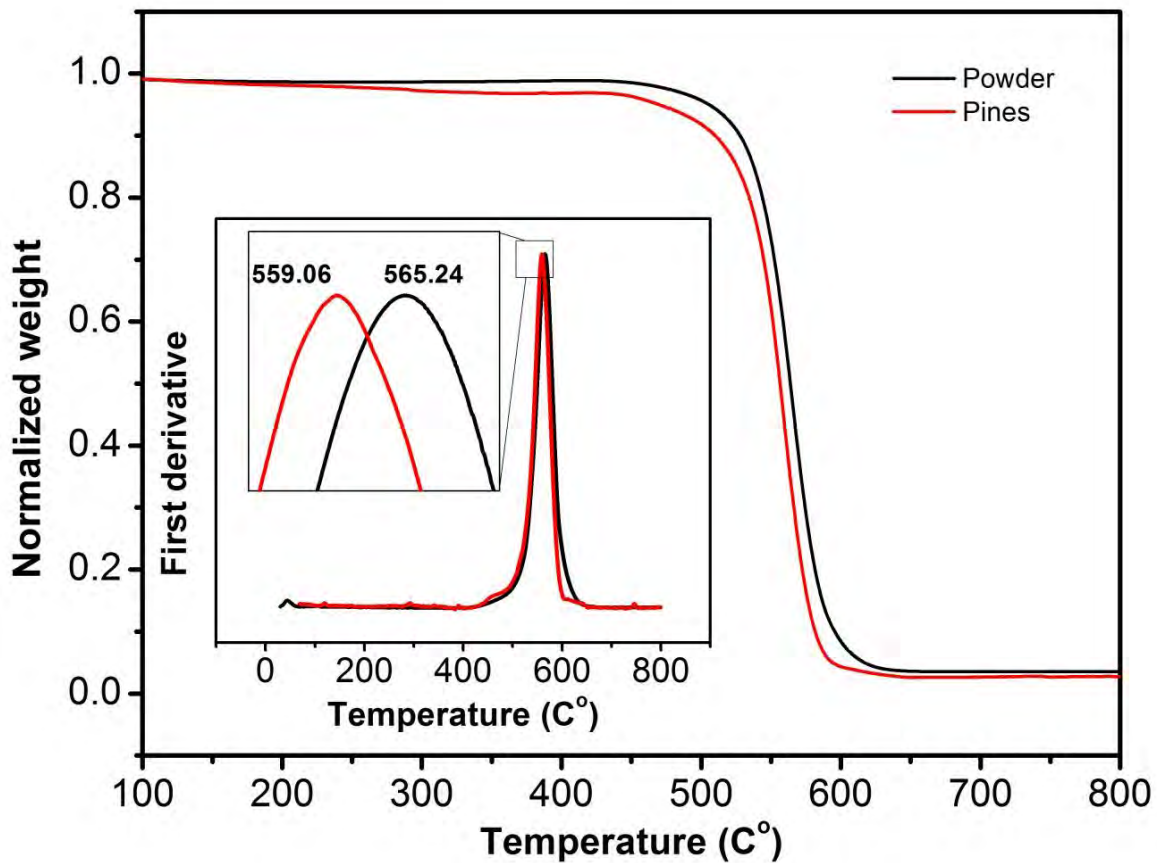


Figura 3.31. Curvas del análisis termo gravimétricos (TGA) de dos muestras de CN_x . La roja corresponde al material tomado de la parte inferior del sustrato 2, en donde aparecen los pinos, la negra corresponde al polvo raspado del tubo de cuarzo.

3.5.5. Emisión de campo en los pinos

3.5.5.1. Morfología de los emisores

La emisión de campo en los pinos fue medida comparando las diferentes estructuras que crecieron bajo el sustrato 2, con el objetivo de tener la caracterización completa del sustrato y de comparar geometrías.

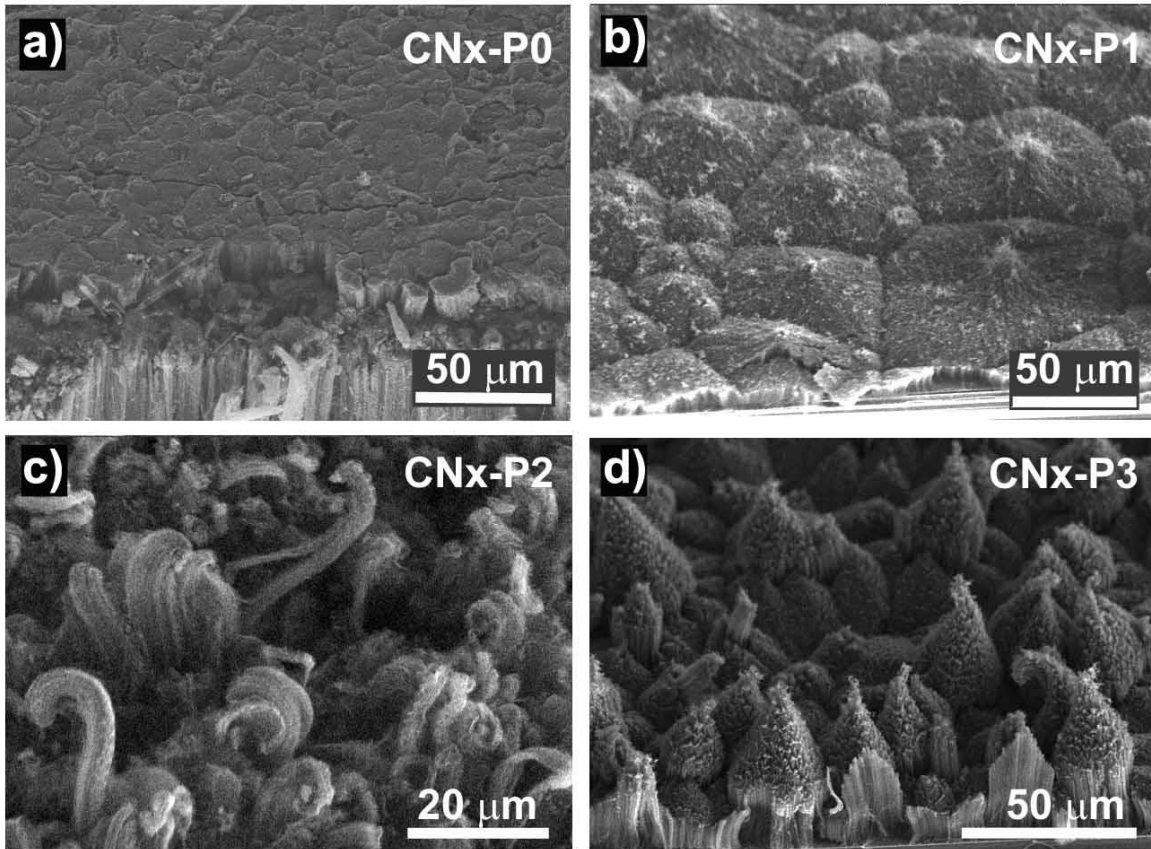


Figura 3.32. Imágenes SEM de los diferentes arreglos de nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN_x). (a) (CN_x) alineados conservando la misma longitud sin embargo se aprecia en sus superficie un depósito de carbono amorfo (se le nombró como CN_x -P0). (b) (CN_x) con forma de arreglo poligonal (c) CN_x crecidos con morfología de manojos de nanotubos (nombrado como CN_x -P2). (d) Arreglos de CN_x con morfología tipo (nombrada como CN_x -P3).

Estas estructuras se compararon también con CNT que crecieron sobre el sustrato y con CN_x que fueron obtenidos con otras condiciones de síntesis. La Figura 3.32 contiene imágenes con una vista que tiene una inclinación de 45° de SEM de CN_x crecidos en el sustrato 2. La Figura 3.32a muestra la morfología de los CN_x crecidos en la otra parte del sustrato, la cual fue colocada hacia arriba durante la síntesis y quedo expuesta directamente al paso del gas y del vapor químico que contenía C, N y Fe. Esta muestra se llama CN_x -P0. La Figura 3.32b muestra estructuras con forma poliédrica de entre 50 y 70 μm de diámetro. Cada poliedro tiene una pequeña zona en el centro donde posiblemente, los nanotubos crecieron con más velocidad o con mejores condiciones. Esta muestra se observó en la zona 3 del sustrato 2 (ver Figura 3.25b y Figura 3.25f) y se le ha dado el nombre de CN_x -P1. La Figura 3.32c presenta las estructuras con forma de columnas de diferentes dimensiones y con distribución aleatoria. Esta muestra se llama CN_x -P2 y fue observada cerca del borde del sustrato en la zona 1 del

sustrato 2 (ver Figura 3.25b y Figura 3.25d). En la Figura 3.32d se describen las estructuras con forma de pino. Se ha detallado previamente la estructura de los pinos, en donde se mostró que la estructura está conformada por CN_x con diferentes alturas, los cuales crecieron a diferentes tiempos. El arreglo de los pinos no es uniforme, están arreglados de forma aleatoria sin embargo su altura es muy similar. Esta estructura fue observada en la zona 2 del sustrato 2 (ver Figura 3.25b y Figura 3.25e) y se llama CN_x -P3.

3.5.5.2. Configuración para medición de emisión de campo

Las mediciones de emisión de campo se realizaron utilizando una presión del orden de 10^{-8} Torr. Las mediciones de I-V se tomaron en un multímetro Keithley. La representación esquemática del arreglo experimental se describe en la Figura 3.33, en donde puede verse que en el cátodo se colocó una pieza de sustrato en donde se crecieron los pinos de CN_x . El ánodo es una pieza circular con superficie plana de aproximadamente 1 cm^2 , controlada automáticamente por un motor. Al aplicar el campo eléctrico entre los electrodos, los electrones comenzaron a ser emitidos desde el cátodo hacia el ánodo. La distancia de trabajo utilizada fue de $200\text{ }\mu\text{m}$ para todas las muestras.

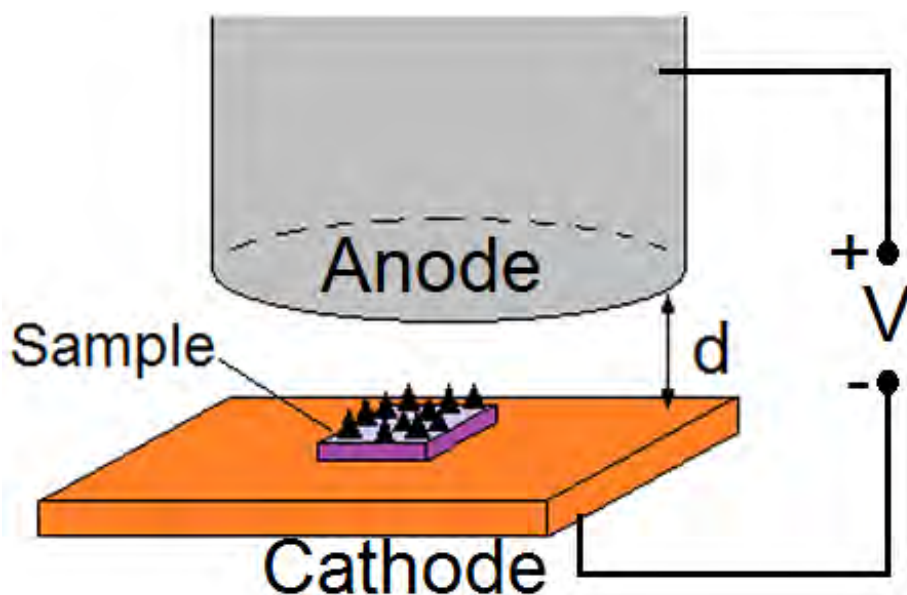


Figura 3.1. Diagrama esquemático experimental utilizado para las mediciones de emisión de campo. d es la distancia a la que va desde la muestra al ánodo. Para todas las muestras se utilizó $d = 200\text{ }\mu\text{m}$ de separación.

3.5.5.3. Curvas I-V

La Figura 3.34a muestra las curvas de emisión de campo (curva I-V) de los diferentes tipos de morfologías descritas en la Figura 3.32, manteniendo una distancia de 200 μm entre el ánodo y el cátodo. Las cuatro curvas exhiben un comportamiento exponencial, típico de la emisión de campo. La curva negra graficada con un símbolo cuadrado (\blacksquare) es la curva de emisión de campo de la muestra CN_x-P0 (ver Figura 3.32a), que está formada por CN_x alineados y con la misma longitud que crecieron sobre la parte superior del sustrato 2. Para esta muestra, la respuesta de la corriente con el incremento del voltaje fue muy pobre, ya que alcanza valores en la corriente muy bajos menores a 20 μA comparada con las demás curvas. Esto puede deberse a la mala calidad de la muestra, ya que en su superficie se observa una capa superficial de carbono amorfo, lo cual afecta considerablemente la emisión de electrones en los nanotubos. La curva roja graficada con un símbolo circular (-●-) es la curva de emisión de campo de la muestra CN_x-P1 (ver Figura 3.32b), la cual corresponde a los CN_x arreglados en estructuras poligonales.

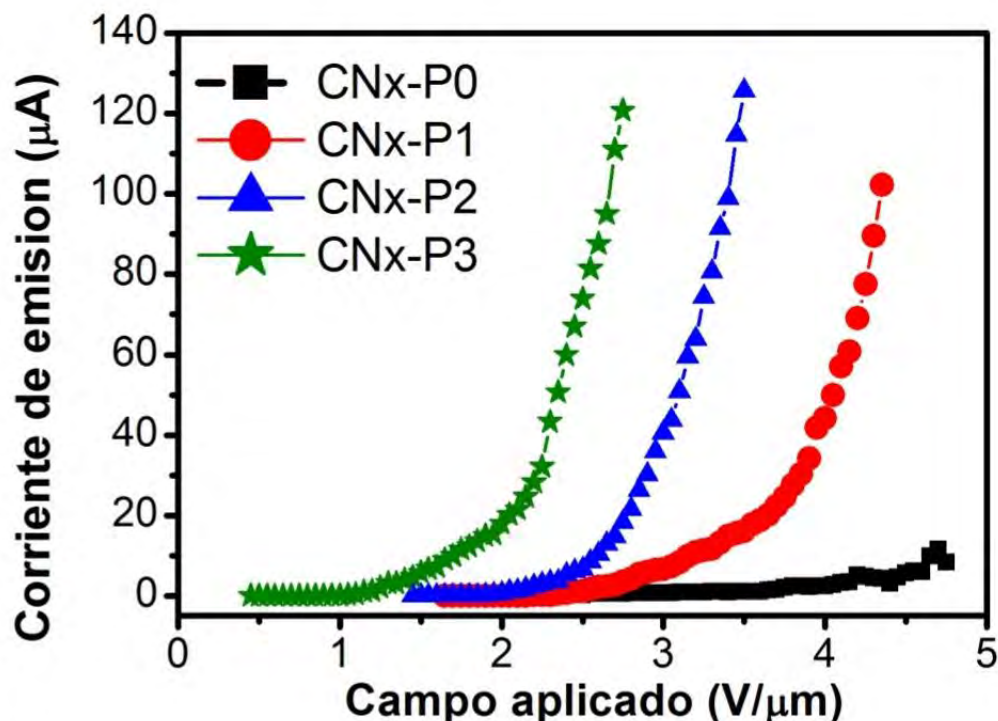


Figura 3.34. Curvas de corriente contra voltaje que muestran un comportamiento exponencial, característico de la emisión de campo de las diferentes morfologías. CN_x-P0 es la muestra de CN_x alineados crecidos en la parte superior del sustrato, CN_x-P1 corresponde a la morfología de polígonos, CN_x-P2 es la muestra de manojos de CN_x con morfología de columnas y CN_x-P3 es la morfología de pinos.

El comportamiento muestra una mejora con respecto a CNx-P0 porque la respuesta de la corriente con el incremento del voltaje se vio incrementada considerablemente alcanzando más de 100 μA . La mejora se puede atribuir a que los polígonos muestran una superficie libre de carbono amorfo dejando libres a los nanotubos del centro de la estructura, los cuales tienen una longitud mayor que el resto que componen al polígono. La curva azul graficada con un símbolo triangular (-▲-) es la curva de emisión de campo de la muestra CNx-P2 (ver Figura 3.32c), la cual corresponde a los paquetes de CN_x crecidos en columnas y con las puntas enrolladas. El comportamiento muestra una mejora con respecto a CNx-P0 y mejor respuesta que CNx-P1 ya que la corriente alcanzó más de 120 μA y porque el comportamiento exponencial comenzó antes que ambos. Lo que ayudó a que se diera esta mejora puede ser atribuido a que la superficie de los paquetes de CN_x, en general se observa libre de carbono amorfo y a que hay mayor superficie de emisión que en el caso de CNx-P2. La curva verde olivo graficada con estrellas (-*-) es la curva de emisión de campo de la muestra CNx-P3 (ver Figura 3.32d), que describe a los pinos conformados por CN_x. Esta muestra presentó una mejor respuesta en la corriente con el incremento del voltaje ya que la emisión de electrones comenzó a 150 V, el cual es un voltaje menor que las muestras anteriores, CNx-P0, CNx-P1 y CNx-P2 comenzaron a emitir a 440 V, a 380 y a 310 V, respectivamente, aunque la máxima corriente alcanzada fue de 120 μA . Esta mejora en las propiedades de emisión de los pinos con respecto de las otras morfologías se puede relacionar con la geometría de la estructura, que será revisada posteriormente.

3.5.5.4. Curvas Fowler-Nordheim

Las propiedades de emisión de campo de las muestras son: 1) campo de encendido, 2) campo de umbral y 3) factor beta. Los valores de estos parámetros fueron evaluados mediante la teoría de Fowler Nordheim (FN) y son importantes porque se relacionan directamente con el consumo de energía y con las condiciones de operación del emisor; lo ideal es tener buenas propiedades de emisión utilizando un bajo consumo de energía. La Figura 3.35 presenta las curvas FN correspondientes a las curvas de emisión de campo mostradas en la Figura 3.34. Los valores de los puntos en la curva FN fueron evaluados utilizando la relación para la corriente presentada en la ecuación 3.6 y simplificando para graficar $\log\left(\frac{I}{V^2}\right)$ contra $\frac{1}{V}$.

Cada una de las curvas FN para las diferentes estructuras muestra comportamientos diferentes entre sí (ver Figura 3.35). Por ejemplo para la curva FN de CNx-P0 (cuadros negros) puede notarse que hay un rompimiento en la continuidad alrededor de 0.002 1/V. Y esto se debe a que además de la baja

respuesta de la corriente al del voltaje fue muy baja, la calidad de la muestra no permitió buena estabilidad dando lugar a fluctuaciones en la corriente y consecuentemente a fluctuaciones en los gráficos. Por otro lado. las curvas de las muestras CNx-P1(círculo rojo), CNx-P2 (triángulos azules) y CNx-P3 (estrellas verdes) presentan un comportamiento lineal, el cual está mejor definido cuando se aplican voltajes altos. Este comportamiento lineal se atribuye a la respuesta exponencial en las curvas de I-V (Figura 3.34), indicando que las muestras, aunque diferentes entre sí, presentan buenas propiedades de emisión utilizando un consumo mínimo de energía. Los valores que determinan las propiedades de emisión de campo en las diferentes estructuras fueron investigados a partir de los datos que brindan las curvas de emisión de campo y de Fowler-Nordheim. Para determinar los parámetros que participan en la emisión de campo: 1) campo de encendido, 2) campo de umbral y 3) factor beta se estudiaron las curvas F-N para voltajes altos. De las curvas FN mostradas en la Figura 3.35 se analizó solo la región lineal de la curva correspondiente a los voltajes mayores.

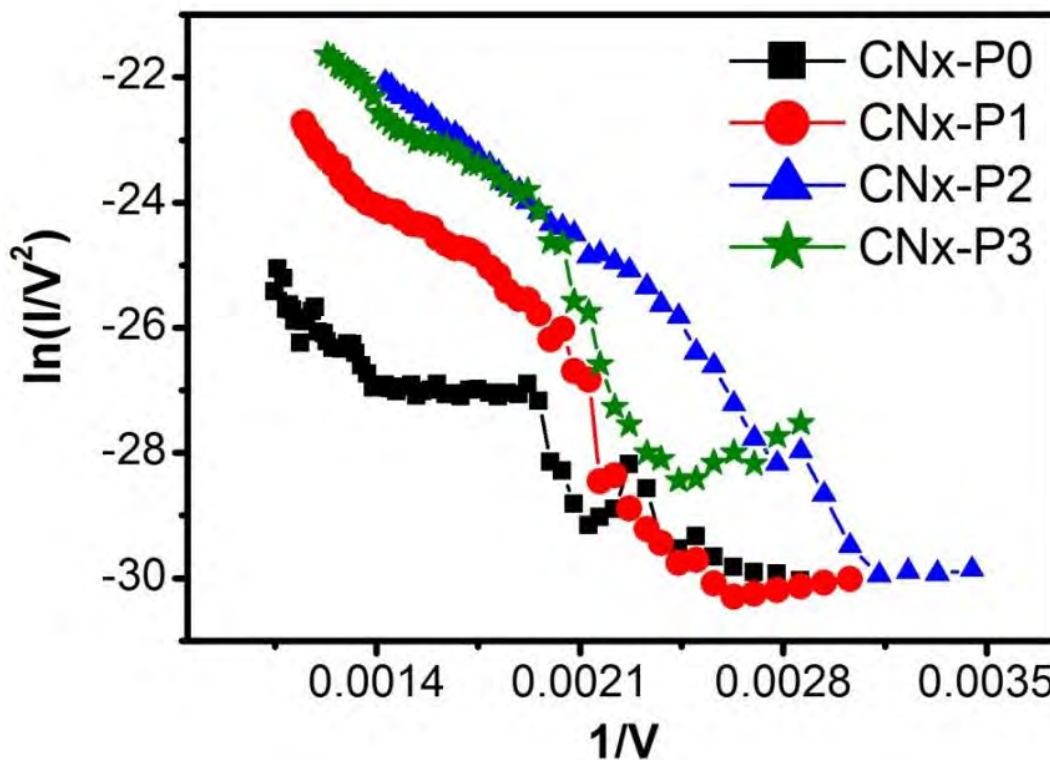


Figura 3.35. Curvas de Fowler-Nordheim evaluadas sobre los datos de emisión de campo presentados en Figura 3.34 en las diferentes estructuras del sustrato 2 (Figura 3.25). CNx-P0 es la muestra de CN_x alineados crecidos en la parte superior del sustrato, CNx-P1 corresponde a la morfología de polígonos, CNx-P2 es la muestra de manojos de CN_x con morfología de columnas y CNx-P3 es la estructura con morfología de pinos.

3.5.5.5. Cálculo del Factor β

La Figura 3.36 contiene las curvas FN para las muestras a) CNx-P0(■), b) CNx-P1(●), c) CNx-P2(▲) y d) CNx-P3(*), en la región del campo eléctrico más alto, cada curva muestra comportamiento lineal lo que sugiere que la emisión sigue el comportamiento FN: la respuesta exponencial de la corriente con el campo es debida a la emisión de electrones de la muestra en voltajes altos. Al grupo de puntos que define la curva FN en voltajes altos se les ajustó una recta y se determinaron los parámetros de la ecuación que determina la recta como lo es la pendiente y la intersección con el eje de las ordenadas. Los parámetros de las rectas se encuentran descritos en cada grafico correspondiente. El factor beta se determinó mediante la ecuación 3.10: $\beta = -b\phi^{3/2}/s$. Donde la constante $b = 6.78 \times 10^{-7}$, la función de trabajo es $\phi = 5$ eV, el cual es el mismo valor que para el grafito y s es la pendiente de la recta, la cual se determinó a partir de la ecuación de la recta en cada caso. Utilizando estos valores se calculó el factor beta para cada una de las muestras, mostrado en la Tabla 3.2.

3.5.5.6. Voltaje de encendido y de umbral

Para conocer el voltaje de encendido y el voltaje de umbral es necesario determinar la densidad de corriente a partir de la normalización de la corriente con el área total de emisión. El área total de emisión se determinó a partir de la ecuación 3.16 por medio de la ecuación de la recta del gráfico

$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) - 2 \ln \beta$ contra $\frac{1}{V}$ efectuado sobre los datos de emisión de campo mostrados en la Figura 3.35a. Este método para calcular el área total de emisión fue propuesto por Ghosh *et al.* [12] y evita que el área total de emisión quede en términos del factor beta. El área total de emisión independiente del factor beta se puede calcular mediante la expresión 3.17

$$A = \frac{\phi d^2}{a} \exp n$$

Esta expresión fue obtenida a partir de la intersección de la recta en el eje de las ordenadas en la recta que se obtiene de graficar $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) - 2 \ln \beta$ contra $\frac{1}{V}$. La

Figura 3.37 exhibe los gráficos de $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) - 2 \ln \beta$ contra $\frac{1}{V}$, para las estructuras

(a) CNx-P0(■), (b) CNx-P1(●), (c) CNx-P2(▲) y (d) CNx-P3(*). La ecuación de la recta se encuentra descrita en cada grafico para cada caso. El valor del área total de emisión obtenida mediante este método se lista en la Tabla 3.2 para cada estructura.

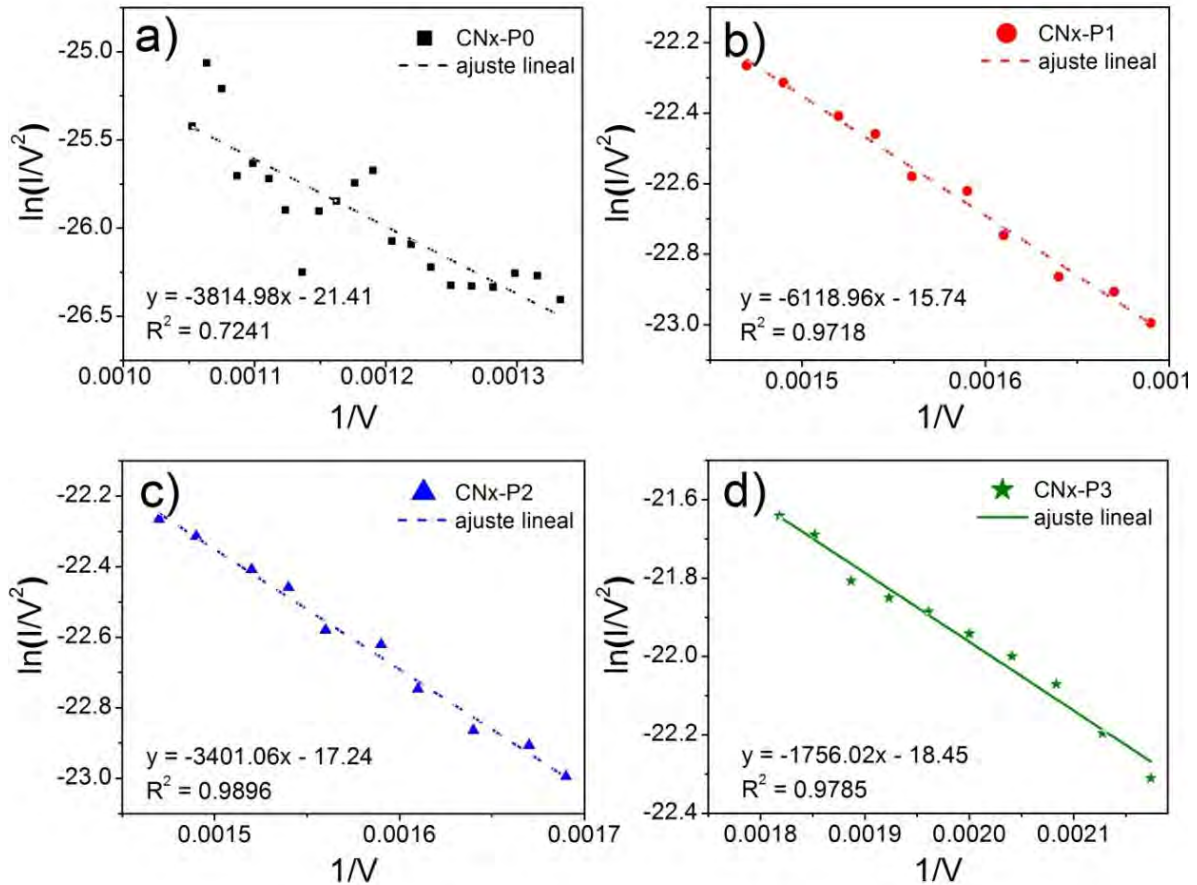


Figura 3.36. Curvas de FN con ajuste de una recta teórica en la región lineal para (a) CNx-P0, (b) CNx-P1, (c) CNx-P2 y (d) CNx-P3.

La Figura 3.38 muestra la densidad de corriente de emisión de campo (J) como función del campo eléctrico aplicado para las diferentes estructuras del sustrato 2: a) CNx-P0, b) CNx-P1, CNx-P2 y CNx-P3. La densidad de corriente se calculó dividiendo los datos emisión de campo mostrados en la Figura 3.35a entre el área total de emisión mostrada en la Tabla 3.2 para cada correspondiente estructura.

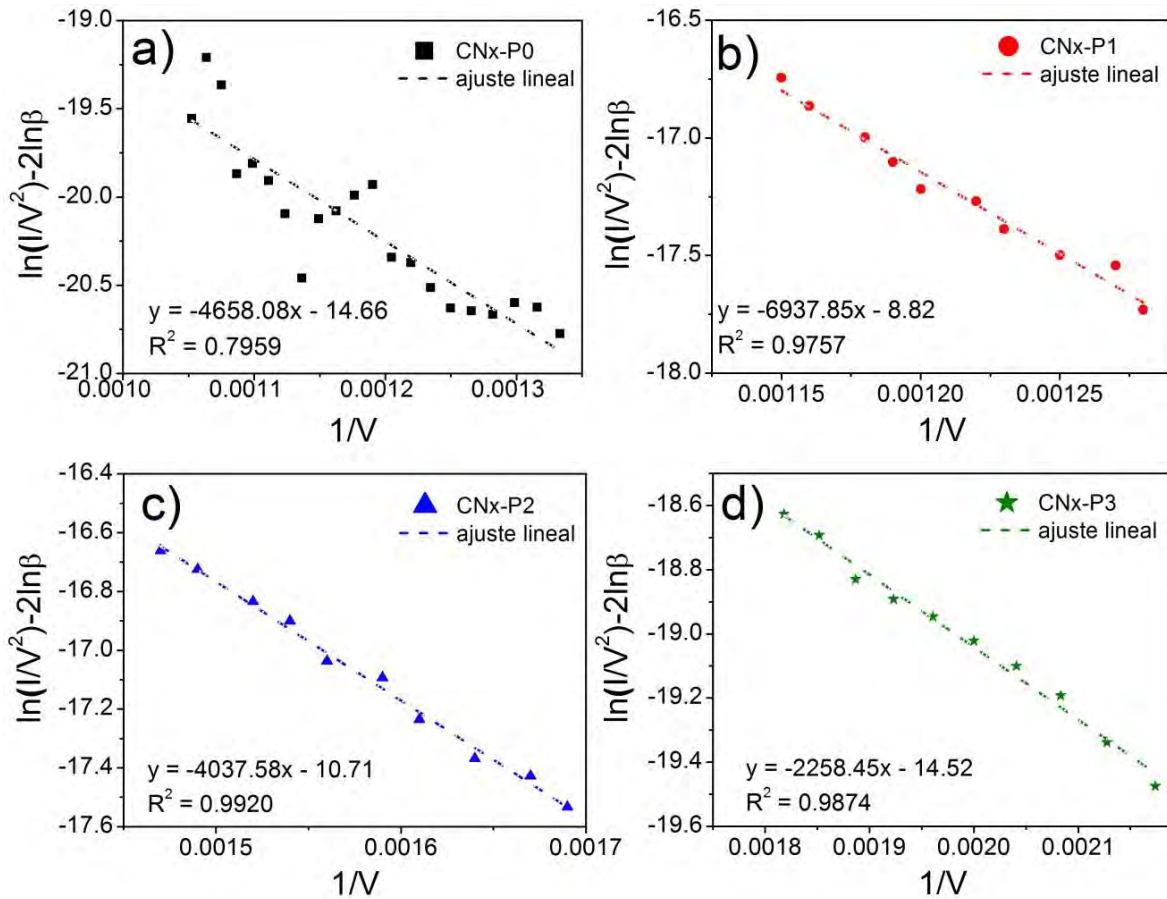


Figura 3.37. Curvas de FN con ajuste de una recta teórica en la región lineal para (a) CNx-P0, (b) CNx-P1, (c) CNx-P2 y (d) CNx-P3.

El campo de encendido F_{ON} y de umbral F_{TH} , definidos previamente como los campos macroscópicos requeridos para las densidades de corriente $10 \mu A/cm^2$ y $10 mA/cm^2$, respectivamente, se muestran en la Tabla 3.2. Estos valores dependen de la densidad de corriente alcanzada en cada muestra, para tal fin se han estudiado en detalle cada uno de los casos a partir de las gráficas de emisión de campo (Figura 3.35 y Figura 3.38) en donde se puede ver que CNx-P0 logró los valores de voltaje de encendido y de umbral requeridos pese a que la respuesta de la curva de emisión no fue muy buena. CNx-P0 emitió una corriente máxima de $11.59 \mu A$ y una densidad de corriente de $20 mA/cm^2$, un factor beta de 1790.31 y área de emisión $5.58E-04 cm^2$.

En el caso de la estructura con morfología de polígonos, CNx-P1, mostrados en la Figura 3.32b la corriente obtenida fue mayor que para el caso de CNx-P0 de aproximadamente $120.8 \mu A$ y una densidad de corriente muy baja $0.53 mA/cm^2$, cuyo factor beta obtenido fue 1116.20 y área total de emisión de $1.92E-01 cm^2$. La estructura con forma de manojos o columnas, CNx-P1, mostrada en la Figura

3.32b, también alcanzó corriente de emisión alta de aproximadamente $125 \mu\text{A}$ y sin embargo la densidad de corriente fue baja de aproximadamente 4.33 mA/cm^2 , con factor beta de 2008.20 y área total de emisión de $2.90\text{E-}02 \text{ cm}^2$, valores mayores que los obtenidos para CNx-P1. Los máximos valores de corriente de emisión, densidad de corriente y factor beta fueron obtenidos para las estructuras con forma de pino, CNx-P3, cuyos valores son $120 \mu\text{A}$, 188.15 mA/cm^2 y 3889.48, respectivamente. El área de emisión para esta muestra fue $6.42\text{E-}04 \text{ cm}^2$, mayor que para todos los casos anteriores. Los campos macroscópicos requeridos para las densidades de corriente $10 \mu\text{A/cm}^2$ y 10 mA/cm^2 en cada muestra arrojaron los valores que se muestran en la Tabla 3.2 para el campo de encendido F_{ON} y campo de umbral F_{TH} . Aunque las curvas de emisión de la muestra CNx-P0 fueron muy inestables, se alcanzaron ambos campos de encendido y de umbral, $3.15 \text{ V}/\mu\text{m}$ y $4.55 \text{ V}/\mu\text{m}$, inferiores a los obtenidos para el caso de las estructuras con tipo pino, CNx-P3, que son campos de encendido y de umbral, $0.55 \text{ V}/\mu\text{m}$ y $1.60 \text{ V}/\mu\text{m}$.

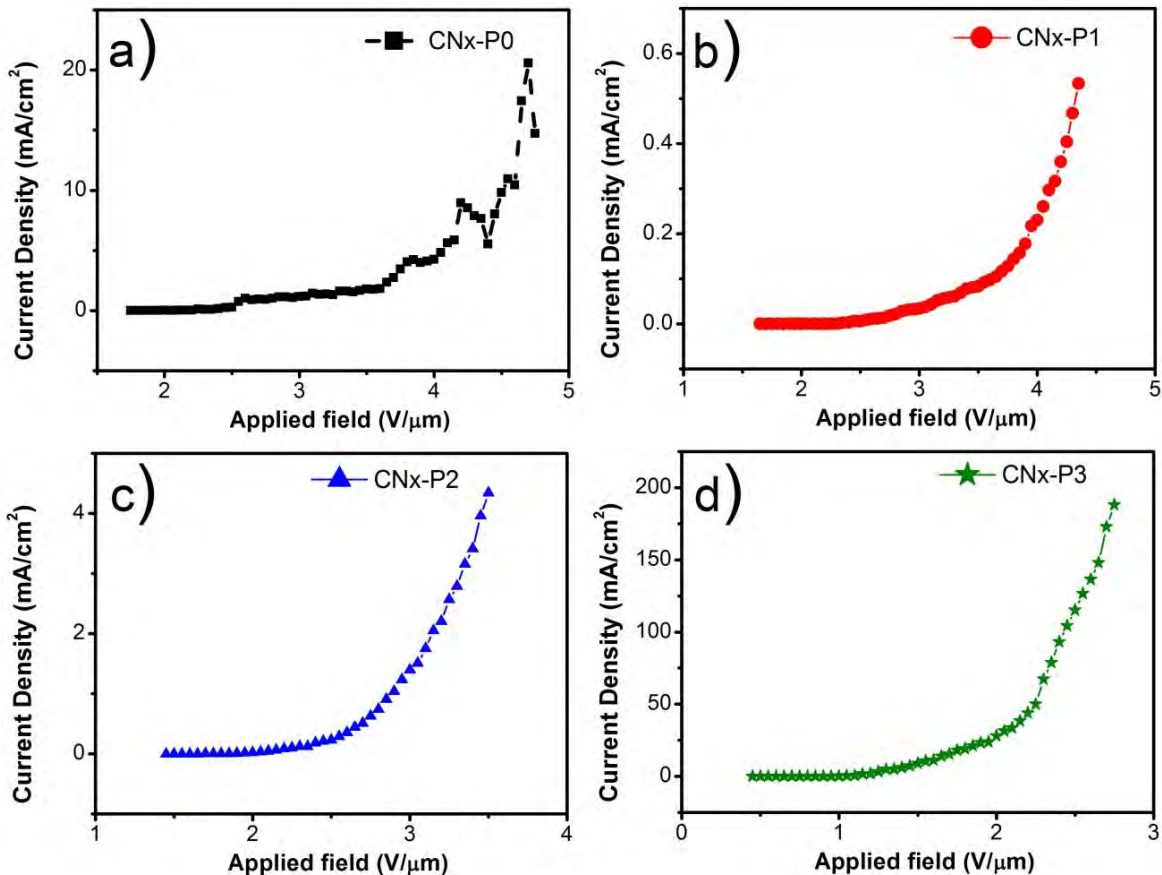


Figura 3.38. Curvas de emisión de campo J-F para las muestras (a) CNx-P0, (b) CNx-P1, (c) CNx-P3 y (d) CNx-P4. Las curvas de emisión de campo están presentadas en densidad de corriente.

Para los casos de las estructuras tipo polígonos (CNx-P1) y columnas (CNx-P2) obtuvieron solo los campos de encendido con valores de 2.60 V/ μ m y 1.95 V/ μ m, respectivamente, debido a que las densidades de corriente alcanzadas fueron muy bajas, como ya se había mencionado anteriormente. Los valores de campo de encendido de las estructuras tipo pino (CNx-P2) revelaron tener mejores propiedades de emisión de campo que las estructuras tipo polígonos (CNx-P1) y columnas (CNx-P2). Este hecho puede ser atribuido a que la geometría, distribución y dimensiones favorece considerablemente a las propiedades de emisión con un bajo consumo de energía, tal y como fue mostrado con el valor del voltaje de encendido.

Tabla 3.2. Resumen de los valores que definen las propiedades de emisión de campo en las diferentes estructuras formadas por nanotubos de carbono dopados con nitrógeno crecidos verticalmente sobre sustratos de silicio. Las muestras son nanotubos alineados crecidos sobre la parte superior del sustrato (CNx-P0), estructuras con forma poligonal (CNx-P1), estructuras alineadas con forma de columna (CNx-P2) y estructuras con forma de pino (CNx-P2). Los parámetros que determinan las propiedades de emisión fueron calculadas a partir de los datos en la curva I-V de la Figura 3.34 y son: factor beta (β), área total de emisión (A), campo de encendido (F_{ON}) y voltaje de umbral (F_{TH}).

Muestra	β	A(cm ²)	F_{ON} V/ μ m	F_{TH} V/ μ m
CNx-P0	1790.31	5.58E-04	2.15	4.55
CNx-P1	1116.20	1.92E-01	2.60	-
CNx-P2	2008.20	2.90E-02	1.95	-
CNx-P3	7500	6.42E-02	0.55	1.60

3.5.6. Factores que influyeron en el crecimiento de los pinos

Con el fin de explicar el mecanismo de la formación de la morfología de bosque de pinos observado en los diferentes arreglos de CN_x alineados crecidos perpendicularmente sobre sustrato de óxido de silicio, primero se debe describir cuidadosamente el transporte de la nube de ferroceno (Fe(C₅H₅)₂) y bencilamina (C₇H₉N) acarreada el gas inerte de argón (Ar).

En la Figura 3.39, se muestran los diferentes procesos de la pirolisis que se producen en el experimento de CVD. La Figura 3.39 muestra el proceso de pirolisis de la mezcla de ferroceno y bencilamina; el transporte de la mezcla presente en el aerosol generado (color naranja) se realiza mediante el flujo de argón; esta nube se descompone dentro de la zona del horno. En los primeros 5 cm, la temperatura no es estable, va incrementando gradualmente alrededor de esta zona, pero no de forma lineal como puede observarse en la Figura 3.22 (véase también el perfil de temperatura mostrado en esta Figura).

Durante el proceso de pirolisis, la descomposición del ferroceno ocurre a temperaturas mayores que 500 ° C con la liberación del átomo de hierro contenido en la molécula, el paso siguiente es la reacción química: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_5\text{H}_6 + \text{C}_9\text{H}_8 + \text{etc.}$, y la formación de hidrocarburos reactivos [56-57].

Por otra parte, la bencilamina se descompone a una temperatura superior a 600 ° C y se convierte en benceno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8), benzonitrilo ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$), cianuro de hidrógeno (CHN) y amoníaco (NH_3). Después de esta descomposición, el material gaseoso resultante es una mezcla que contiene hierro, carbono reactivo e hidrocarburos (ver la representación en color vino de este gas en el interior del tubo de cuarzo de la Figura 7a). En este proceso, el hierro, que es químicamente reactivo con el carbono tiende a formar aglomeraciones cubiertas con carbono reactivo.

Luego, el exceso de carbono conduce a la formación de nanopartículas cubiertas con una o varias capas de carbono grafitico o a la formación de la estructura tubular con una o capas múltiples dando lugar a los nanotubos de carbono [58]. Las aglomeraciones metálicas o nanopartículas pueden llegar a medir hasta 50 nm, y pueden contener hierro o carburo de hierro; estas fases se forman entre 400-800 ° C.

Este proceso se realiza en condiciones convencionales de síntesis durante el método de CVD, es decir a presión atmosférica y flujo uniforme, en donde el material resultante es también uniforme y los nanotubos de carbono crecen verticalmente alineados después de unos pocos segundos [59-61]. Los nanotubos de carbono que conforman las estructuras microscópicas denominadas “pinos” crecieron en la parte inferior del sustrato de Si/SiO₂. Es decir, en este caso, las especies contenidas en el flujo (mezcla que contiene hierro, carbono reactivo, hidrocarburos y nitrógeno) además de crecer en la parte superior del sustrato, también circularon por debajo del sustrato en el espacio comprendido entre el sustrato y el tubo de cuarzo.

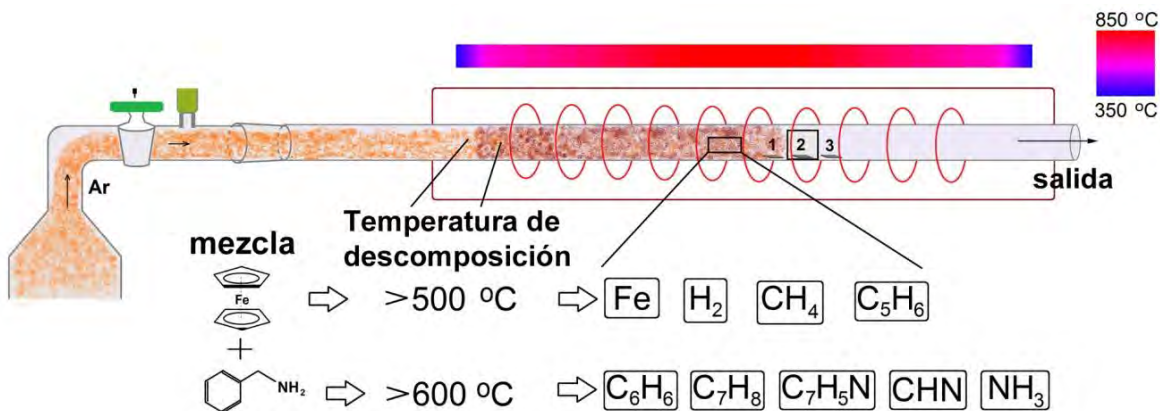


Figura 3.39. Representación esquemática del proceso CVD en donde se describe detalladamente la descomposición de la pirólisis de la mezcla compuesta por ferroceno ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) y bencilamina ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) dentro del tubo de cuarzo a partir de sus temperaturas.

La Figura 3.40 muestra una representación esquemática de la sección transversal del tubo de cuarzo, del sustrato y del espacio formado entre estos, al cual hemos llamado espacio reducido. El término “espacio reducido” está tomado a partir de la síntesis y crecimiento de nuevas estructuras compuestas por nanotubos de carbono en espacios que han sido afectados por alguna situación de espacio o por otras circunstancias físicas. El radio del tubo de cuarzo es 1.27 cm y el ancho del sustrato es 1cm. El área del tubo de cuarzo es A_1 y el área transversal del espacio reducido es A_2 fueron calculadas a partir del radio del tubo de cuarzo y del tamaño del sustrato, respectivamente.

La razón del área transversal del tubo y el área transversal del espacio reducido es de aproximadamente 71.71. La entrada del flujo en el espacio reducido afecta la distribución de los aglomerados de nanopartículas metálicas catalíticas, que conduce a la nucleación y crecimiento de los nanotubos de carbono en momentos diferentes.

La Figura 2.41 es una micrografía SEM de lado inferior del sustrato número 2. Junto a la imagen se SEM se colocó un dibujo que representa la distribución de las topografía del sustrato después de la pirólisis, en donde se ha coloreado las microestructuras producidas con nanotubos de carbono, los círculos azules representan la región para las columnas cilíndricas con altura aproximada de $91,26 \pm 7,22$ m de altura y $2,66 \pm 0,61$ micras de diámetro; los círculos azules grandes con un punto negro en la centro son pequeñas columnas con la morfología de casi pino cuyas dimensiones aproximadas son $66,34 \pm 12,19$ m de altura y $4,07 \pm 0,57$ micras de diámetro; después de estas estructuras hay una zona en color rojo, en donde se forman los pinos con diámetros diferentes, los

cuales son círculos verdes claro con verde oscuro en el centro y dimensiones aproximadas de $39,47 \pm 5,73$ micras y el diámetro del centro es $2,29 \pm 0,037$ m.

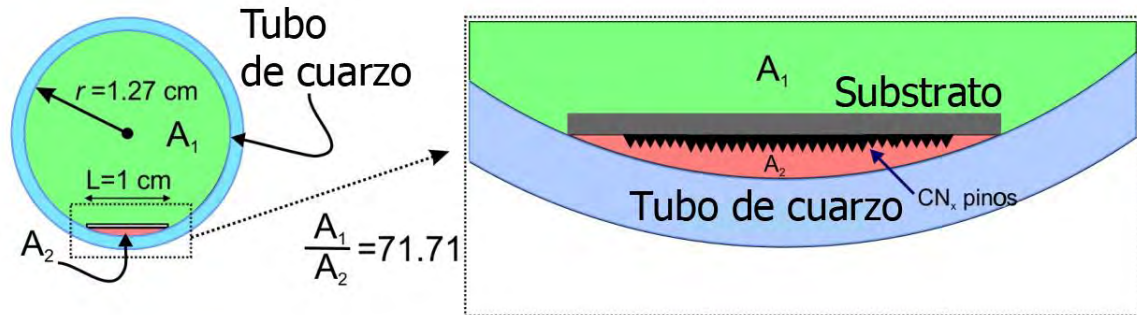


Figura 3.40. La sección transversal del tubo con un radio $r = 1.27$ cm. El rectángulo punteado encierra la posición del sustrato, cuya ampliación se muestra a la derecha. El sustrato tiene una anchura $x = 1$ cm. Como puede verse en la sección transversal del espacio cerrado limitado por el sustrato y el tubo de cuarzo forma un espacio reducido con geometría de lúnula con separación máxima de 0,1 cm.

En la región roja que rodea los pines hay nanotubos alineados de aproximadamente el mismo tamaño: $11,2 \pm 1,43$ micras. Después de los pines se encuentra la estructura con forma poligonal. En el centro de esta estructura poligonal el diámetro aproximado es de $69,77 \pm 9,42$ micras y contiene una punta pequeña emergente en color amarillo de aproximadamente $18,15 \pm 3,43$ m de altura y $2,03 \pm 0,30$ m de diámetro. En general se pueden distinguir tres estructuras principales: i) columnas cilíndricas, que son las estructuras más largas, formadas en el borde del sustrato (en la entrada del espacio reducido) ii) las estructuras de pino formadas antes de la parte media del sustrato; iii) la estructura de polígono, crecido en la parte central. Además, el diámetro de las columnas cilíndricas que crecen en la entrada coincide con el diámetro de las puntas de los pines y de los polígonos.

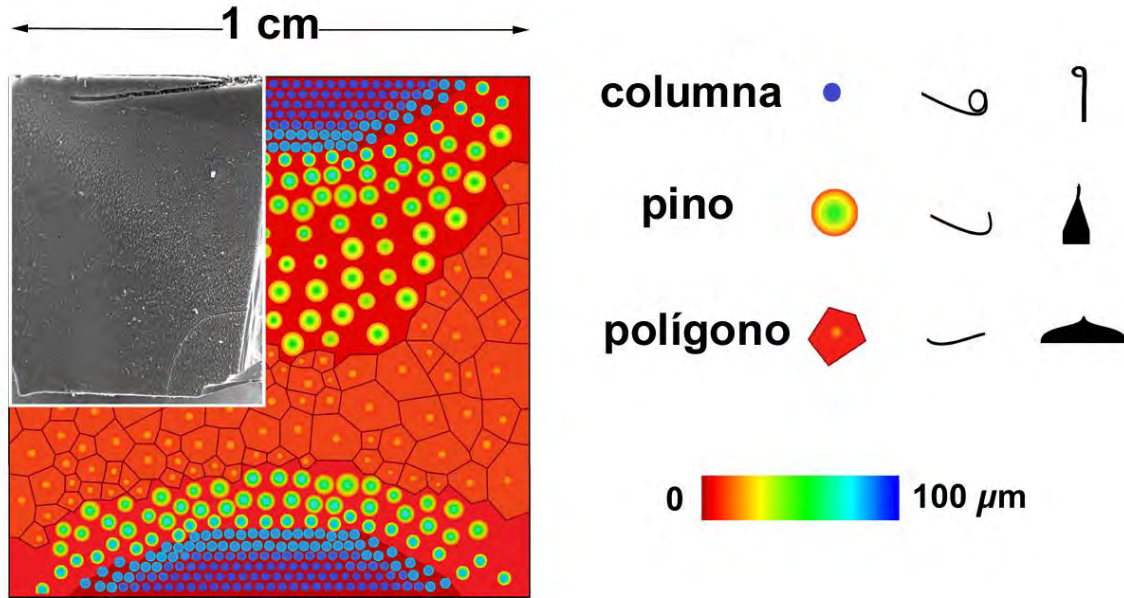


Figura 3.41. Mapeo artificial de la topografía de la micrografía SEM de alturas y de distribución de las diferentes estructuras: los las columnas cilíndricas se forman en el borde del sustrato, a la entrada inmediata y a la salida del flujo, conforme se mueve a través del espacio reducido e interacciona con el sustrato se forman primero los pinos y luego los polígonos, conforme esto pasa, se va reduciendo la altura y el anchos se incrementa.

3.6. Conclusiones

La versatilidad del método de depósito químico de vapor (CVD) permitió modificar su configuración experimental, que consistió principalmente en el reacomodo de la zona de salida del material residual. Este cambio en la configuración permitió la producción de un micro-arreglo compuesto por estructuras con forma de pino distribuido aleatoriamente en el sustrato usado. Las estructuras tipo pino las conforman nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN_x) crecidos verticalmente alineados sobre la superficie del sustrato, que debido a que crecieron con diferentes longitudes tomaron una configuración irregular muy similar a un bosque de pinos; cada estructura tipo pino tiene CN_x de diferentes distancias que van disminuyendo desde el centro a las periferias.

Un aspecto importante por mencionar es que estos micro-arreglos fueron obtenidos mediante un solo paso en el CVD y no fue necesaria preparación previa del sustrato ni preparación posterior, como muchos de los métodos para sintetizar micro-arreglos basados en CNT lo requieren. Además del cambio en la configuración experimental del CVD, se exploró en zonas en donde generalmente se desechan los CNT, que es la parte inferior del sustrato.

La caracterización por SEM permitió explorar los sustratos utilizados y comparar su morfología. Por medio de Raman se apreció que las muestras son homogéneas desde la base hacia la punta de los pinos. Aunque son de muy baja cristalinidad. El TGA reveló que la muestra que crece en la parte inferior del sustrato tiene diferente reactividad que la muestra que se recoge en la pared del tubo de cuarzo.

Los pinos tienen buenas propiedades de emisión comparadas con otras estructuras reportadas en las referencias, pues de obtuvieron voltajes de encendido y de umbral, bajos $0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ y $1.6 \text{ V}/\mu\text{m}$, respectivamente; el factor beta calculado a partir de las curvas de emisión fue 7500, alcanzando un a máxima densidad de corriente de hasta $190 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Los pinos mostraron ser mejores emisores que las demás morfologías que crecen en las diferentes zonas del sustrato. En las columnas lo que afecta es el apantallamiento debido a si cercanía y los polígonos son muy achatados, cortos y muy dispersos, reduciendo el área total de emisión.

Los factores que ocasionaron la formación de la morfología tipo pino están estrechamente relacionados con el cambio inducido en el CVD. Sin embargo, hay otros factores que posiblemente lo afectaron, como el orden de los sustratos, pues las morfologías en ellos fueron muy similares pero los pinos solo se formaron bien en el sustrato del centro. Además el espacio reducido entre el tubo de cuarzo y el sustrato determinó la distribución de los tubos en el sustrato por medio de la formación de lunas cuyas dimensiones están relacionadas con el arco de tubo confinado por el sustrato. Es la primera vez que se obtienen arreglos de estructuras microscópicas, conformadas por nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, con propiedades de emisión de campo importantes en un proceso de un solo paso. Es importante hacer notar que muy recientemente se ha estado descubriendo la posibilidad de cambiar levemente el montaje del método de CVD para producir formidables estructuras de nanotubos de carbono auto-ensambladas. Se considera que este trabajo es una contribución hacia ese objetivo.

3.7. Referencias

- [1]. **J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer.** Biochemistry. Section 1.3. [aut. libro] W. H. Freeman. *Chemical Bonds in Biochemistry.* s.l. : 5th edition., 2002.
- [2]. **R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer.** *Carbon nanotubes--the route toward applications*, 2002, Science, 297(5582), 787-792.
- [3]. **M. Terrones.** *Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications*, 2004, Int. Mater. Rev., 49(6), 325-377.
- [4]. **R. Stratton.** *Theory of field emission from semiconductors*, 1962, Phys. Rev, 125(1), 67-82.

- [5]. **R. H. Fowler, L. Nordheim.** *Electron Emission in Intense Electric Fields*, 1928, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 119 , 173-181 .
- [6]. **J.M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, N. Weiss.** *Carbon nanotube films as electron field emitters*, 2002, Carbon, 40, 1715–1728.
- [7]. **B. Zeng, Z. Ren.** Field emission of carbon nanotubes. *Nanoscience in biomedicine*. Tsinghua, Beijing, Berlin : Shi D, editor, 2009, 588-617.
- [8]. **Y. Cheng, O. Zhou.** *Electron field emission from carbon nanotubes*, 2003, Comptes Rendus Physique, 4(9), 1021-1033.
- [9]. **F. Léonard.** *The Physics of Carbon Nanotube Devices*. Norwich, NY : William Andrew Inc., 2009.
- [10]. **A. Zhbanov, E. Pogorelov, Y. C. Chang.** *Carbon nanotube field emitters*, 2010, InTech, 271-350.
- [11]. **F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, M. Sarno, C. Altavilla, S. Santandrea, P. Ciambelli, A.M. Cucolo.** *Field emission properties of as-grown multiwalled carbon nanotube films*, 2012, Carbon, 50(1), 163–169.
- [12]. **K. Ghosh, M. Kumar, T. Maruyama, Y. Ando.** *Tailoring the field emission property of nitrogen-doped carbon nanotubes by controlling the graphitic/pyridinic substitution*, 2010, Carbon, 48(1), 191-200.
- [13]. **L. A. Chernozatonskii, Y. V. Gulyaev, Z. Y. Kosakovskaya, N. I. Sinitsyn, G. V. Torgashov, Yu. F. Zakharchenko, E. A. Fedorov, V. P. Valchuk.** *Electron field emission from nanofilament carbon films*, 1995, Chem. Phys. Lett. , 233(1), 63–68.
- [14]. **W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte.** *A carbon nanotube field-emission electron source*, 1995, Science, 270(5239), 1179–1180.
- [15]. **A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E Smalley.** *Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire*, 1995, Science, 269(5230), 1550–1553.
- [16]. **Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, R.-P. H. Chang.** *A nanotube-based field-emission flat panel display*, 1998, Appl. Phys. Lett., 72(22), 2912–2913.
- [17]. **Y. Saito, Uemura, S.** *Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources*, 2000, Carbon, 38(2), 169–182.
- [18]. **N. De Jonge, J. M. Bonard.** *Carbon nanotube electron sources and applications*, 2004, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 362(1823), 2239-2266.
- [19]. **J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forró, A. Châtelain.** *Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism*, 1999, Appl. Phys. A, 69, 245–254.
- [20]. **J. M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L. O. Nilsson.** *Field emission from carbon nanotubes: the first five years, 2001*, Solid-State Electronics, 45(6), 893-914.
- [21]. **S. Iijima, T. Ichihashi.** *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, 1993, Nature, 363, 603 – 605.
- [22]. **S. Iijima.** *Helical microtubules of graphitic carbon* Nature, 1991, 354(6348) , 56-58.
- [23]. **A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E.**

- Fischer and R.E. Smalley.** *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*, 1996, *Science*, 273(5274), 483-487.
- [24]. **R.T.K. Baker.** *Catalytic growth of carbon filaments*, 1989, *Carbon*, 27(3), 315-323.
- [25]. **N. M. J. Rodriguez.** *A review of catalytically grown carbon nanofibers*, 1993, *J. Mater. Res.* , 8(12), 3233-3250.
- [26]. **P. Sarrazin.** *Field Emission.* [aut. libro] M. Meyyapan. *Carbon Nanotubes: Science and Applications.* s.l. : CRC Press, 2004.
- [27]. **L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. M. Bonard, K. Kern.** *Scanning field emission from patterned carbon nanotube films*, 2000, *Appl. Phys. Lett.*, 76(15), 2071-2073.
- [28]. **T. Utsumi.** *Vacuum microelectronics: what's new and exciting*, 1991, *IEEE Trans. Electron Devices*, 38(10), 2276-2283.
- [29]. **Y. Y., Wang, S., Gupta, J. M., Garguilo, Z. J., Liu, L. C., Qin, R. J. Nemanich.** *Growth and field emission properties of small diameter carbon nanotube films*, 2005, *Diamond Relat. Mater.*, 14(3), 714-718.
- [30]. **C. Tang, D. Golberg, Y. Bando, F. Xu, B. Liu.** *Synthesis and field emission of carbon nanotubular fibers doped with high nitrogen content*, 2003, *Chem. Comm.*, 3050-3051.
- [31]. **I. Lahiri, R. Seelaboyina, J. Y. Hwang, R. Banerjee, W. Choi.** *Enhanced field emission from multi-walled carbon nanotubes grown on pure copper substrate*, 2010, *Carbon*, 48(5), 1531-1538.
- [32]. **W. F. Jiang, H. S. Hao, Y. S. Wang, L. Xu, T. J. Zhang.** *Influence of growth time on field emission properties from carbon nanotubes deposited on arrayed nanoporous silicon pillars*, 2011, *Appl. Surf. Sci.* , 257(15), 6336-6339.
- [33]. **S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, H. Dai.** *Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties*, 1999, *Science*, 283, 512-4.
- [34]. **A. Pandey, A. Prasad, J. Moscatello, B. Ulmen, Y. K. Yap.** *Enhanced field emission stability and density produced by conical bundles of catalyst-free carbon nanotubes*, 2010, *Carbon* 48(1). 287-292.
- [35]. **A. A. Kuznetzov, S. B. Lee, M. Zhang, R. H. Baughman, A. A. Zakhidov.** *Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays*, 2010, *Carbon*, 48(1), 41-46.
- [36]. **H. Chen, A. Roy, J. B. Baek, L. Zhu, J. Qu, L. Dai.** *Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications*, 2010, *Mater. Sci. Eng., R*, 70(3), 63-91.
- [37]. **E. Muñoz-Sandoval, V. Agarwal, J. Escorcia-García, D. Ramírez-González, M. M. Martínez-Mondragón, E. Cruz-Silva, D. Meneses-Rodríguez, J. A. Rodríguez-Manzo, H. Terrones, M. Terrones.** *Architectures from aligned nanotubes using controlled micropatterning of silicon substrates and electrochemical methods*, 2007, *Small*, 3(7), 1157-1163.
- [38]. **F. Zeng, X. Li, W. Liu, S. Qiao, H. Ma, R. Zhang, L. S. Xia, Y. Chen, X. G. Liu, H. Zhang.** *Synthesis of CNT film on the surface of micro-pyramid array*

- and its intense pulsed emission characteristics, 2012, Chin. Sci. Bull., 57(14), 1739-1742.
- [39]. **J. P. Edgeworth, D. P. Burt, P. S. Dobson, J. M. R. Weaver, J. V. Macpherson.** *Growth and morphology control of carbon nanotubes at the apexes of pyramidal silicon tips.* *Nanotechnology*, 2010, *Nanotechnology*, 21(10), 105605-105614.
- [40]. **S. Li, H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, L. Jiang, D. Zhu.** *Superhydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes*, 2002, *J. Phys. Chem. B*, 106(36), 9274-9276.
- [41]. **D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima.** *Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes*, 2006, *Nat. Mater.*, 5(12), 987-994.
- [42]. **S. Tawfick, M. De Volder, A. J. Hart.** *Structurally programmed capillary folding of carbon nanotube assemblies*, 2011, *Langmuir*, 27(10), 6389-6394.
- [43]. **N. Chakrapani, B. Wei, A. Carrillo, P. M. Ajayan, R. S. Kane.** *Capillarity-driven assembly of two-dimensional cellular carbon nanotube foams*, 2004, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101(12), 4009-4012.
- [44]. **M. De Volder, S. H. Tawfick, S. J. Park, D. Copic, Z. Zhao, W. Lu, A. J. Hart.** *Diverse 3D microarchitectures made by capillary forming of carbon nanotubes*, 2010, *Adv. Mater.*, 22(39), 4384-4389.
- [45]. **K. S. Hazra, N. A. Koratkar, D. S. Misra.** *Improved field emission from multiwall carbon nanotubes with nano-size defects produced by ultra-low energy ion bombardment*, 2011, *Carbon*, 49(14), 4760-4766.
- [46]. **A. Dollet.** *Multiscale modeling of CVD film growth—a review of recent works*, 2004, *Surf Coat Tech*, Vols. 177 –178, 245–251.
- [47]. **F. Lupo, J.A. Rodriguez-Manzo, A. Zamudio, A.L. Elias, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Muramatsu, R. Kamalakarana, H. Terrones, M. Endo, M. Rühle, M. Terrones.** *Pyrolyticsynthesis of longstrands of largediametersingle-walledcarbonnanotubes at atmosphericpressure in the absence of sulphur and hydrogen*, 2005, *Cheml Phys Lett*, 410(4–6), 384–390.
- [48]. **F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A. L. Elias, H. Son, E. B. Barros, S. G. Chou, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus.** *Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes*, 2006, *Chem Phys Lett*, 424(4-6), 345–352.
- [49]. **M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J. P. Zhang, A. K. Cheetham.** *Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures.* 1999, *Appl Phys Lett*, 75(25), 3932.
- [50]. **B. G. Sumpter, V. Meunier, Romo- J. M. Herrera, E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, H. Terrones, D. J. Smith, M. Terrones.** *Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube Growth: Diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation*, 2007, *ACS Nano*, 1(4), 369-375.
- [51]. **J. Campos-Delgado, Romo- J.M. Herrera, X.T. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba,**

- H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones. *Bulk production of a new form of sp² carbon: crystalline graphene nanoribbons*, 2008, Nano Lett, 8(9), 2773–2778.
- [52]. J. Ortiz-Medina, M. L. García-Betancourt, X. Jia, R. Martínez-Gordillo, M. A. Pelagio-Flores, D. Swanson, A. L. Elías, Humberto R. Gutiérrez, E. Gracia-Espino, V. Meunier, J. J. Owens, B. G. Sumpter, E. Cruz-Silva, F. J. Rodríguez-Macías, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, M. S. Dresselhaus, H. Terrones, M. Terrones. *Nitrogen-Doped Graphitic Nanoribbons: Synthesis, Characterization and Transport*, 2013, Adv. Funct. Mater.
- [53]. G. S. Sawhney. *Fundamentals of fluid mechanics*. s.l.: 2nd. Ed. IK International Publishing House Pvt Ltd, 2011.
- [54]. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. New York, USA : John Wiley & Sons, Inc, 2002, 2nd edition.
- [55]. S. Gupta, R. J. Patel. *Changes in the vibrational modes of carbon nanotubes induced by electron-beam irradiation: resonance Raman spectroscopy*, 2007, J. Raman Spectrosc., 38(2), 188–199.
- [56]. A. Barreiro, S. Hampel, M. H. Rummeli, C. Kramberger, A. Gruneis, K. Biedermann, A. Leonhardt, T. Gemming, B. Buchner, A. Bachtold, T. Pichler. *Thermal Decomposition of Ferrocene as a Method for Production of Single-Walled Carbon Nanotubes without additional carbon sources*, 2006, J. Phys. Chem. B , 110(42), 20973-20977.
- [57]. A. Leonhardt, S. Hampel, C. Müller, I. Mönch, R. Koseva, M. Ritschel, D. Elefant, K. Biedermann, B. Büchner. *Synthesis, Properties, and Applications of Ferromagnetic-Filled Carbon Nanotubes*, 2006, Chem. Vap. Deposition, 12(6), 380–387.
- [58]. N. Koprinarov, M. Konstantinova, T. Ruskov, I. Spirov, M. Marinov, Ts. Tsacheva. *Ferromagnetic Nanomaterials Obtained by Thermal Decomposition of Ferrocene in a Closed Chamber*, 2007, Bulg. J. Phys, 34(s1), 17–32.
- [59]. H. Hiraki, N. Jiang, H. X. Wang, A. Hiraki. *Electron emission from nano-structured carbon composite materials an important role of the interface for enhancing the emission*, 2006, J. Phys. IV France, 132, 111–5.
- [60]. L. Zhang, Z. Li, Y. Tan, G. Lolli, N. Sakulchaicharoen, F. G. Requejo, B. S. Mun, and D. E. Resasco. *Influence of a Top Crust of Entangled Nanotubes on the Structure of Vertically Aligned Forests of Single-Walled Carbon Nanotube*, 2006, Chem. Mater, 18(23), 5624-5629.
- [61]. C. Bower, W. Zhu, S. Jin, O. Zhou. *Plasma-induced alignment of carbon nanotubes*, 2000, Appl. Phys. Lett., 77(6), 830.

Capítulo 4

“Dopaje de Nanolistones de grafito”

En este capítulo se describe la síntesis de nanolistones de grafito (GNR) dopados con nitrógeno mediante depósito químico de vapor (CVD). El dopante se obtuvo principalmente de pirazina en concentraciones bajas (0.1-0.3% en peso) y altas (de 1-3% en peso sobre la solución original usada en la síntesis de nanolistones grafiticos). En general se hace una revisión bibliográfica sobre la síntesis de nanomateriales de carbono laminares dopados, como grafito, nanografito, grafeno, grafino, nanolistones de grafeno, nanolistones grafiticos, nanotubos y nanofibras de carbono multicapa. Se revisa en breve las propiedades y aplicaciones de las nanoestructuras laminares dopadas. Se detalla la metodología usada para realizar la síntesis de nanolistones grafiticos dopados con nitrógeno mediante CVD. Se explica también la zona de donde fueron tomadas las muestras a caracterizar. Las muestras se caracterizaron mediante SEM; Raman, RX, TGA, XPS, haciendo énfasis en la morfología que fue modificada al introducir el dopante en la red grafitica.

4.1. Introducción

En plena era del carbono, sus alótropos con arquitecturas laminares han jugado un rol importante en el avance científico, principalmente en el área de nanociencias y nanotecnología. Aunque el diamante y el grafito representaban los únicos alótropos naturales conocidos durante largo tiempo, hasta que el C60 o fullerenos, con arquitectura similar a un balón de futbol, fue observado por primera vez en 1985. Seguido por la elucidación de la estructura de los CNT en 1991, aunque en los 60s se observaron por primera vez diferentes tipos de fibras por el grupo de Endo en los 60s. El auge del grafeno surge por su descubrimiento en 2004, lo que valió el premio nobel a Geim y Novoselov en 2010. Recientemente se ha propuesto teóricamente, otro tipo de configuración laminar del carbono, llamado

grafino, que combina las hibridaciones sp y sp^2 . El esquema de la Figura 4.1 representa la historia de los alótropos sintéticos descubiertos y obtenidos experimentalmente, iniciando con los fulerenos, hasta el grafino que hasta ahora no ha sido obtenido en el laboratorio [1].

Las estructuras laminares son aquellas que están compuestas por una o más capas de grafeno, la madre de las estructuras basadas en una hibridación sp^2 [2]. El origen de la configuración laminar se debe a que el carbono, que ocurre en muchas formas, toma un arreglo hexagonal único que sirve como bloque de construcción básico de algunos de los nanomateriales de carbono. A esto se debe que las nanoestructuras hayan sido estudiadas por durante más de medio siglo hasta la fecha [3]. Encontrando hasta ahora, múltiples propiedades multifuncionales que extiende el rango de oportunidades y aplicaciones en la tecnología actual [4].

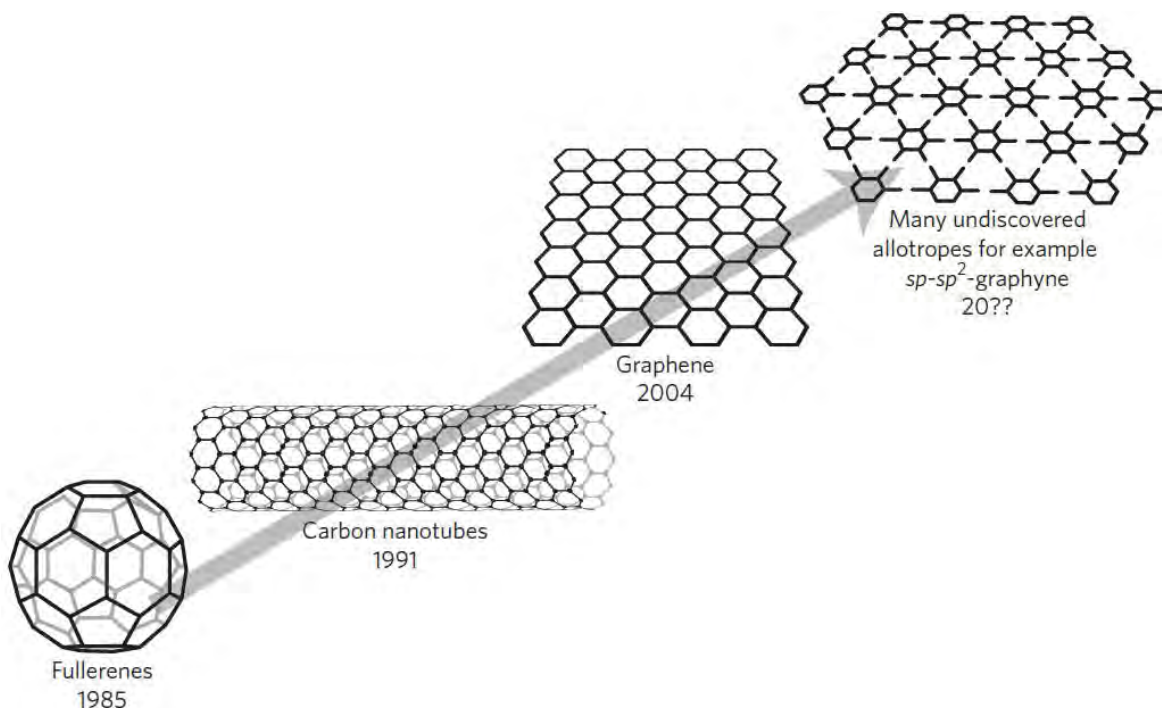


Figura 4.1. Esquema de los descubrimientos de los alótropos del carbono artificiales. De ellos los fulerenos son los más estudiados. Aunque el auge del grafeno despertó el interés en el mundo de la ciencia debido a sus propiedades fascinantes. La expectativa de la observación de nuevos alótropos, como el grafino ha hecho que actualmente se estudien sus propiedades físicas y química, teóricamente, ya que hasta ahora no se ha observado experimentalmente [1].

El grafeno es la representación ideal del nanocarbono sp^2 consistente de una monocapa reminiscente a un panal de abejas (véase la figura 1a). Este sistema en dos dimensiones (2D) es idealmente infinito en el plano, con un sólo átomo de espesor. Cuando se apilan dos láminas de grafeno, se le llama bicapa de grafeno (2-LG, Figura 1b). Tres hojas dan grafeno apiladas resultan en grafeno tricapa (3-LG), como se muestra en la Figura 1d, y muchas capas de grafeno resultan en grafito. Un pedazo de grafito con dimensiones de cientos de nanómetros o menos, se llama nanogrfito, representado un sistema cero-dimensional (0E). Una tira de grafeno estrecha (menor a los 100 nm de ancho) se denomina nanolistones de grafeno, y algunos de estos nanolistones también se pueden apilar para hacer una nanocinta multicapa unidimensional (1D). Al enrollar cilíndricamente una pieza de grafeno se forma un nanotubo de carbono de pared simple (SWNT, ver Figura 1g). Mediante la adición de dos o más capas de grafeno enrollados y formando cilindros concéntricos, se obtienen nanotubos de carbono de doble o multicapa (MWNT) que representan estructuras unidimensionales (1D) [2-4].

4.2. Nanoestructuras de carbono laminares

En primer lugar se mencionan las estructuras laminares basadas en grafeno que están compuestas por la interposición de una o más capas de carbono con configuración hexagonal (sp^2).

4.2.1. Grafito

El grafito se puede considerar como un cristal tridimensional infinito compuesto por capas apiladas de grafeno [5] Dichas capas de grafeno están compuestas por átomos de carbono con hibridación sp^2 (Figura 4.2) [6], cada átomo de carbono está hibridado trigonalmente, formando tres enlaces σ , y uno π , dejando un electrón libre u orbital π deslocalizado perpendicular al plano, que es lo que da el comportamiento eléctrico del grafito (Figura 4.3). La longitud del enlace σ , entre los átomos de carbono es de 1.42 Å, a un ángulo de 120° [7]. Las capas se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals y entre las interacciones de los orbitales π , que son fuerzas débiles y separadas a una distancia de 3.35 Å. El apilamiento de las capas puede tomar dos configuraciones, tales como la secuencia ABABAB... que es característica de la estructura hexagonal del grafito (Figura 4.4a), mientras que la secuencia ABCABC... ocurre en la modificación romboédrica (Figura 4.4b) [5,7-9].

4.2.2. Nanogrfito

El grafito ocurre en diferentes formas, una de ellas, conocida como nanogrfito, que es una partícula de grafito con dimensiones del orden nanométrico y pocas capas (hasta 50 capas) bien ordenadas. Aunque el

nanografito ha emergido como un material prometedor por sus propiedades que quedan determinadas por sus dimensiones, existe bibliografía limitada debido a que otros materiales de carbono, como el grafeno han acaparado la atención de los investigadores [7,10-11]. Lyashenko y colaboradores [10] reportaron la fabricación de películas de nanografito mediante CVD en soporte de silicon con terminaciones de hojuelas libres como las que se presentan en la Figura 4.5: en (a) se presenta la parte superior de la película crecida sobre el sustrato, en donde puede apreciarse que los cristalitas tienen un espesor de 2-20 nm (que son aproximadamente 5 a 50 capas apiladas en el nanografito); y en (b) se aprecia que el espesor de la película tiene un espesor de 1 a 3 μm . Los cristalitas en esta película están distribuidos aleatoriamente y están separados uno de otro de 0.5 a 1 μm . Las capas de grafito están orientadas de manera normal sobre el sustrato. La preparación de este tipo de grafito y sus dimensiones las presentan como materiales con potencial para ser aplicadas en emisión de campo [10,12].

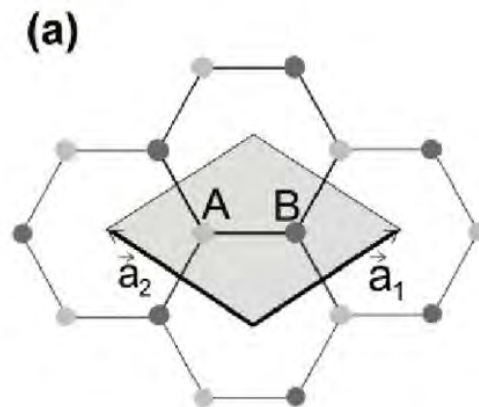


Figura 4.2. Diagrama esquemático que muestra las estructuras de nanocarbono con hibridación sp^2 . (a) grafeno monocapa (1-LG). La celda unitaria (rombo gris) que contiene dos átomos, A y B y a_1 y a_2 son los vectores unitarios de la celda) [6].

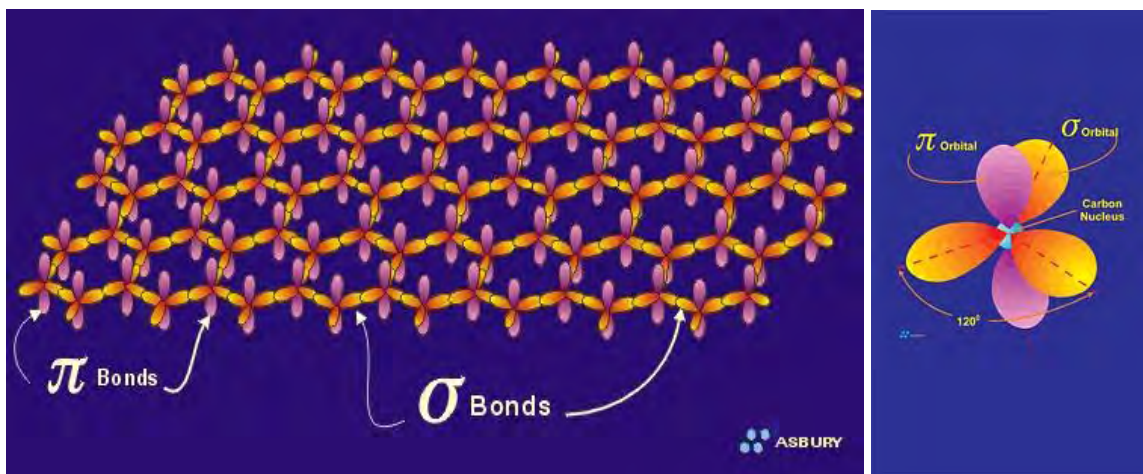


Figura 4.3. Representación esquemática de los orbitales π y σ en la red hexagonal del grafeno [7].

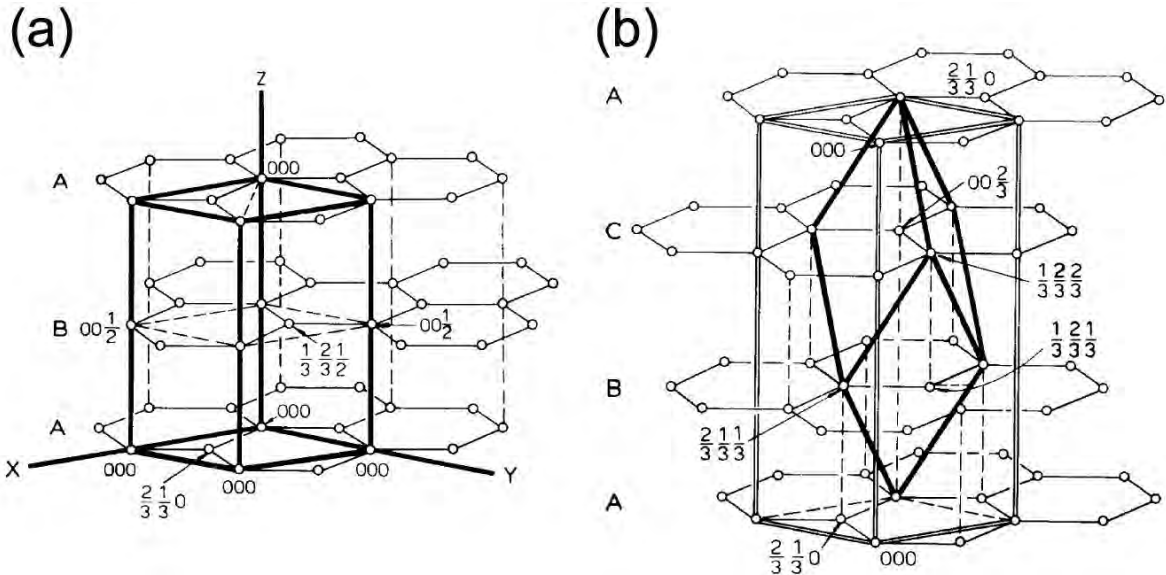


Figura 4.4. (a) Red hexagonal de grafito con apilamiento ABABABA... y (b) con apilamiento romboédrico ABCABC...[7].

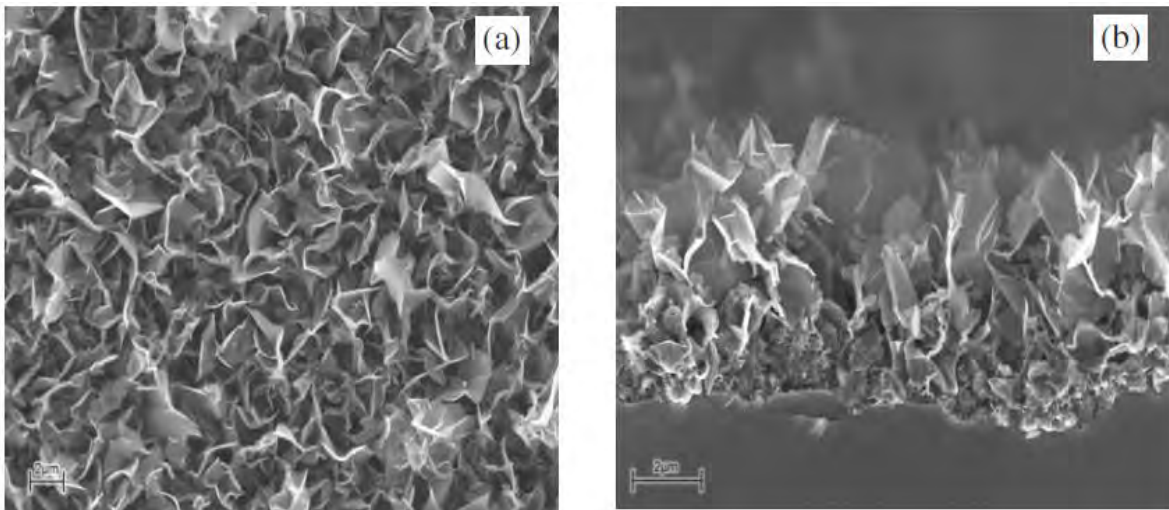


Figura 4.5. Imágenes SEM de películas de nano-grafito obtenidas por CVD: (a) Vista superior de la muestra. (b) Sección transversal de la muestra; el sustrato de Si es la zona gris [10].

4.2.3. Grafeno

El grafeno es una monocapa cristalina bidimensional infinita de átomos de carbono con hibridación sp^2 (ver Figura 4.6a). Las hojas de grafeno son de un átomo de espesor y los átomos de carbono están dispuestos en la estructura hexagonal con dos átomos por celda unidad (ver Figura 4.2) El grafeno se consideró inicialmente con la idea de explicar la formación de los CNT, sin embargo poco a poco los investigadores trataron de obtenerlo experimentalmente [13], sin embargo el auge del grafeno comenzó hasta que Novoselov y colaboradores [14-16] aislaron láminas individuales utilizando uno de los métodos más sencillos basado en exfoliación mecánica colocando cintas adhesivas sobre grafito comercial. Tiempo después se reportaron otros métodos para obtener grafeno [17-19], con el objetivo de producir películas multifuncionales que pueden lucir como la mostrada en la Figura 4.6b [20]. Actualmente se conocen diferentes técnicas para producir grafeno en gran escala, por mencionar algunas técnicas se tienen la mejora en la exfoliación, crecimiento epitaxial, CVD y oxidación química [16-20]. El grafeno es considerada como la madre de todos los materiales grafiticos [2,4], ya que es el componente básico de los nanomateriales de carbono: el grafito se obtiene por el apilamiento de las capas de grafeno, el diamante puede obtenerse a partir de grafeno bajo presión y temperaturas extremas. Los nanotubos de carbono de una dimensión pueden obtenerse a través del enrollamiento de capas de grafeno.

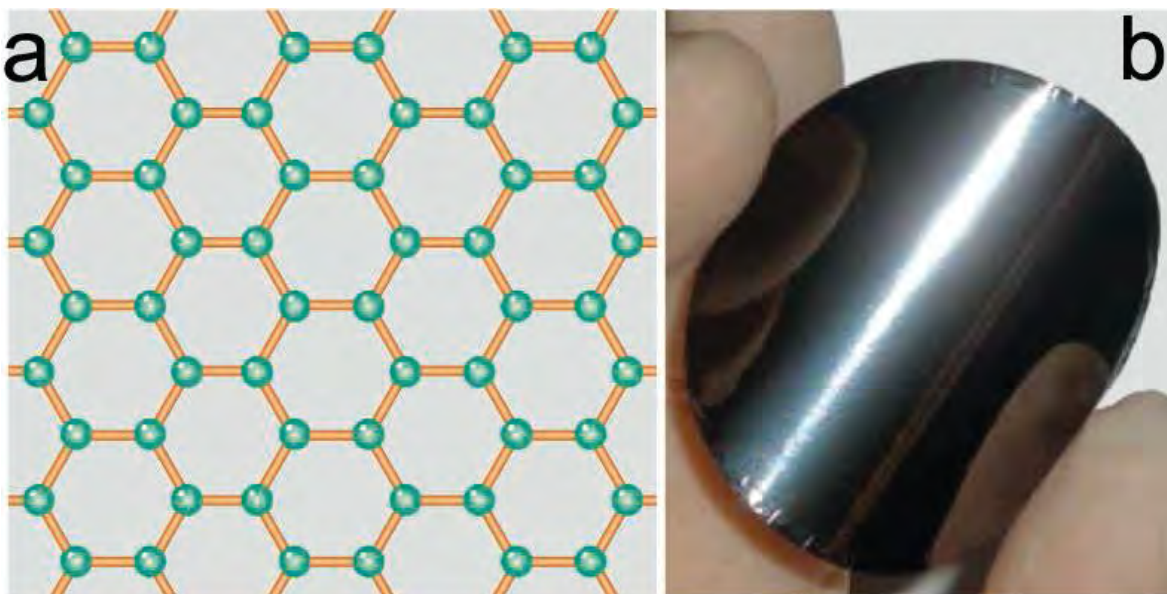


Figura 4.6. (a) Estructura simple con un gran potencial. En el grafeno, los átomos de carbono (puntos verdes) están unidas entre sí a través de la hibridación sp^2 (líneas naranjas). (b) de papel de grafeno brillante y flexible que está formado por re-apilamiento controlada de láminas de grafeno [20].

El grafeno posee las siguientes propiedades únicas:

- Es el material más delgado y fuerte jamás medido en términos del módulo de Young y la rigidez elástica. El grafeno tiene una resistencia a la ruptura 200 veces mayor que el acero y una resistencia a la tensión de 130 GPa [22] y su módulo de Young es $0.5 \times 10^{12} \text{ Nm}^{-2}$ [23].

- El grafeno tiene partículas de carga sin masa. En el grafeno los electrones se comportan como partículas relativistas sin masa llamadas fermiones de Dirac [24]. Y presenta el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente, evidencia directa de fermiones de Dirac en grafeno.

- Es el mejor conductor de calor, superando al diamante y al grafito. A temperatura ambiente, la conductividad térmica del grafeno se encuentra entre $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ a $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 100 veces más grande que la conductividad de grafito [25].

- El grafeno tiene propiedades entre los metales y semiconductores y conduce la corriente eléctrica mejor que el cobre [26]. Tiene una resistividad de 10^{-6} ohm cm , la cual es menor que la resistividad de la plata y es la menor resistividad de las sustancias conocidas a temperatura ambiente.

Entre las múltiples aplicaciones conocidas se tiene su uso en optoelectrónica, sensores, ultracapacitores de almacenamiento de energía, pantallas táctiles, pantallas de cristal líquido, LED orgánicos y células fotovoltaicas orgánicas debido a que puede ser usado como electrodo transparente con alta conductividad, entre otras aplicaciones importantes en nanoelectrónica de alta velocidad [20-21,27].

4.2.4. Nanolistones de grafeno

Cuando el grafeno, que es un cristal infinito se vuelve finito por medio del corte de los enlaces de carbono en cualquier dirección formando cintas o trozos (clústers) de tamaño de solo algunos nanómetros, se tiene el problema de los bordes y de las superficies, debido a que en se tienen átomos que no están unidos a tres átomos de carbono, si no solo a dos, dejando enlaces sueltos. Estas nanoestructuras llamadas nanocintas, nanolistones o nanoclústers muestran propiedades diferentes al bulto debido a los bordes y a su tamaño. Así como el grafeno puede ser apilado en varias capas hasta formar el grafito, los nanolistones y los nanoclústers se pueden apilar para formar bicapas, tricapa, algunas capas o nanolistones grafiticos (muchas capas). Las nanocintas son estructuras del tipo unidimensional, mientras que los nanoclústers son del tipo cero dimensional, ambos con hibridación sp^2 . En el caso de las nanocintas poseen una relación de aspecto grande y dependiendo del borde, se pueden tener tipo zigzag o tipo silla [5].

En la Figura 4.7 se ilustran las dos cintas de grafeno básicas con tipo de borde: a) borde silla y b) borde zigzag, que resultan de cortar una hoja de grafeno a lo largo de una línea recta para lograr el borde tipo silla o de cortar en un ángulo de 30° para lograr el borde tipo zigzag [28].

Fujita y colaboradores [29] estudiaron teóricamente por primera vez las nanocintas de grafeno (NR) mediante cálculos de enlace fuerte (tight binding). Los resultados arrojados revelaron que las nanocintas con bordes tipo silla (ANR) pueden ser semimetálicas o semiconductores, mientras que las nanocintas con bordes tipo zigzag inducen estados localizados en el nivel Fermi [29]. Esta característica introduce una distorsión en la red que causa magnetización espontánea del borde, mostrando estado base antiferromagnético [30].

El tema de la síntesis de nanolistones de grafeno ha crecido de la mano con las técnicas de producción de grafeno. Hoy en día que su producción en bulto es una realidad, se tienen diferentes métodos eficientes para producir controladamente los nanolistones. Los nanolistones han sido producidos mediante métodos químicos [31-33], sono-químicos [34], litográficamente [35-36], también por el corte de grafeno [37] y por la apertura controlada de los nanotubos de carbono [38-47].

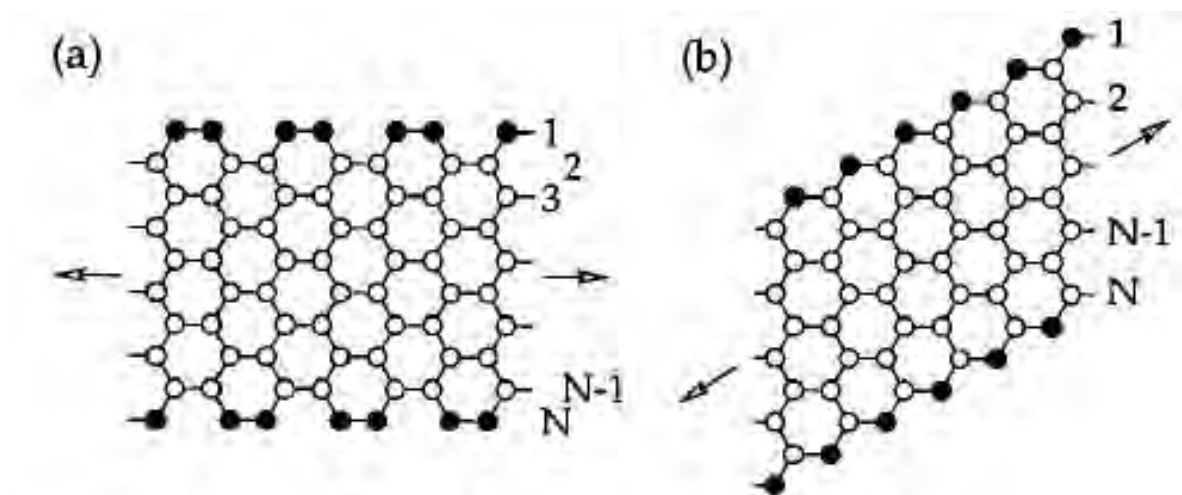


Figura 4.7. (a) Representación de una cinta tipo silla y (b) una cinta tipo zigzag. Los sitios de borde se indican con círculos sólidos en cada lado [28].

4.2.5. Nanolistones de grafito

Los nanolistones de grafito (GNR-graphite nanoribbons en inglés) consisten en el apilamiento de muchas capas de grafeno y pueden ser considerados una variante de los nanolistones de grafeno. Se le dedica esta sección debido a que este capítulo es sobre el dopaje de este tipo de nanolistones.

4.2.5.1. Estructura

La producción en bulto de los nanolistones de grafito mediante CVD fue reportada por Campos-Delgado y colaboradores [48-49]. La estructura que reportan se puede ver en la Figura 4.8, que está compuesta en su totalidad por nanoestructuras carbonosas de este tipo con las siguientes características: longitudes de solo algunos micrómetros que van de los 20-300 nm y orientados enredados aleatoriamente (ver Figura 4.8a); presentan regiones planas y regiones onduladas o dobladas (ver Figura 4.8b); los bordes pueden ser zigzag o silla. Esto fue confirmado por medio de análisis en HRTEM, como se puede apreciar en la Figura 4.8c. La posible estructura que pueden tener estos nanolistones esta propuesta en Figura 4.8d como un apilamiento ondulado e irregular de hojas de grafeno colocadas una sobre otra desfasadamente y con los bordes abiertos [48,50].

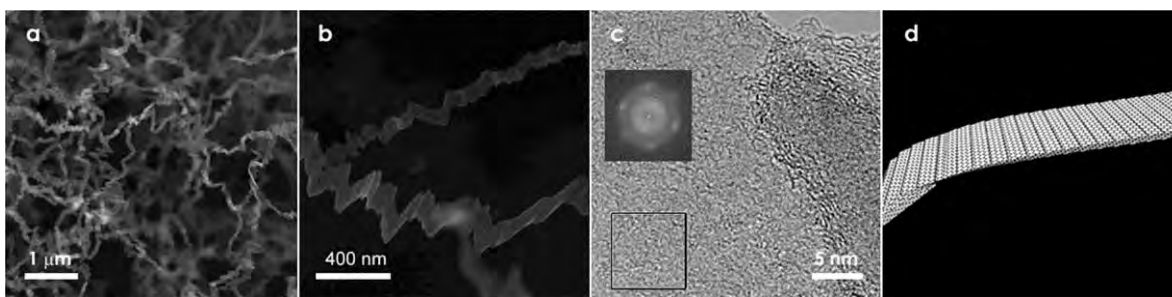


Figura 4.8. Imágenes (a-b) SEM y (b) TEM de nanolistones de grafito (a) con bajo aumento SEM y (b) mayor aumento en la imagen SEM de la misma muestra, (c) la superficie del nanolistón, donde el borde y la estructura de la cinta se muestran en el lado derecho de la imagen. El recuadro representa la FFT de la región cuadrada que muestra la simetría de patrón de difracción con seis puntos. (d) La morfología simulada de los nanolistones con ondas como un conjunto de hojas de grafito individuales con bordes abiertos [49].

En la Figura 4.9 se aprecia en detalle el estudio de los bordes realizado sobre un nanolistón de grafito individual (Figura 4.9a) que fue sometido a análisis térmico de Joule y mediciones de transporte. Los nanolistones mostraron un comportamiento metálico y el nanolistón consiste en un conjunto de hojuelas de grafeno apiladas en donde el borde de cada una de ellas se aprecia en la Figura 4.9b, el recuadro en esta figura muestra la transformada de Fourier de esta zona en donde se aprecia que la familia de planos 110 es preferencial en las regiones planas del nanolistón. Las Figuras Figura 4.9c-d muestran más claramente los bordes con configuración zigzag o armchair [48,50].

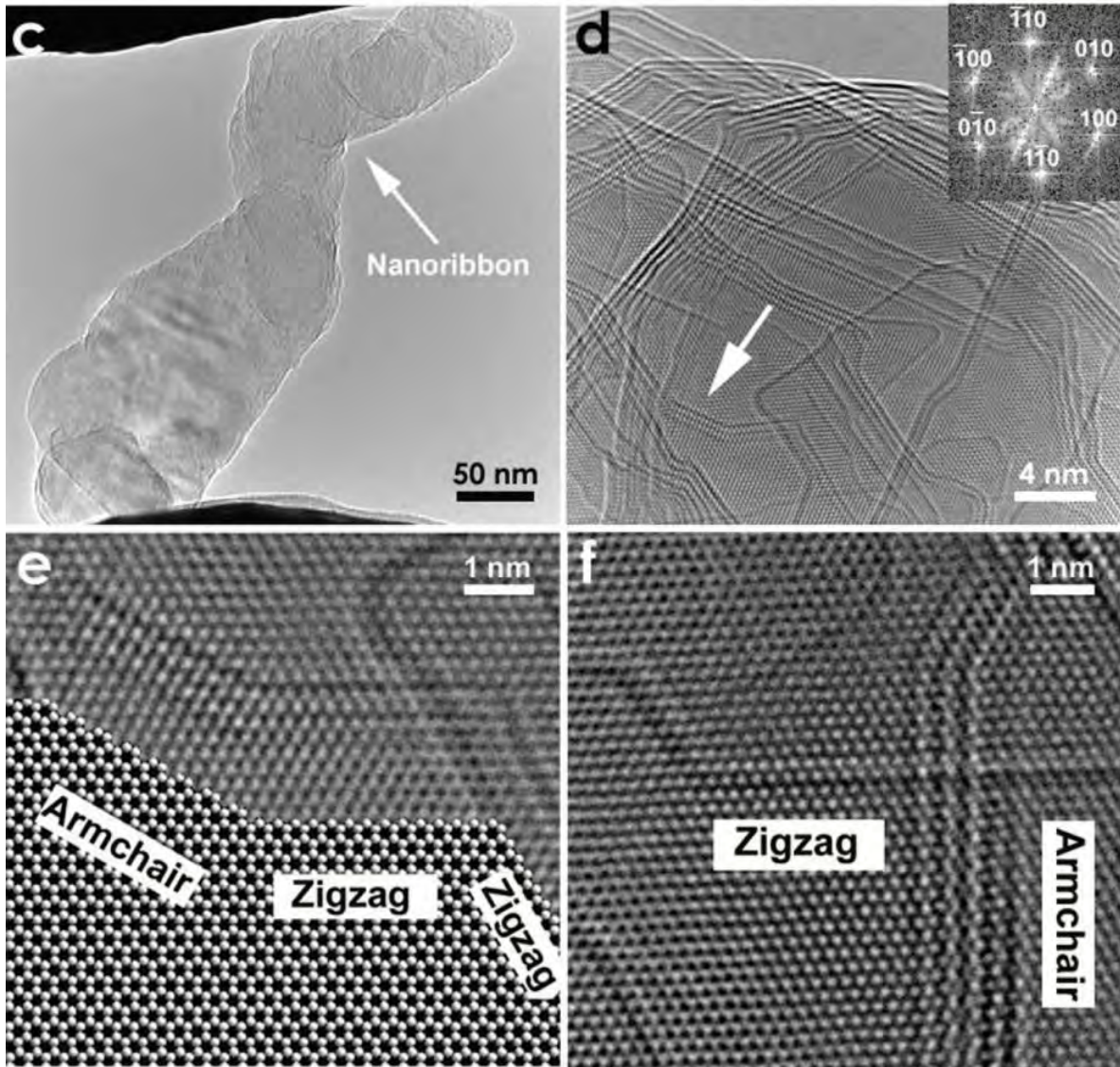


Figura 4.9. Imágenes TEM de los nanolistas en tratamiento térmico, en donde se aprecian los bordes indicando que su estructura corresponde a hojas de grafeno apiladas con terminación zigzag o tipo silla [48].

4.2.5.2. Efecto de los bordes

Los bordes cerrados o bucles (loop formation) fueron observados en tratamientos térmicos sobre los nanolistas de grafito por Campos-Delgado y colaboradores [49,51-52]. En las imágenes HRTEM de la Figura 4.10 se presenta la evolución de la grafitización de los bordes de los nanolistas de grafito sometidos a tratamiento térmico en un horno tubular, en donde se observa como conforme se someten a incremento de la temperatura los enlaces sueltos desaparecen y tienden a cerrar el borde en bucle, luego a temperaturas muy altas los bordes se cierran en multicapas. Cuando son sometidos a tratamiento térmico

de Joule en STM-TEM los nanolistones obtienen mayor cristalinidad y los bordes se cierran (Figura 4.11), formando bucles multicapa conforme se aumenta la temperatura (hasta 2800 °C) [49]. Estos resultados revelaron un efecto consistente al usar ambos métodos: formación de bucles. Esto ocurre porque cuando los materiales grafiticos se someten a altas temperaturas (hasta 1500 °C), los bordes con enlaces sueltos buscan una configuración más estable por medio de la formación de bucles con la hoja adyacente [49]. Los bucles generan una hoja doblada, cuyo diámetro del doblado es mayor que la distancia que hay entre las hojas que lo componen.

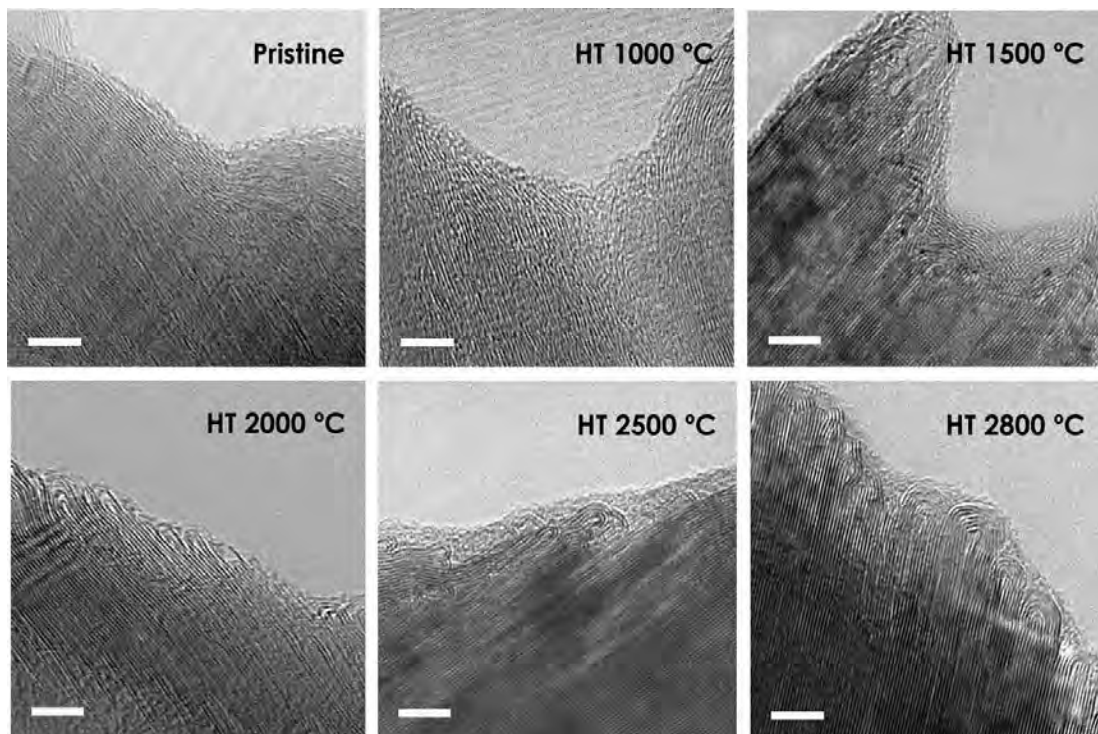


Figura 4.10. Imágenes de HRTEM de nanoribbons de carbón sometidos a tratamiento térmico a varias temperaturas. Las imágenes están enfocadas en los cambios estructurales de los bordes como función de la temperatura (la barra de escala para todas las imágenes es 5nm) [49].

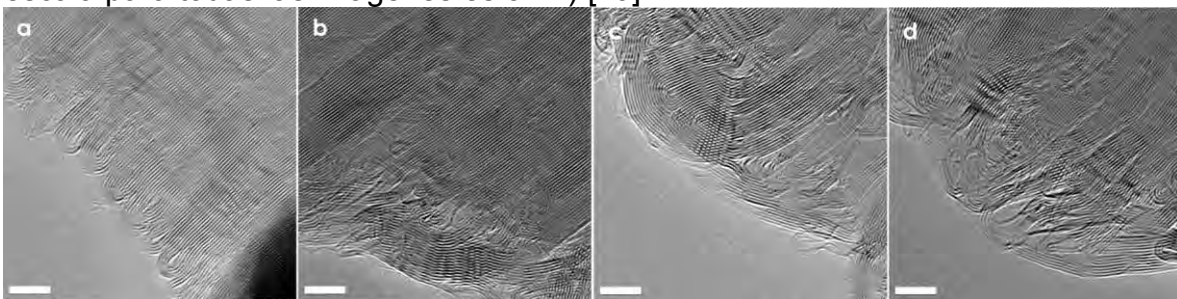


Figura 4.11. Imágenes de HRTEM que muestran la formación de bucles en los bordes. Las imágenes fueron tomadas en diferentes sitios del nanolistón, en donde puede notarse dichos bucles tienen capas múltiples [50].

El grupo de Yoon [53] además de estudiar la grafitización de los nanolistones de grafito por medio de tratamiento térmico a 2800 °C, también observaron la estructura transversal y la estructura de los bordes por medio de diferentes ángulos de inclinación. El tratamiento térmico dio lugar a la grafitización del nanolistón y al cierre de los bordes formando la estructura de bucles, ver Figura 4.12, consistente con lo observado por Campos-Delgado y colaboradores [49,51-52]. La estructura de los nanolistones de grafito observada por el grupo de Yoon se exhibe en la Figura 4.13, en donde se muestran: (a) la morfología del nanolistón en micrografía SEM, (b) imagen STM con mayor magnificación con una línea marcada en donde se realizó la medición del perfil de la altura, (c) muestra el perfil de la altura del nanolistón en donde se propone la morfología poligonal irregular que puede tomar la vista transversal de dicha nanoestructura [53].

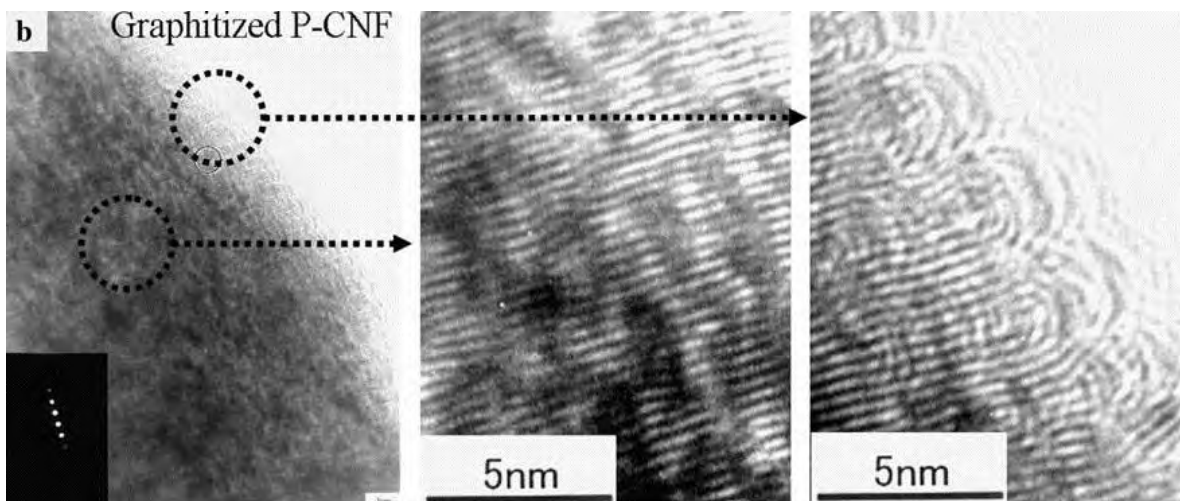


Figura 4.12. Imágenes HRTEM de los GN grafitizados sometidos a tratamiento térmico a 2800°C [53].

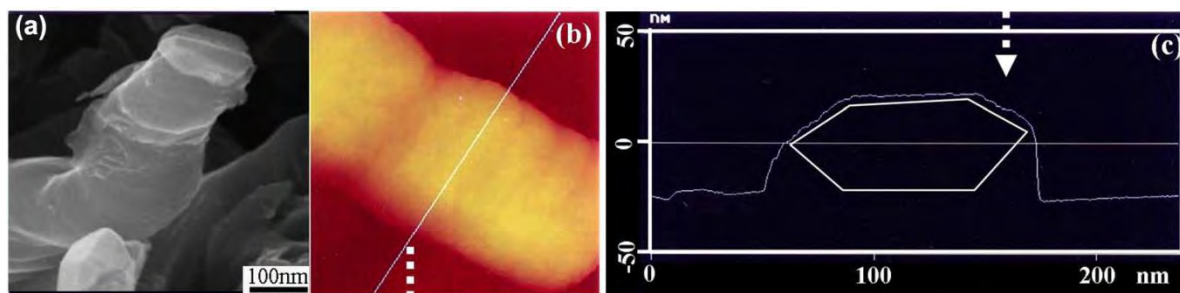


Figura 4.13. (a) micrografía SEM la morfología de un nanolistón, (b) imagen STM del nanolistón con una línea marcada en donde se realizó la medición del perfil de la altura, (c) muestra el perfil de la altura del nanolistón y la vista transversal de dicha nanoestructura, con una posible forma poligonal irregular [53].

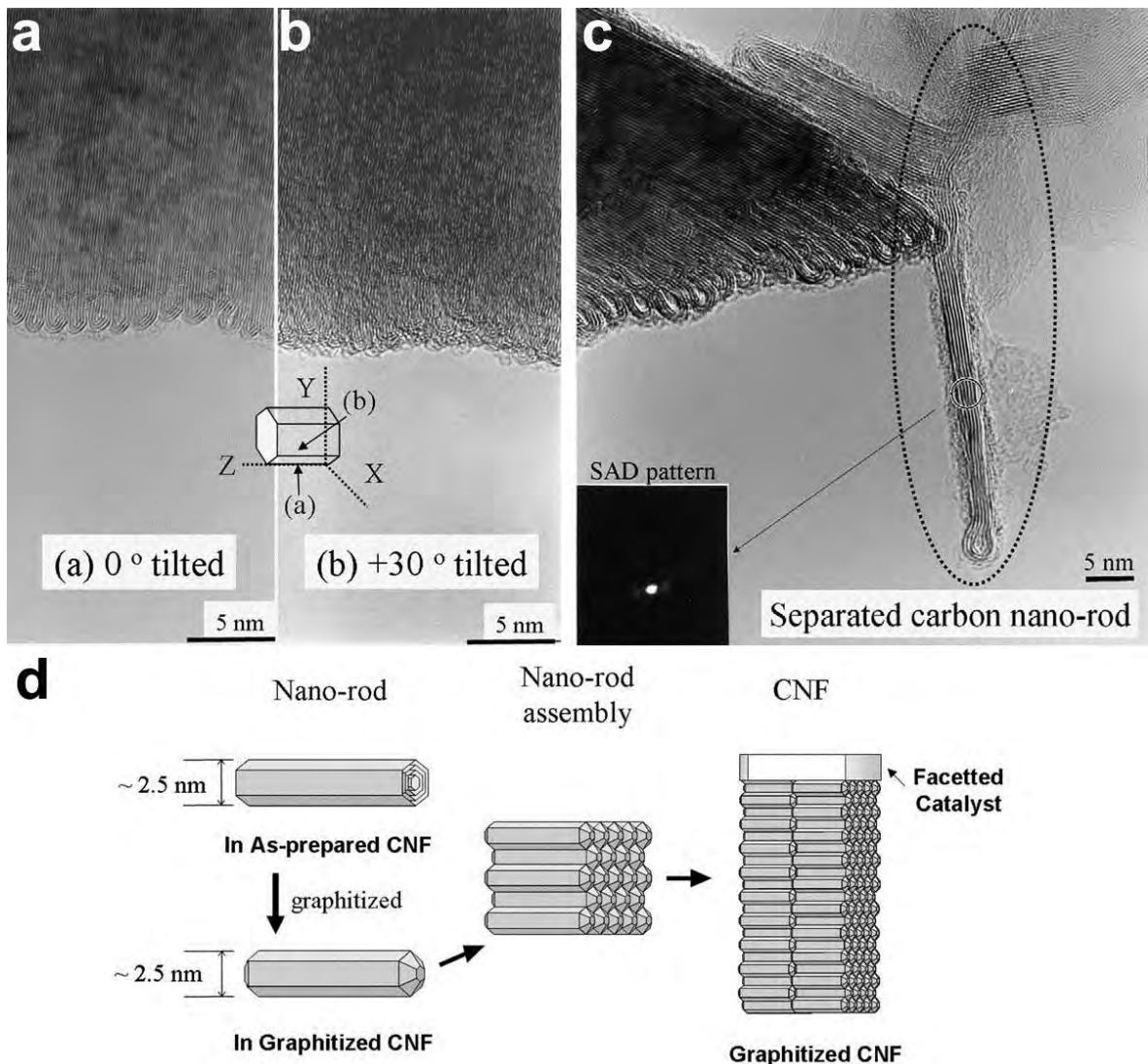


Figura 4.14. Imágenes HRTEM de un GNR vistas con diferentes inclinaciones: (a) 0° y (b) 30° . (c) separación de una de las estructuras que fueron separadas del GNR, propuestas como nanovarvas (nanorods). (d) dibujo esquemático de la estructura que pueden tener los GNR, propuesta por Yoon y colaboradores [53].

La Figura 4.14a-b presenta la observación de los bordes a diferentes ángulos de inclinación. Para 0° , sin inclinación, se puede apreciar los bordes con bucles formados por las multicapas cerradas (ver Figura 4.14a) y con una inclinación de 30° dichos bucles no se alcanzan a apreciar detalladamente. Los nanolistones de grafito del grupo de Yoon se descomponen como se muestra en la Figura 4.14c. Este hecho les llevo a proponer que los nanolistones de grafito están compuestos de nanovarvas apiladas que crecen sobre una nanopartícula catalítica con estructura plana [53]. Sin embargo, hasta el momento no hay un modelo que defina y describa adecuadamente a los nanolistones de grafito.

4.2.5.3. Métodos de síntesis

El método CVD es usado para obtener cantidades de nanolistones en bulto (orden de mg) en poco tiempo. La Figura 4.15 muestra diferentes nanolistones obtenidos mediante CVD. Murayama y Maeda [54] reportaron por primera vez, en 1990, los nanolistones de grafito obtenidos mediante CVD (ver Figura 4.15a-c); mediante la descomposición de un gas de CO/H₂/Fe(CO) a 400–700 °C, obteniendo listones de grafito de 10 μm de largo y sección transversal rectangular de ancho de 100–700 nm y de espesor de 10–200 nm y las nanopartículas aparecen pegadas en las puntas (ver Figura 4.15a). Los nanolistones reportados por Mahanandia y colaboradores [55] aparecen con otro tipo de subproductos, como CNT (ver Figura 4.15d-e). La morfología muestra zonas corrugadas pero tienen alta relación de aspecto. Estos nanolistones fueron obtenidos por la descomposición de ferroceno y tetrahidrofurano a 950. En el reporte no discuten las dimensiones, sin embargo de acuerdo a las imágenes de SEM los nanolistones tienen ~200 nm de ancho y longitudes de más de 10 micrómetros. Para comparar, se presentan también los nanolistones de grafito obtenidos por Campos-Delgado y colaboradores [48] en la Figura 4.15f-g, descritos anteriormente. Otras características importantes es que estos nanolistones fueron obtenidos mediante la descomposición térmica a 950 °C de la solución preparada con ferroceno/etanol/tiofeno. Mediante este procedimiento se pueden obtener cantidades en bulto de nanolistones (decenas de mg). El material resultante contiene aproximadamente 40 capas de grafeno en su espesor, apiladas paralelamente al eje de crecimiento, su ancho es de 20-30 nm y decenas de micras de largo.

La Figura 4.16 presenta algunos ejemplos de nanolistones con diferentes morfologías obtenidas por diferentes métodos. Nanolistones ramificados sintetizados por CVD asistido con autoclave presentado en la Figura 4.16a [56], espirales dopados con nitrógeno sintetizados mediante CVD, Figura 4.16 [57], el uso de templates permite el depósito de material de carbono en la pared del molde como el de la Figura 4.16c [58], mediante proceso hidrotérmico las cintas obtenidas pueden llegar a tener pocas capas como las mostradas en Figura 4.16d [59], el método de metátesis química produce nanolistones altamente densos como el de la Figura 4.16e [60] y el método solvotérmico también es eficiente al producir estructuras como el de la Figura 4.16f [61].

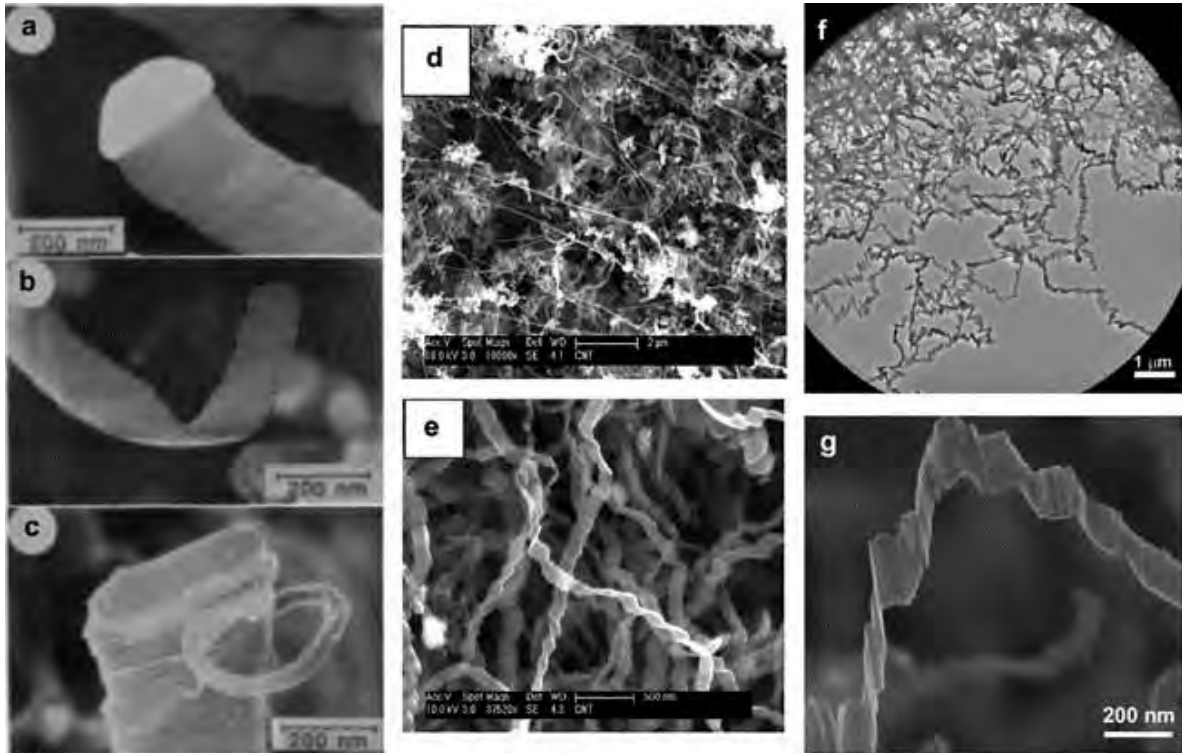


Figura 4.15. Diferentes nanolistas de grafito producidos por CVD de los grupos de: (a-c) Murayama y Maeda [54]; (d-e) Mahanandia y colaboradores [55]; (f-g) Campos-Delgado y colaboradores [48].

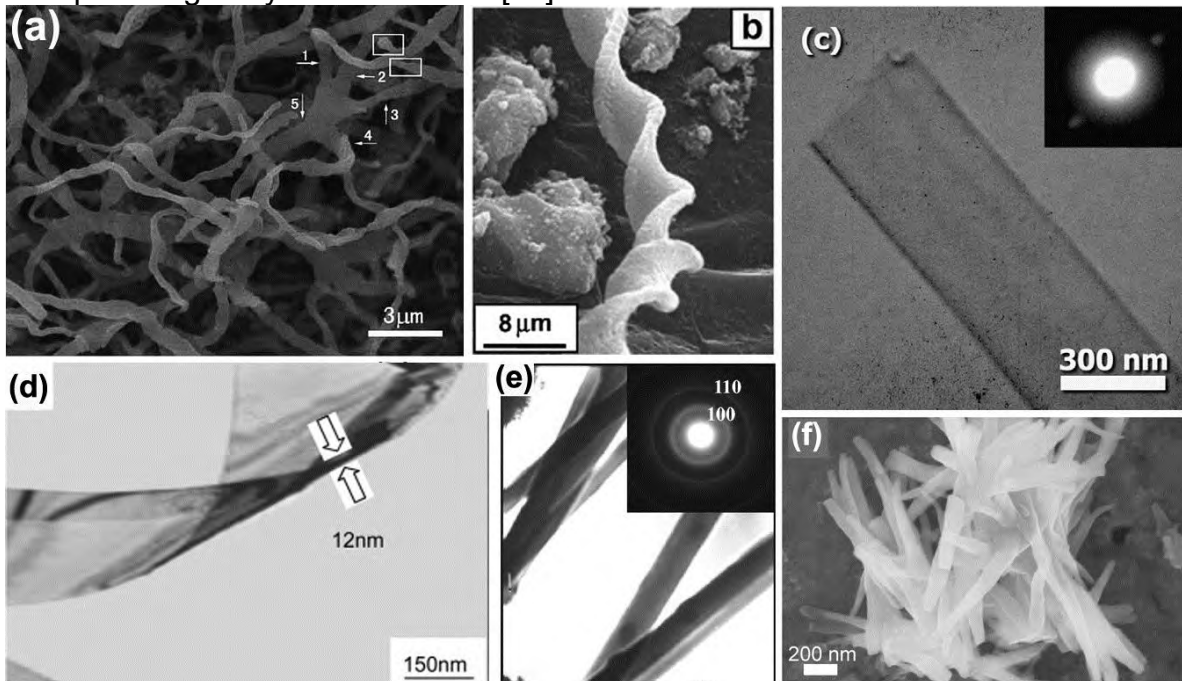


Figura 4.16. Nanolistas obtenidos mediante diferentes métodos. (a) nanolistas ramificados por CVD [56], (b) espirales mediante CVD [57], (c) con template [58], (d) mediante proceso hidrotérmico [59], (e) método de metátesis química [60] y (f) el método solvotérmico [61].

4.2.6. Grafino

El grafino ha emergido como un nuevo alótropo de carbono que ha sido estudiado teóricamente [62]. Fue propuesto por primera vez en 1987 por Baughman et al. [63], sin embargo hasta el momento, no se ha reportado evidencia de haber sido obtenido experimentalmente. Los estudios han revelado que posee propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas interesantes, con potencial para ser aplicado en nanoelectrónica y almacenamiento de energía [64].

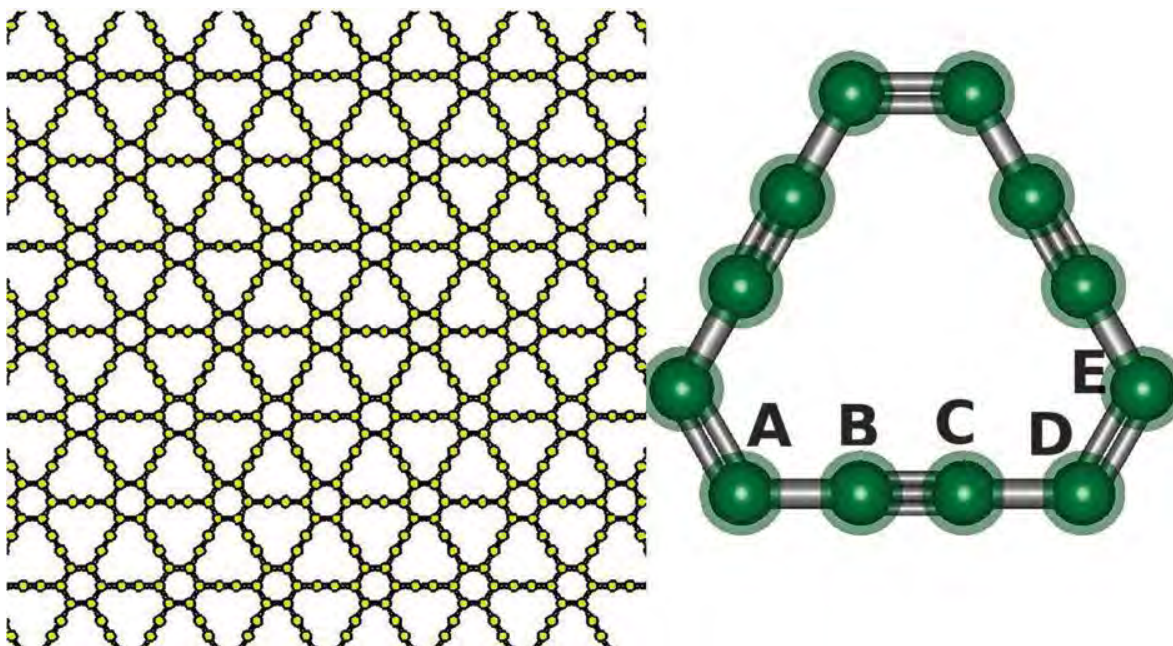


Figura 4.17. Monocapa de Grafino. Y a la derecha: molécula de grafino [64].

El interés de los investigadores ha ido creciendo poco a poco debido a que es potencialmente superior al grafeno en la conductividad eléctrica [65]. El grafino está arreglado en una red plana que consiste en un benceno y unidades alquino (ver Figura 4.17). En la conformación del grafino coexisten la hibridación sp y sp^2 del carbono en anillos bencénicos y anillos antiaromáticos de 12 átomos. Los anillos están arreglados con tres tipos de enlaces de C-C (ver Figura 4.17): $C(sp^2)-C(sp^2)$ para el centro aromático anillo (longitud de enlace 1.43 Å), $C(sp^2)-C(sp)$ que conecta el C=C adyacente y los enlaces triples $C\equiv C$ (1.41 Å) y $C(sp)-C(sp)$ para unir los triples enlaces (1.22 Å). La monocapa de grafino tiene la misma simetría hexagonal (P6M) que el grafeno [64].

4.2.7. Nanofibras

Las nanofibras consisten en estructuras laminares de grafito bien ordenadas, cuyas geometrías dependen de varios parámetros, entre ellos la elección del catalizador correcto. Sus dimensiones varían en el rango de 0.4-500 nm y sus longitudes pueden ser de micrómetros o milímetros. La estructura laminar de las nanofibras de carbono se genera en la descomposición de los hidrocarburos seleccionados sobre superficies metálicas [64].

Se han propuesto diferentes modelos para explicar los tipos de estructura. En la Figura 4.18 se resume la estructura de tres tipos de fibras con estructura laminar, crecidas en diferentes direcciones y obtenidas bajo diferentes condiciones. Estas estructuras fueron presentadas por Rodriguez, Chambers y Baker [67], identificadas como: i) “apiladas”, que consisten en hojas de grafito ordenadas una sobre la otra (ver Figura 4.18a), cuya partícula catalítica aparece atrapada en centro de la estructura, sobre la cual se forma el apilamiento de las hojas de grafito, las hojas de grafito tienen un ángulo de 90° con respecto al crecimiento de la fibra; ii) “espina de pescado”, que puede ser como cualquiera de los dos modelos, con hojas interpuestas o conos apilados (ver Figura 4.18b), en la imagen HRTEM se aprecia que la nanopartícula catalítica tiene el aspecto de un romboide o de semilla, y el ángulo de las hojas de grafito con respecto al crecimiento es menor a los 90° ; iii) el “nanotubo multicapa” tiene la formación de las hojas de grafito concéntricamente, cuyos diámetros de los tubos dependen del ancho de la nanopartícula con forma cónica (ver Figura 4.18c), en este caso las hojas de grafito son paralelas al crecimiento de la nanofibra.

4.3. Dopaje de nanoestructuras de carbono laminares

4.3.1. Dopaje

Al igual que cualquier tipo de semiconductor, el dopaje y la funcionalización de las nanoestructuras de carbono es determinante en la mejora y modificación en su rendimiento, sobre todo en sus propiedades de conducción, propiedades químicas, ópticas y magnéticas, extendiendo así el rango de sus aplicaciones. Por ejemplo, para aplicaciones de en circuitos, es necesario que los CNT sean semiconductor del tipo n. En películas transparentes y conductoras, el dopaje en los CNT incrementa el número de portadores de carga para alta conductividad eléctrica, entre otras propiedades que mejoran el funcionamiento electrónico de los CNT [68].

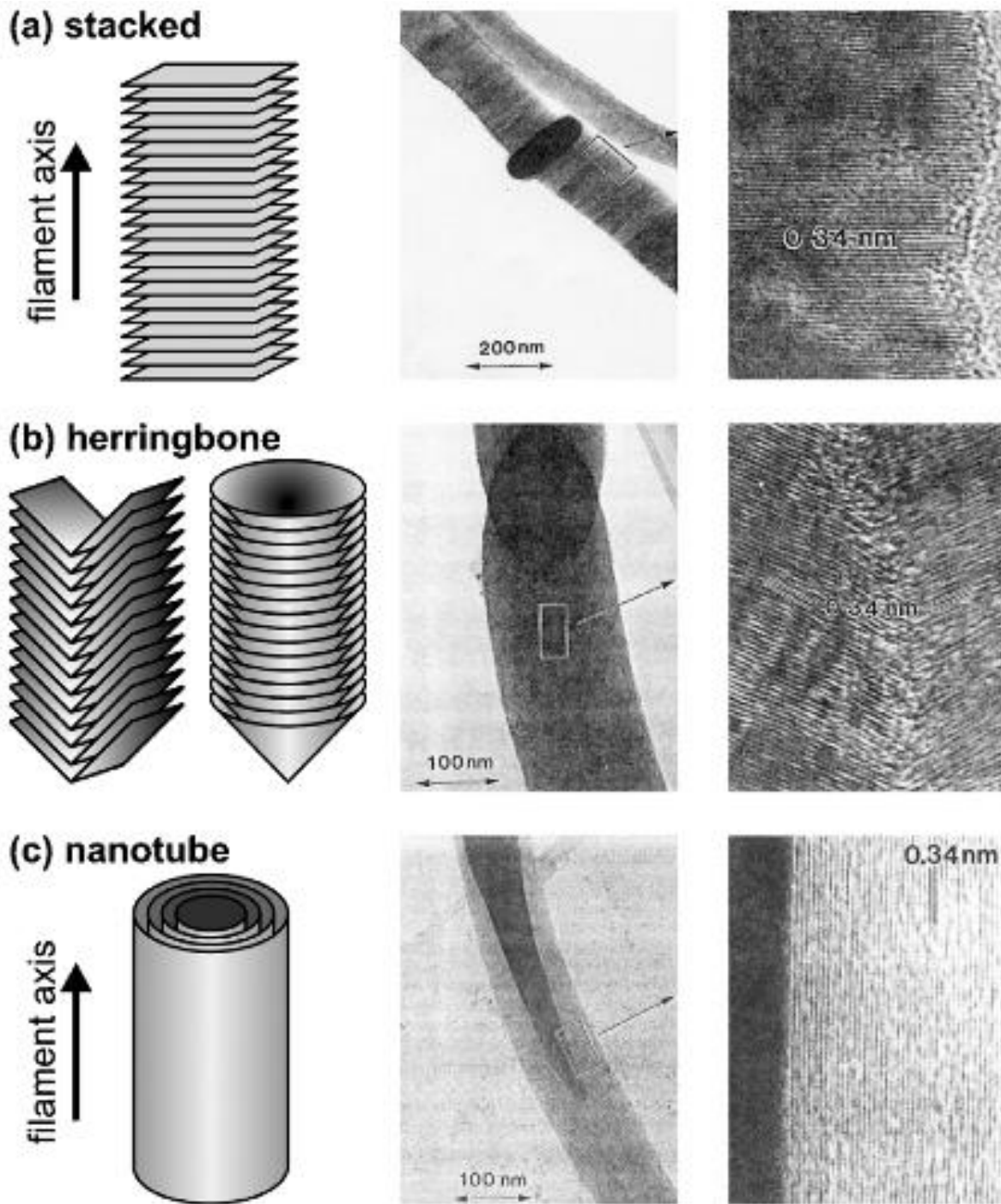


Figura 4.18. Tres formas básicas de nanofibras de carbono, clasificadas por la orientación angular de las capas con respecto del crecimiento de la nanofibra: **(a)** apiladas, **(b)** espina de pescado y **(c)** tubular [67].

4.3.2. Formas del dopaje

Las nanoestructuras de carbono pueden ser dopadas por diferentes formas que incluyen intercalación de los aceptores o donadores, dopaje sustitucional,

encapsulación o funcionalización covalente. Y el dopaje puede ser realizado durante la producción de las nanoestructuras dopadas o en un tratamiento posterior [69]. Generalmente, el dopaje de nanoestructuras de carbono, ya sean nanotubos de carbono o grafeno se realiza durante la síntesis en proceso CVD, que es un método económico y sencillo de realizar [70-74].

4.3.3. Dopaje con nitrógeno

El dopaje con diferentes átomos (como B, N, S y Si) distorsiona el arreglo sp^2 de los átomos de carbono, generando cambios electrónicos y químicos importantes. En nanomateriales de carbono el nitrógeno es crucial para las aplicaciones en los dispositivos semiconductores de alta frecuencia y en el aumento de la catálisis para conversión y almacenamiento de energía. El dopaje con nitrógeno mejora también la biocompatibilidad de los nanomateriales de carbono, favoreciendo su aplicación en cultivos celulares y en biosensores [74]. Existe dos métodos de dopaje: i) la absorción de gas, metal, moléculas orgánicas y ii) dopaje sustitucional, el cual introduce heteroátomos, como el nitrógeno. En el dopaje con nitrógeno en una capa grafitica, ocurren usualmente tres configuraciones de enlace, incluyendo el cuaternario (o grafitico), piridínico y pirrólico (ver Figura 4.19). En el tipo piridínico, el átomo de N se enlaza con dos átomos de C en los bordes o en huecos de la capa de grafeno y contribuyen con un electrón p. El enlace pirrólico se refiere a los átomos de N que contribuyen dos electrones p para el sistema, aunque el enlace genera un anillo de cinco átomos, tipo pirrol y ocasiona curvatura en la red grafitica. El cuaternario o sustitucional se refiere a los átomos de N que sustituyen a los átomos de C en el anillo hexagonal. El enlace piridínico tiene hibridación sp^2 y el pirrólico hibridiza en el tipo sp^3 . Aparte de estos tres tipos comunes de dopaje, también pueden aparecer los óxidos de N que tienen lugar en el dopaje tipo piridínico. En esta configuración, los átomo de nitrógeno se enlazan con dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno (ver Figura 4.19) [75].

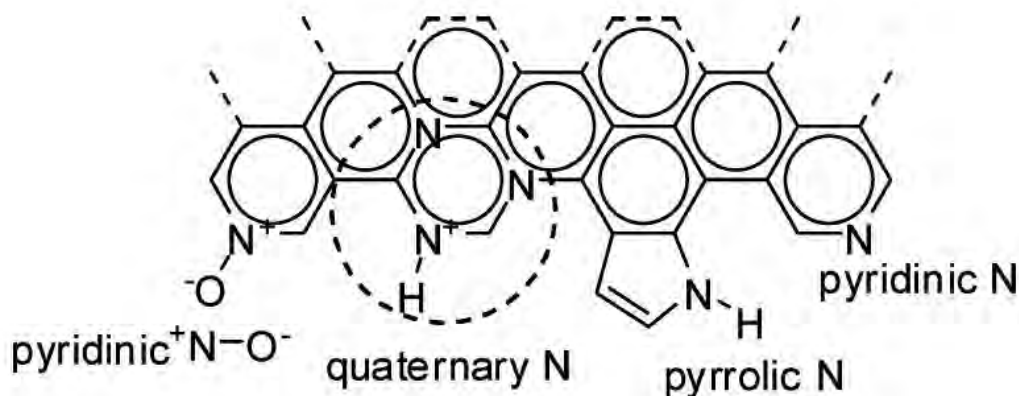


Figura 4.19. Configuraciones de enlace para los átomos de nitrógeno en el grafeno dopado [75].

4.4. Metodología experimental en la síntesis de N_x -GNR (nanolistones de grafito dopados con nitrógeno)

4.4.1. Depósito químico de vapor

En este trabajo también se utilizó el método de depósito de vapor químico, CVD (por sus siglas en inglés que significa “Chemical Vapor Deposition”) [76], con un arreglo experimental como el mostrado en la Figura 4.20 siguiendo la metodología reportada previamente para la producción en bulto de los nanolistones de grafito puros (GNR) por Campos-Delgado y colaboradores [48], pero agregando la fuente adicional de nitrógeno. En la metodología original se utiliza etanol, tiofeno y ferroceno [48]. En este experimento se añadieron diferentes porcentaje de concentración en peso (0.05, 0.1, 0.2 y 0.3%) de pirazina y bencilamina a la solución original de los GNR para producir N_x -GNR. En un segundo experimento se añadieron concentraciones en peso mayores (1, 3 y 3 %) solo de pirazina debido a que en el caso de la bencilamina al incrementar las bajas concentraciones, las estructuras de los nanolistones comenzaron a formar nanotubos de carbono con compartimentos. La pirólisis se llevó a cabo en el interior de un tubo de cuarzo a $950\text{ }^\circ\text{C}$, con un flujo de argón de 0.8 l/min durante 30 min . Durante la purga y el enfriamiento se mantuvo una flujo de 0.2 l/min . El material resultante se raspo del tubo de cuarzo, separando el material formado en los 5 cm , justo antes de la mitad del centro del horno (ver zona roja marcada en la imagen pictórica del tubo de cuarzo en la Figura 4.20).

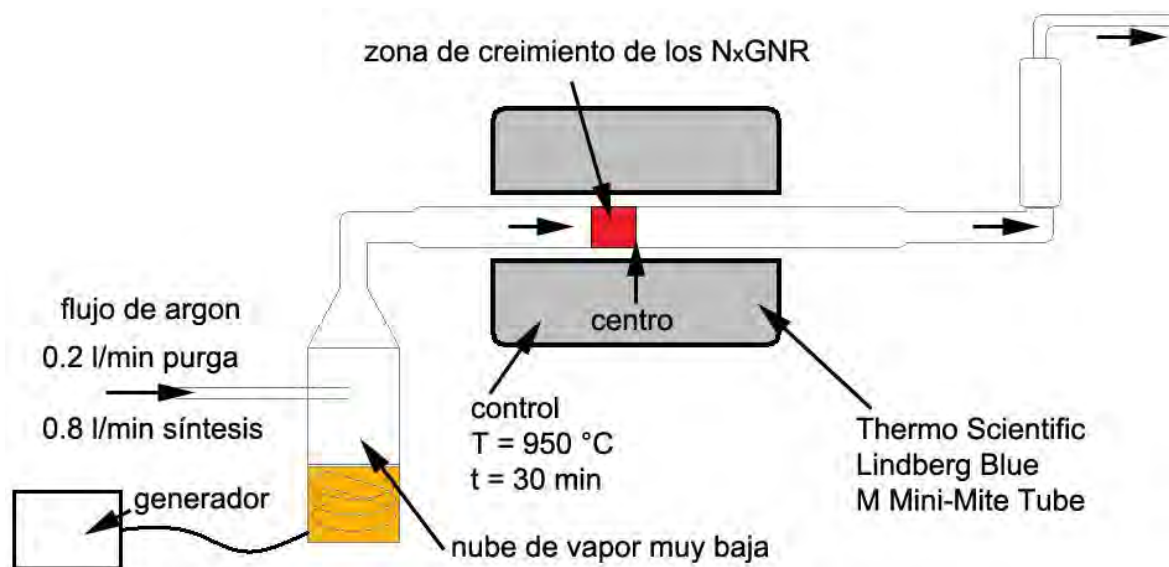


Figura 4.20. Imagen pictórica que representa el arreglo experimental usado para la síntesis de nanolistones de grafito dopados con nitrógeno (N_x GNR). El arreglo experimental consiste en un sistema de un horno tipo Thermo Scientific Lindberg Blue M Mini-Mite Tube, en el que se programan la temperatura y el tiempo de síntesis usados: $950\text{ }^\circ\text{C}$ y 30 min , respectivamente. El flujo de argón utilizado

durante la purga y el enfriamiento es 0.2l/min y para la síntesis es 0.8 l/min. La zona roja marcada antes del centro del tubo de cuarzo colocado en el horno, corresponde a la zona de ~5 cm de donde se recogen los nanolistones de grafito dopados con nitrógeno.

Con el fin de tener bien identificada la zona de crecimiento de los GNR, se tomó el perfil de temperatura del horno, el cual se encuentra mostrado en la Figura 4.21a. En la Figura 4.21b se muestra la parte inferior del horno en donde se encuentra colocado el tubo de cuarzo. En donde termina la primera mitad del horno se dibujó un rectángulo con el objetivo de marcar la región de recolección de los GNR. Puede notarse que esta zona corresponde a una región estable dentro del horno, según el perfil de temperatura.

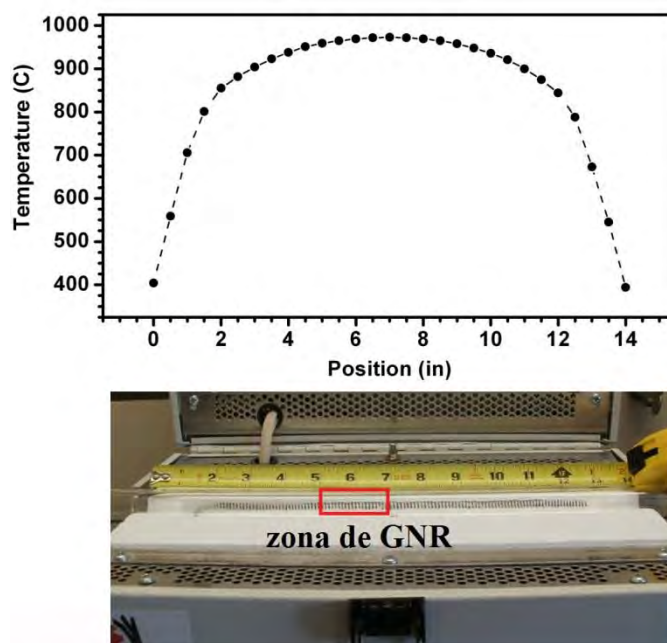


Figura 4.21. (a) Perfil de temperatura del horno tubular Minimate Lindberg Blue, tomada a 950 °C. (b) Interior del horno en donde se ha marcado con rectángulo rojo la zona de crecimiento de los N_x GNR.

4.4.2. Caracterización de las muestras

Para la caracterización morfológica se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) FEI XL 30 SFEG a 15 y 30 eV (SEM-por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy) con un microscopio de emisión de campo Leo 1530 y un SEM Philips XL-30, y un microscopio electrónico de transmisión

(HRTEM) TECNAI F30 a 300 kV. La espectroscopía Raman se realizó en un Renishaw en vía micro Raman, utilizando una longitud de onda de excitación láser 514nm. Los difractogramas se tomaron en XR Difractometer Advance Bruker marca a 0.2 ° como paso durante 2 seg. Thermo Cahn, model Versa Therm para el análisis termo gravimétrico (TGA), para la oxidación en aire a 10 °C/min. EL XPS se midió en un equipo Kratos X-Ray Photoelectron Spectrometer.

4.5. Resultados y discusión

4.5.1. GNR sin dopaje

La Figura 4.22 muestra imágenes SEM de los nanolistones de grafito sin dopaje en sus diferentes vistas. En primer lugar se tiene la apariencia del material en bulto en la Figura 4.22, mostrando en su mayoría nanolistones con estructura corrugada y orientados aleatoriamente. Se nota que la muestra no contiene otro tipo de subproductos. La morfología con mayor magnificación puede ser mejor apreciada en Figura 4.22b-c, en donde los nanolistones exhiben morfología plana con algunos sitios corrugados y compuesta de varias capas tal y como se aprecia en la Figura 4.22d. Este grupo de nanolistones fueron sintetizados siguiendo el método previamente reportado por Campos-Delgado y colaboradores [48], los cuales presentan una morfología similar.

4.5.2. N_xGNR con bajas concentraciones de dopante

4.5.2.1. SEM, estudio de la morfología

La Figura 4.23a-b exhibe dos ejemplos de nanolistones dopados con N, usando 0.05 % de concentración en peso de dopantes para (a) bencilamina y (c) pirazina, correspondiente al nivel más bajo. En general se puede decir que la morfología de los nanolistones no ha sufrido cambios muy dramáticos, pues la estructura sigue conservando las regiones planas con sitios corrugados en ambos casos.

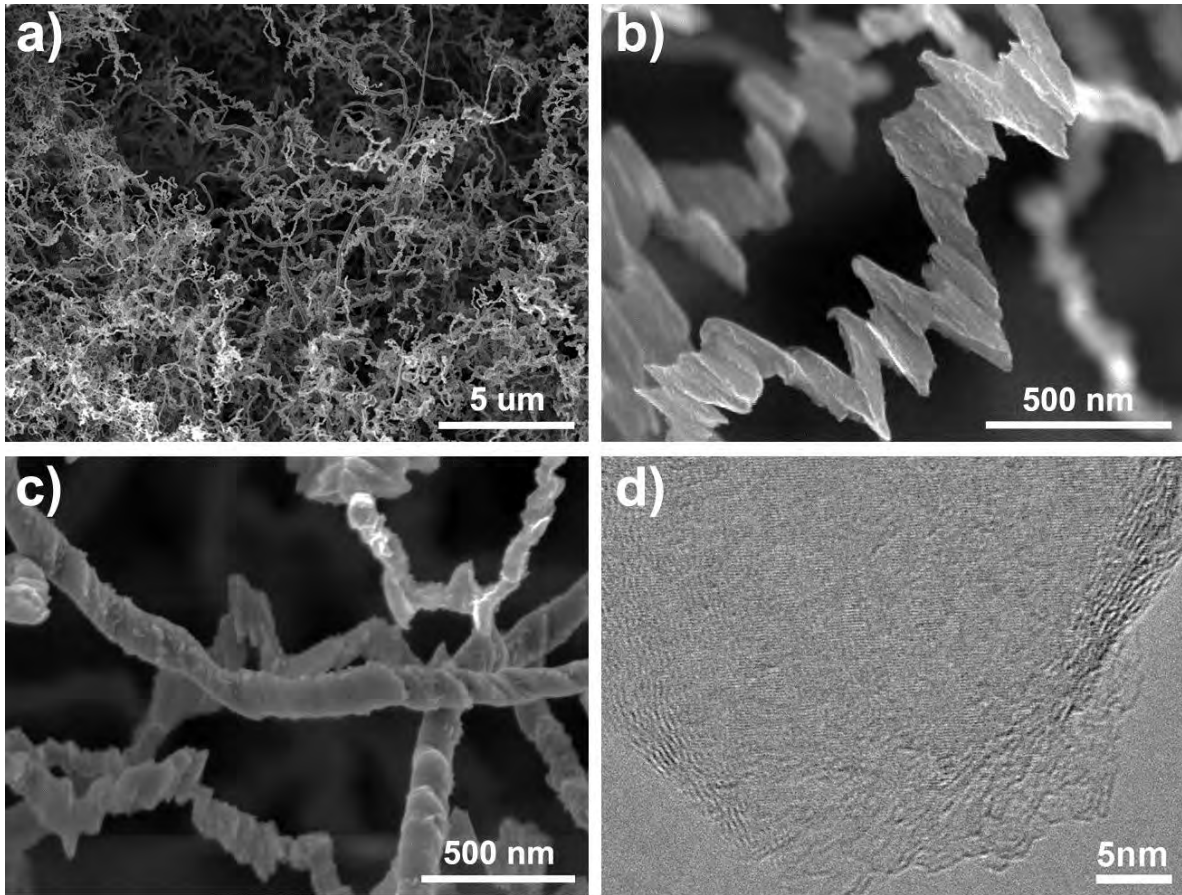


Figura 4.22. Imágenes de (a-c) SEM y (d) TEM de nanolistones de grafito sin dopaje. Las principales características morfológicas observadas por SEM revelan una superficie corrugada y una alta relación de aspecto. La imagen de TEM muestra que los nanolistones están compuestos por capas apiladas.

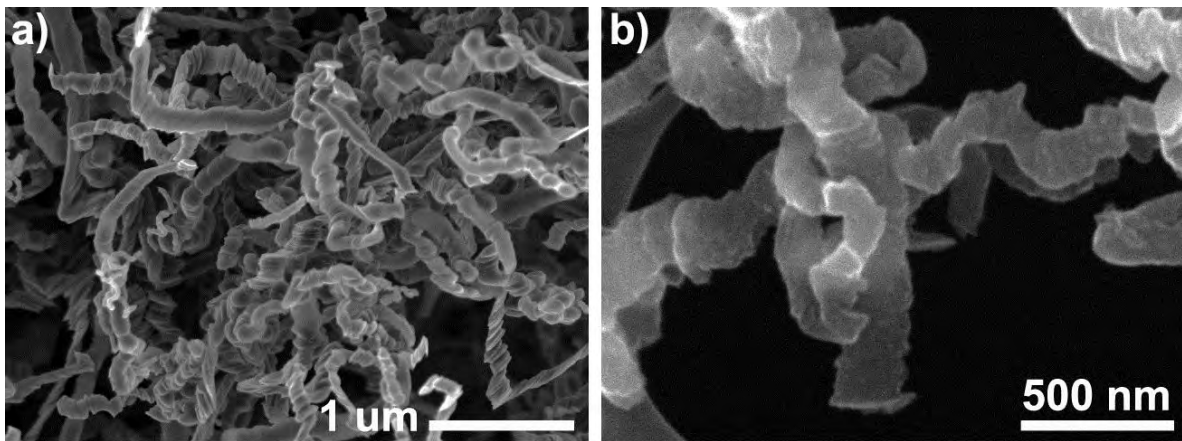


Figura 4.23. Nanolistones de grafito dopados con nitrógeno usando concentraciones bajas (0.05 % en peso sobre la solución original) de (a) bencilamina y (b) pirazina.

La Figura 4.24 presenta imágenes SEM representativas de los nanolistones de grafito dopados con nitrógeno utilizando tres concentraciones en peso (0.1, 0.2 y 0.3 %) de bencilamina. La Figura 4.24a exhibe la morfología de la muestra en bulto de los nanolistones dopados con nitrógeno con 0.1 % en peso de bencilamina. Cuya magnificación mostrada en Figura 4.24b deja ver que los nanolistones conservan las regiones planas combinando el corrugamiento en los nanolistones de la muestra (ver flecha). Sin embargo al incrementar la concentración en peso de bencilamina los nanolistones tienden a tomar una morfología un poco inflada, a tal grado que la formación de estructuras cilíndricas combinadas con los nanolistones comienza a aparecer en el bulto, ver flechas en Figura 4.24c-d. Estas fibras se hicieron más evidentes en la muestra sintetizada con 0.3 % en peso de bencilamina para los nanolistones dopados con nitrógeno que aparecen en la Figura 4.24e-f. el hecho de la aparición de las fibras cilíndricas puede deberse a que la bencilamina promueve el crecimiento de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Cuando se utilizan las concentraciones en peso de 0.1, 0.2 y 0.3 de pirazina, los nanolistones de grafito tienden a tomar una morfología diferente al caso de los nanolistones dopados con bencilamina. Para la concentración más baja en peso de pirazina (0.1 %) se observa que la morfología de los nanolistones es muy similar a los nanolistones sin dopaje, sin embargo hay menos regiones planas y el corrugamiento se conserva, ver Figura 4.25. En el incremento de la concentración de pirazina se nota que aparecen nanolistones mas planos y de mayor anchura en el bulto del material, sin embargo la morfología de los nanolistones mayores es plana, (Figura 4.25b-f).

Estas diferencias en la morfología se deben atribuir a la participación de la molécula del precursor en la síntesis de los nanolistones, debido a que en el caso del nitrógeno que viene de la bencilamina se encuentra fuera del anillo aromático, que seguramente forma pentágonos en las capas gráficas. Esta formación de pentágonos genera curvatura positiva en la red hexagonal haciendo que los nanolistones aparezcan inflados, o en el último de los casos den lugar a la formación de CNT. Para la pirazina, dado que tiene un par de nitrógenos en su estructura aromática, es muy probable que se incorpore a la red gráfica en hexágonos y dopando por substitución. Esto genera estructuras laminares apiladas con mayor orden y por lo tanto con mayor cristalinidad.

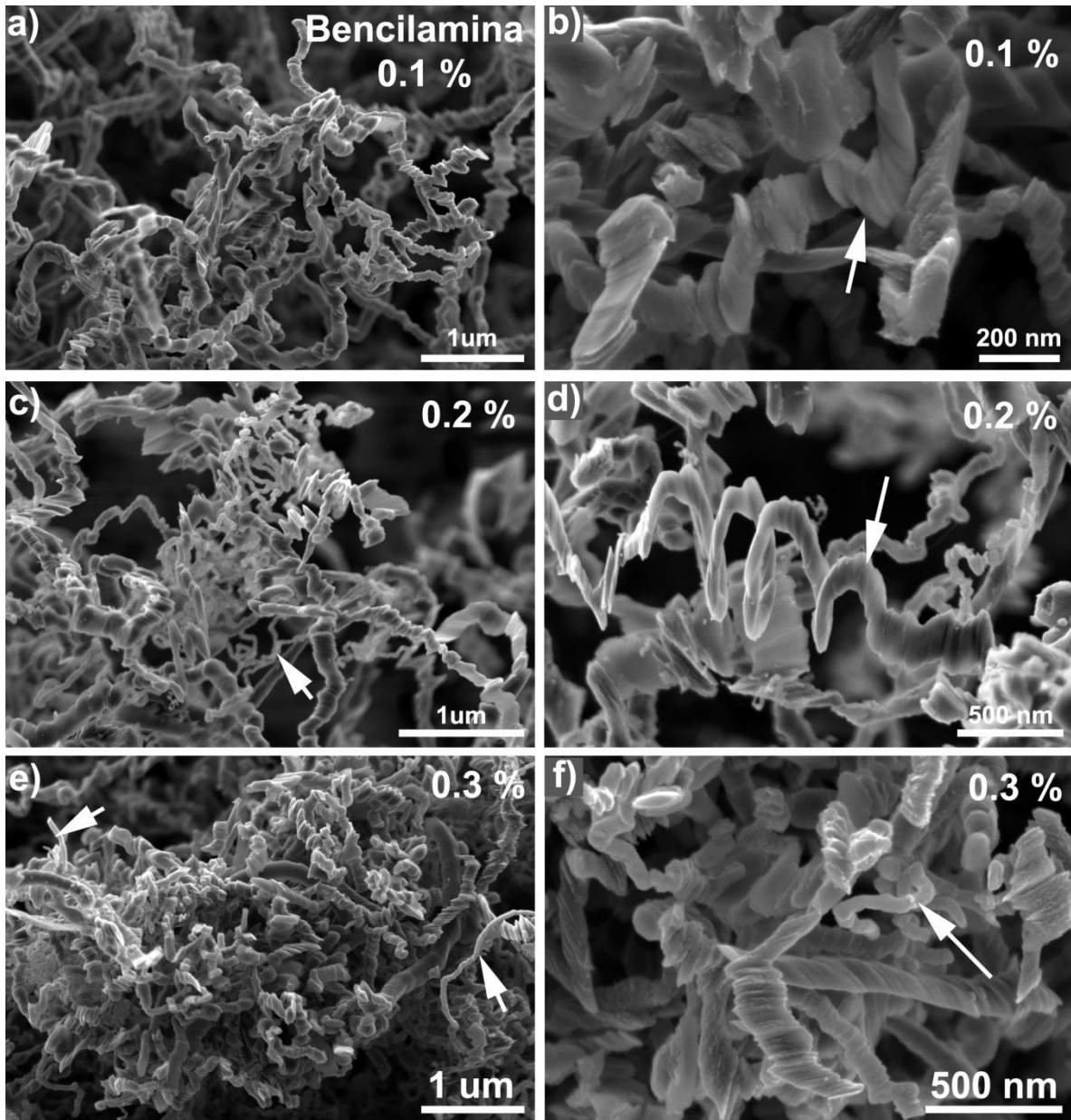


Figura 4.24. Nanolistas de grafito dopados con nitrógeno utilizando varias concentraciones en peso de benzilamina: (a-b) 0.1 %, (c-d) 0.2% y (e-f) 0.3 %.

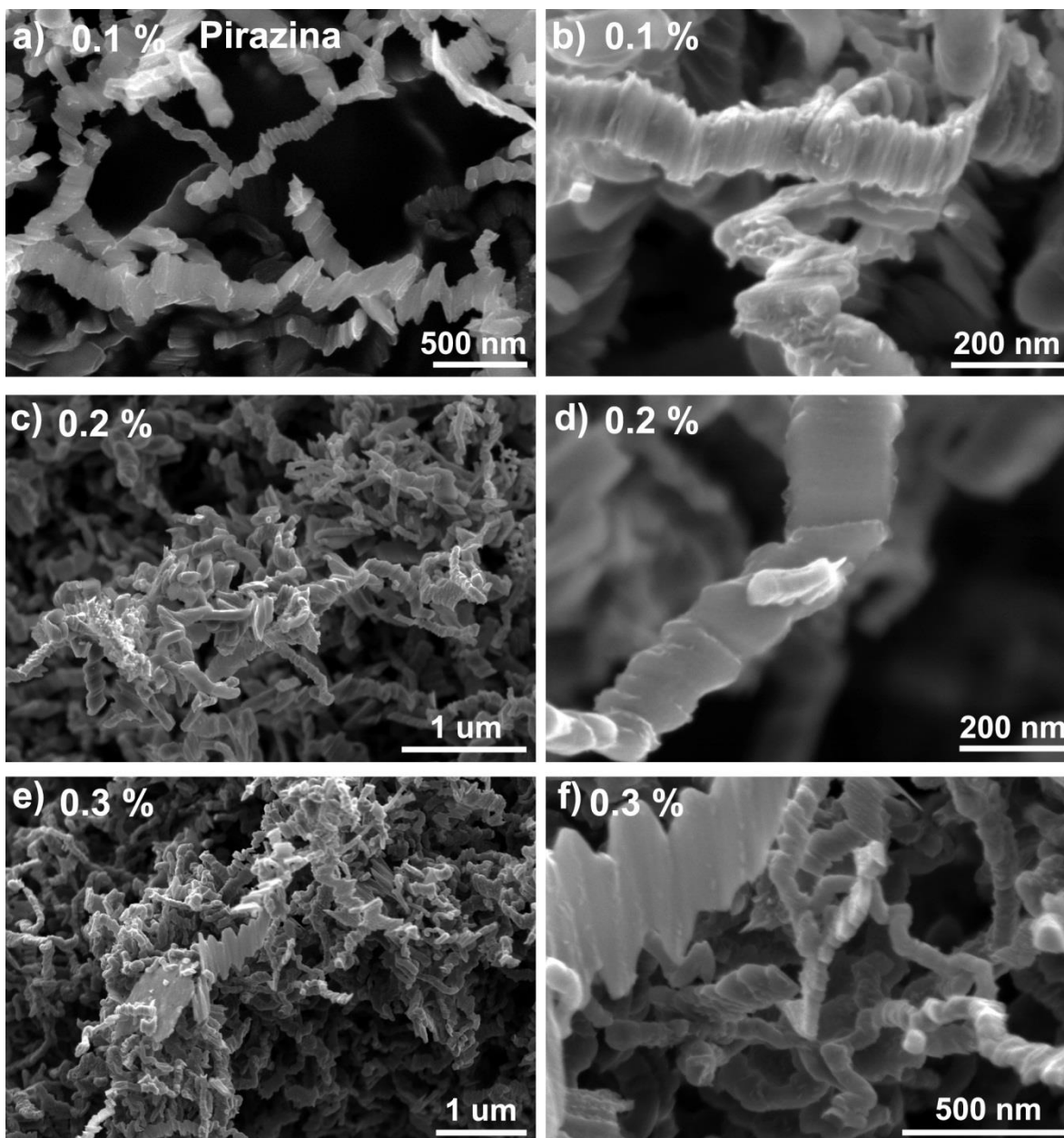


Figura 4.25. Nanolistas de grafito dopados con nitrógeno utilizando varias concentraciones en peso de bencilamina: (a-b) 0.1 %, (c-d) 0.2% y (e-f) 0.3 %.

4.5.2.2. HRTEM, morfología de los N_x GNR

Para complementar un poco las observaciones realizadas por medio del análisis en las imágenes de SEM de los nanolistas dopados con nitrógeno usando 0.1, 0.2 y 0.3 % en peso de bencilamina y pirazina, se presentan las imágenes de TEM tomadas en 0.2 % de ambos precursores, enfocándose en los principales defectos observados.

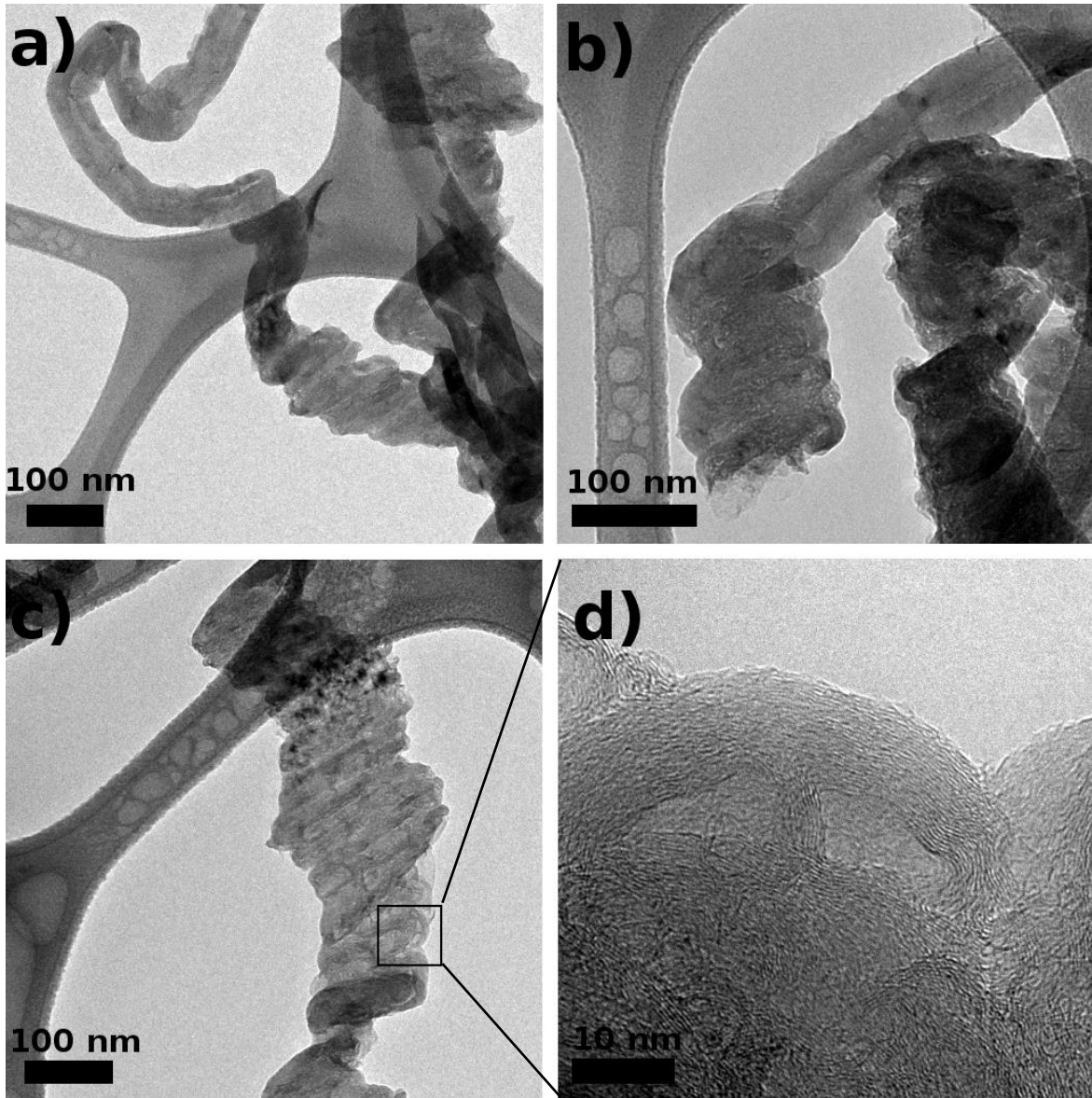


Figura 4.26. Imágenes TEM de NR sintetizados por CVD con 0.2% de bencilamina (a-b) y 0.2% de pirazina (c-d) como precursores de nitrógeno.

Para el caso de la bencilamina se exhiben las imágenes de TEM en la Figura 4.26a-b, en donde se pretende resaltar la formación de un nanotubo de carbono con compartimentos, seguido de un nanolistán de grafito. Los compartimentos de los CNT, se pueden atribuir al dopaje con el nitrógeno que viene de la bencilamina, formando una estructura híbrida con un nanolistán de grafito. Cuando se utiliza pirazina, la estructura del nanolistán se mantiene aunque con un ancho irregular, pero sin la formación de CNT, sin embargo se observa un poco la pérdida del corrugamiento, característica observa en las imágenes de SEM. Además del ancho irregular se observa que en la estructura del nanolistán

aparecen algunos huecos similares a los compartimentos de los CNT dopados con nitrógeno.

4.5.2.3. Difracción de Rayos X

La Figura 4.27 exhibe los patrones de difracción de rayos X para las diferentes muestras de nanolistones dopados con nitrógeno utilizando a) bencilamina y b) pirazina como los precursores de nitrógeno. En general los patrones revelaron una estructura de grafito con una alta intensidad en pico correspondiente a los planos (002) que se ubican en 2θ alrededor de 26.6° , cuya intensidad disminuye conforme se incrementa la concentración de ambos precursores. Esto nos indica una disminución de la cristalinidad en los NR a medida que la concentración de precursor se incrementa. Además, los picos correspondientes a los planos (100), (004) y (110) que aparecen en 2θ aproximadamente a 42.4° , 54.8° y 77.7° , respectivamente, aparecen menos definidos conforme las concentraciones de ambos precursores, bencilamina y pirazina se incrementan. Se nota también que el uso de pirazina puede producir material más cristalino (Figura 4.27b) que la bencilamina (Figura 4.27a). Debido a que la intensidades de los picos (002) de los difractogramas de los GNR dopados con bencilamina son menores que los del caso de pirazina. El espaciado correspondiente al pico en 26.6° del plano (002) para ambos grupos de muestras se lista en la Tabla 4.1, donde puede notarse que el espaciamiento sufre una expansión en ambos casos cuando la concentración de ambos precursores va en aumento.

Estas discrepancias en la cristalinidad pueden deberse a que en el caso de la bencilamina las muestras pierden su homogeneidad al aumentar su concentración debido a que hay una tendencia a formar nanotubos de carbono combinados con nanolistones. Y en el caso del incremento de la pirazina, se puede deber a la tendencia en la formación de huecos pequeños entre la estructura del N_x GNR (ver TEM en Figura 4.26c-d).

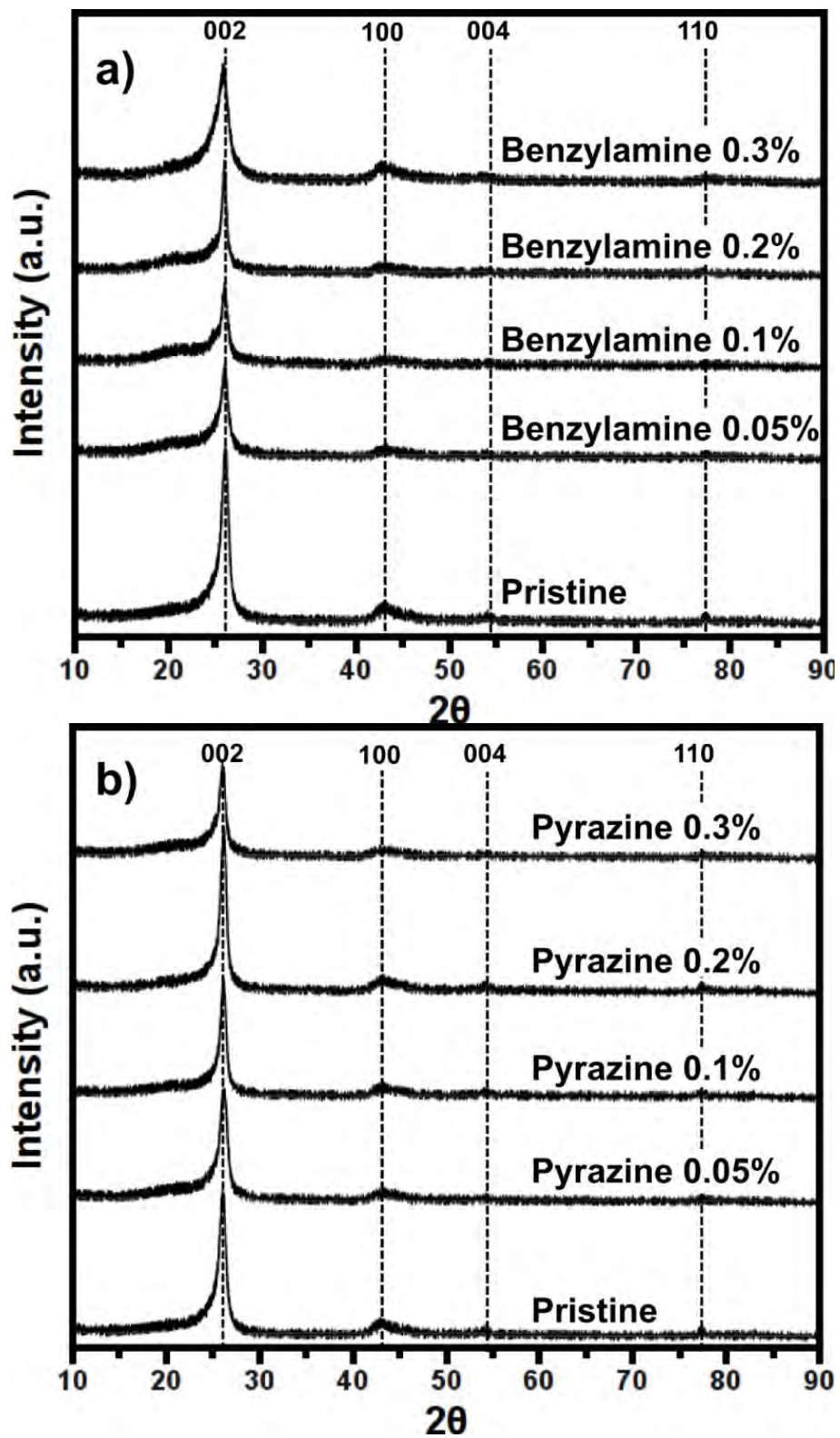


Figura 4.27. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de nanolistas de carbono dopadas con nitrógeno utilizando (a) bencilamina y (b) pirazina como precursores de nitrógeno.

Tabla 4.1. Distancias interplanares correspondientes al pico que se ubica en 26.6° para el plano (002) de los difractogramas de ambas muestras, bencilamina y pirazina.

Concentration (%)	Interlayer distance (002) (Å)	
	Benzylamine	Pyrazine
0.00	3.4037	3.4037
0.05	3.4114	3.3935
0.10	3.4217	3.4037
0.20	3.4217	3.3910
0.30	3.4425	3.4114

4.5.2.4. Raman

La espectroscopia Raman se usa ampliamente en la caracterización de los nanomateriales de carbono, debido a las huellas claras de las estructuras de los materiales de grafito [4-6]. El grafeno comparte algunas de las características o huellas con los nanotubos de carbono y con los nanolistones grafiticos de carbono, como las bandas D, G y G', con algunas diferencias clave [77]. En los dos grupos de muestras, de nanolistones dopados con nitrógeno, usando precursores como la bencilamina y la pirazina se tomaron los espectros Raman para cada una de las concentraciones (0.05, 0.1, 0.2 y 0.3).

Los espectros Raman para cada grupo de muestras se exhiben en las Figura 4.28 y Figura 4.29 y la relación I_D/I_G se presenta en Figura 4.30. En los espectros Raman, la banda D para nanolistones grafiticos no dopados (prístina) se localiza en 1330 cm^{-1} , con la relación I_D/I_G más baja, tal como se esperaba (ver Figura 4.30). Dado que la banda D es representativa de los defectos en la red grafitica, su intensidad incrementa conforme la concentración del precursor del dopante se vio incrementada.

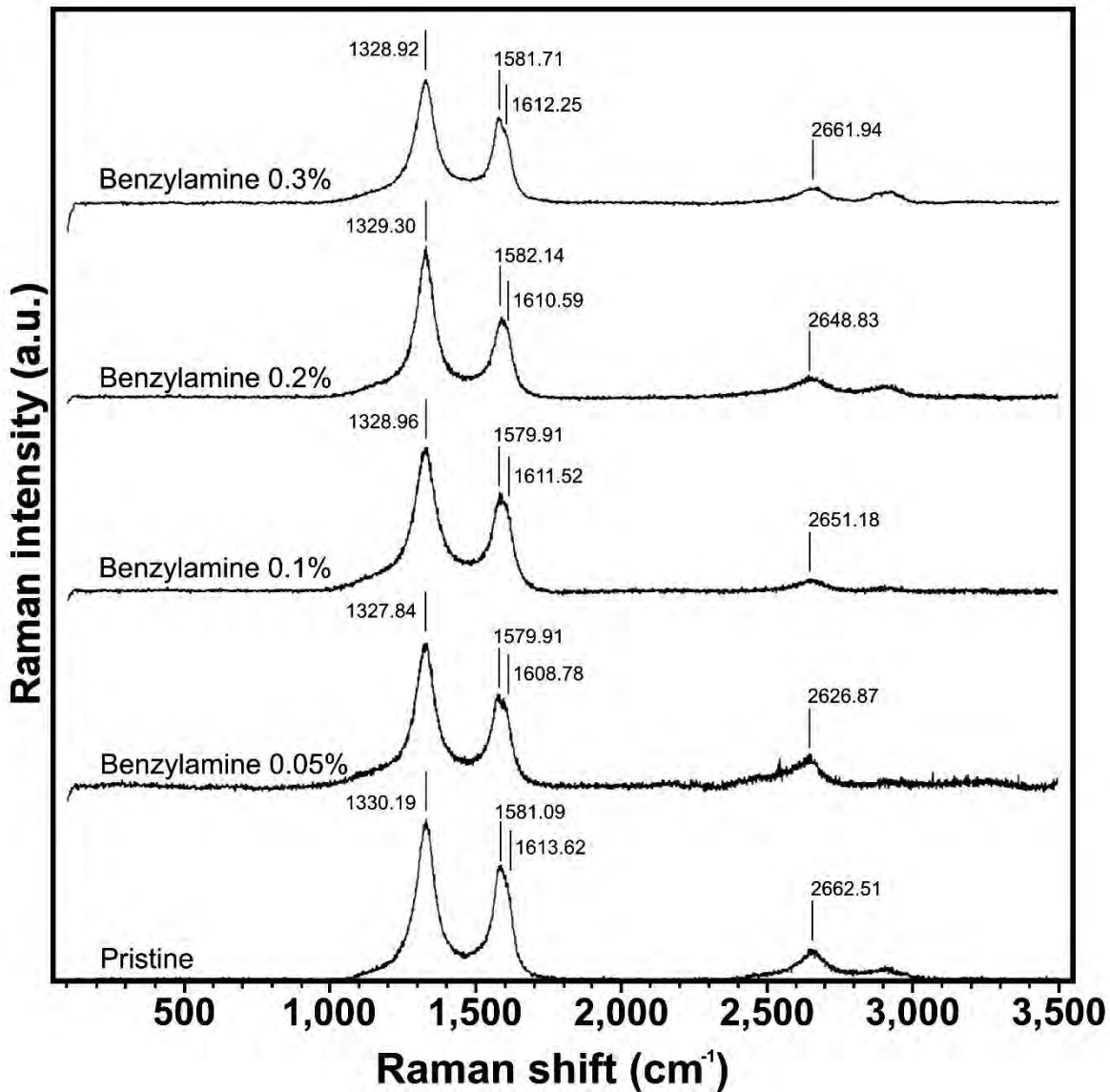


Figura 4.28. Espectros Raman para GNRs sintetizados usando diferentes concentraciones de bencilamina (de 0.0% a 0.3%) como precursor de N.

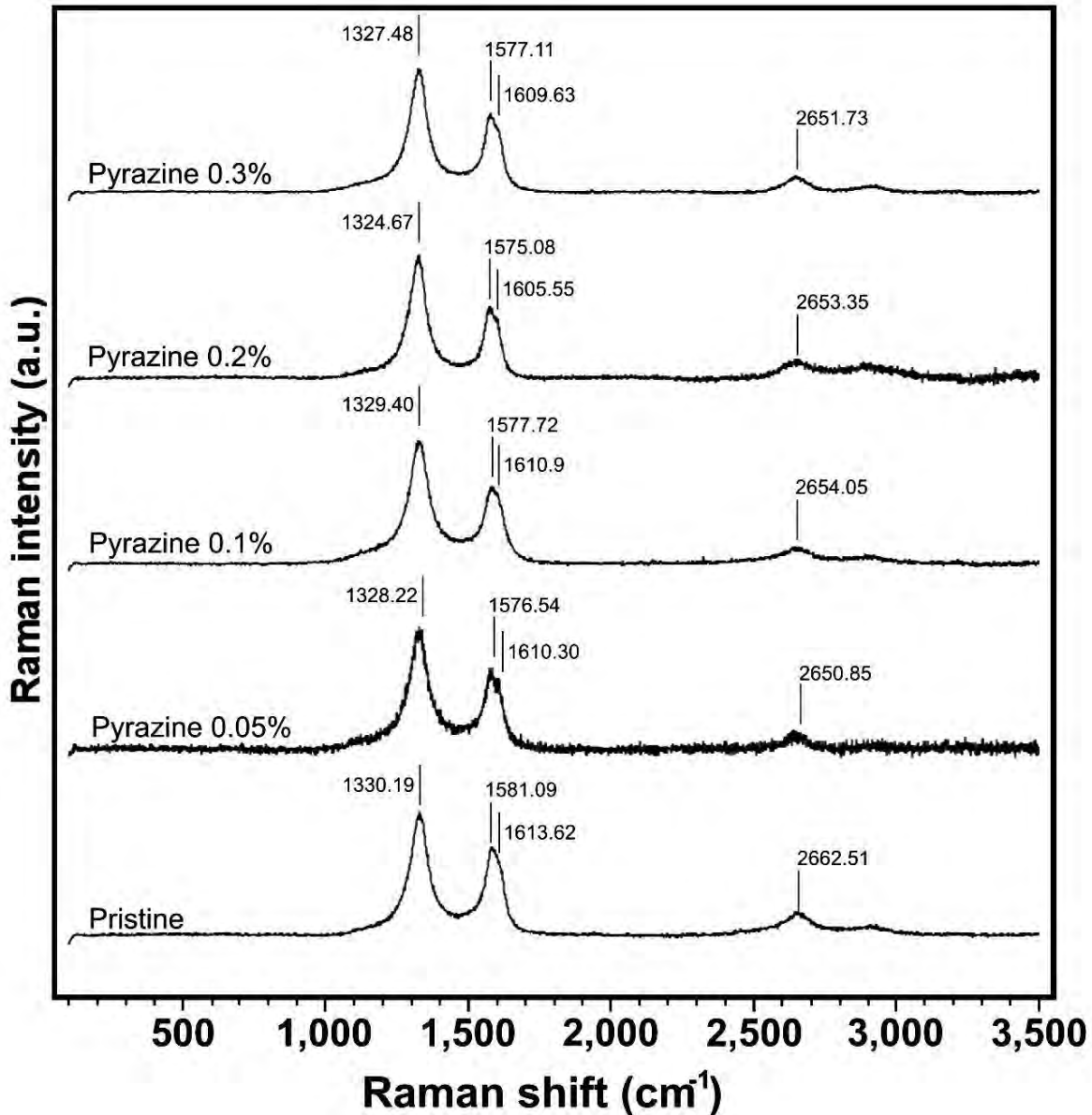


Figura 4.29. Espectros Raman para GNRs sintetizados usando diferentes concentraciones de pirazina (de 0.0% a 0.3%) como precursor de N.

Debido a que la presencia de N está alterando el orden de la red gráfica, y se refleja en el aumento de la banda D y por lo tanto en la relación I_D/I_G . Sin embargo hay una caída en la concentración mayor (0.3 %) para ambos casos, esto probablemente se atribuye a que los bordes tienden a cerrar, ordenando un poco el arreglo gráfico. La banda G para los GNR sin dopante (pristine) se encuentra en 1581 cm^{-1} , mientras que para el caso de nanocintas N-dopados, que se encuentra entre 1580 y 1582 cm^{-1} para bencilamina, y entre 1575 y 1577 cm^{-1} para los pirazina. Se aprecia el corrimiento hacia valores de baja frecuencia, lo cual es característico en materiales dopados con nitrógeno. En cuanto a la banda

2D o G', que es una banda muy característica del grafeno, aparece a 2662 cm⁻¹ para los GNR sin dopar, su forma indica múltiples capas de material grafitico. En ambos grupos de muestras se observa que la frecuencia se desplaza hacia valores menores con el incremento del dopante. Aunque la dispersión es mayor cuando se usa bencilamina que cuando se utiliza pirazina (2644 ± 18 cm⁻¹ y 2652 ± 2 cm⁻¹, respectivamente), indicando la posibilidad de obtener nanolistas de más capas en el caso de la bencilamina.

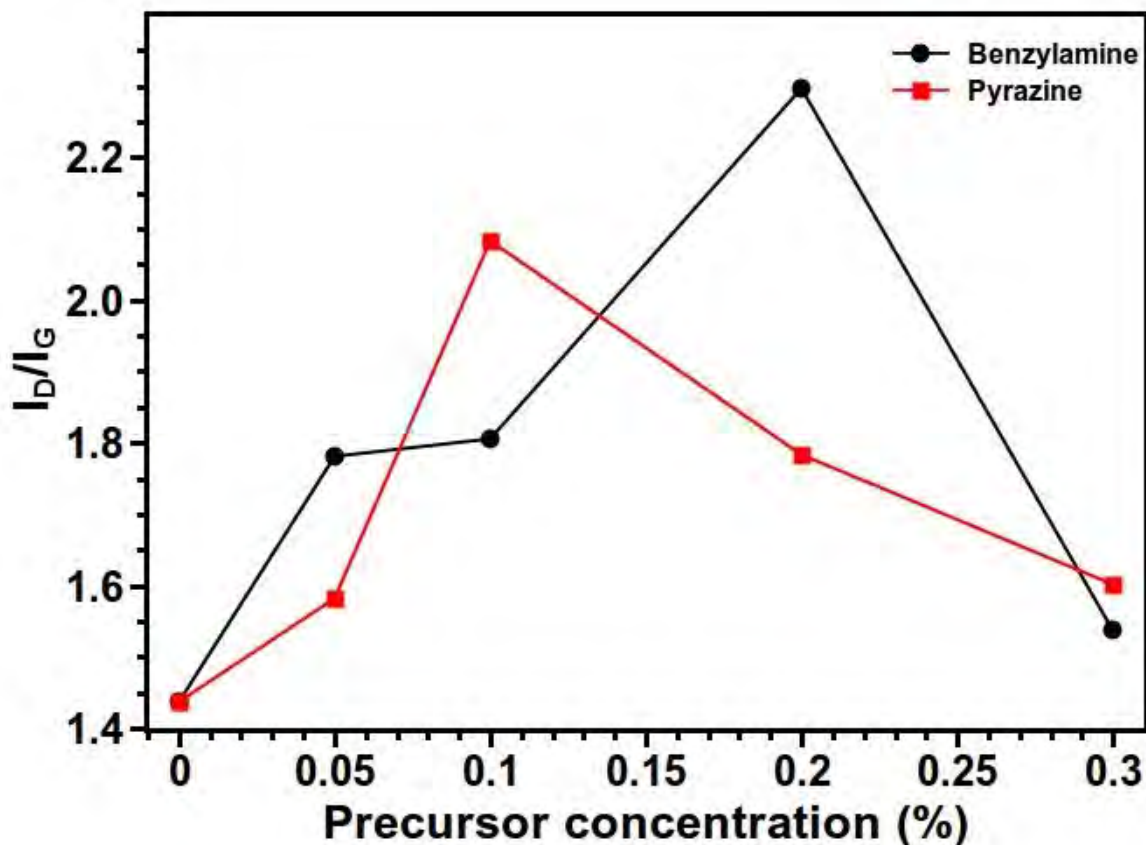


Figura 4.30. Gráficas de la relación I_D/I_G como función de la concentración en peso de bencilamina y pirazina utilizados como precursores de nitrógeno.

4.5.3. N_xGNR concentraciones mayores de dopante

4.5.3.1. SEM, estudio de la morfología

Las Figura 4.31, Figura 4.32 y Figura 4.33 presenta los nanolistas de grafito dopados con nitrógeno sintetizados mediante depósito químico de vapor para el 1, 2 y 3% en peso de pirazina usado como precursor de nitrógeno, respectivamente. En general se obtienen de 40 a 70 mg por síntesis, tomando

el material de la zona roja marcada en el tubo representado en la Figura 4.20 y Figura 4.21. En el material obtenido para cada concentración se observó alta relación de aspecto, cuyas longitudes abarcaban el orden de las micras. El espesor de la muestra producida con 1% en peso de pirazina (ver Figura 4.31) presento tener espesores dentro del rango de 10-50 nm, y un promedio de 30 ± 2 nm, indicando que son un poco más gruesos que los nanolistones sin dopaje, reportados con un espesor de ~ 10 nm [48]. La apariencia del bulto de la muestra correspondiente a 1% de pirazina se puede apreciar en la Figura 4.31a. Se aprecia que la muestra está compuesta por nanolistones de diferentes anchos (ver Figura 4.31b), que los nanolistones siguen conservado la estructura corrugada (ver Figura 4.31c-d) y en la morfología individual se aprecia un nanolístón de ~ 50 nm con un poco de corrugamiento y con bordes redondeados (ver Figura 4.31d)

En el caso de la muestra sintetizada con 2% de pirazina (ver Figura 4.32) tiene espesores dentro del rango de 10-55 nm, con un promedio de 27 ± 1 nm, valores muy similares a los de los nanolistones sintetizados con el 1% de pirazina, sin embargo hay características importantes en las morfologías que cabe destacar. La Figura 4.32 exhibe imágenes SEM de la morfología de los N_x GNR sintetizados con el 2% de pirazina.

En Figura 4.32a se puede apreciar la morfología del bulto en donde hay variedad de morfologías en los listones, pues se aprecia que hay cintas muy grandes y anchas con morfología plana ondulada y otras muy delgadas que más bien parecen fibras. La magnificación mayor mostrada en la Figura 4.32b permite apreciar la morfología de los nanolistones de mayor dimensión que tiene una morfología con muy pocas corrugaciones, mientras que las estructuras que se pueden confundir con fibras por su tamaño también corresponden a nanolistones pero de menor anchura. Esto es un indicativo de que la muestra contiene variedad en cuanto a anchuras y morfologías en los nanolistones. Las Figura 4.32c-d presentan la estructura individual de dos nanolistones independientes de aproximadamente 200 y 300 nm de anchura. En estos nanolistones la morfología se nota más lisa, con menos corrugaciones y los bordes más uniformes a diferencia de los sintetizados con 1 % de pirazina (ver Figura 4.32d).

La morfología del bulto de la muestra de N_x GNR sintetizada con 3 % de pirazina se aprecia en la Figura 4.33a en donde también se observa que la distribución en las dimensiones, como las anchuras, no es uniforme, al igual que en los casos de 1 % y 2 %. La magnificación de la imagen SEM de la Figura 4.33b permite apreciar que la muestra contiene en su mayoría nanolistones de diferentes espesores y diferentes anchuras. Los espesores observados en esta muestra están dentro del rango de 20-50 nm con un promedio de 30 ± 3 nm. Estos valores son también similares a los de las muestras anteriores. La Figura 4.33c permite ver los espesores de las muestras, en donde las corrugaciones son de muy corta

longitud a diferencia de los no dopados. Se ve también en la Figura 4.33d que los bordes son más lisos que en el caso de los dopados con 1%. Con el fin de comparar las anchuras en los tres porcentaje en peso de pirazina, se midieron las anchuras sobre 100 nanolistones, la distribución de las anchuras se presentan en la Figura 4.34. Se observa que en el caso de 2% hay más dispersión en las anchuras que los demás casos. En este estudio en general se observó que los nanolistones más gruesos son menos corrugados que los no dopados y que la distribución de anchos se vuelve más evidente conforme se incrementa la pirazina.

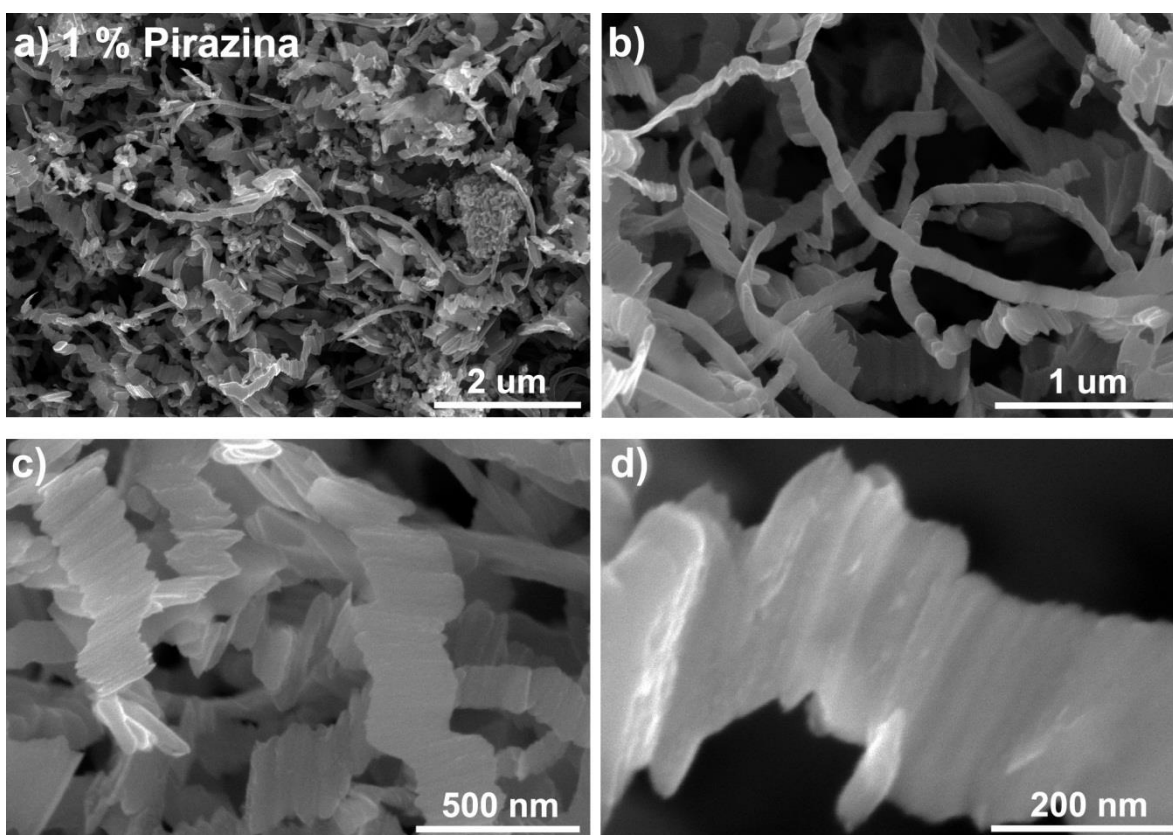


Figura 4.31. Imágenes SEM de los nanolistones dopados con nitrógeno, sintetizados usando 1% en peso de pirazina como precursor de nitrógeno.

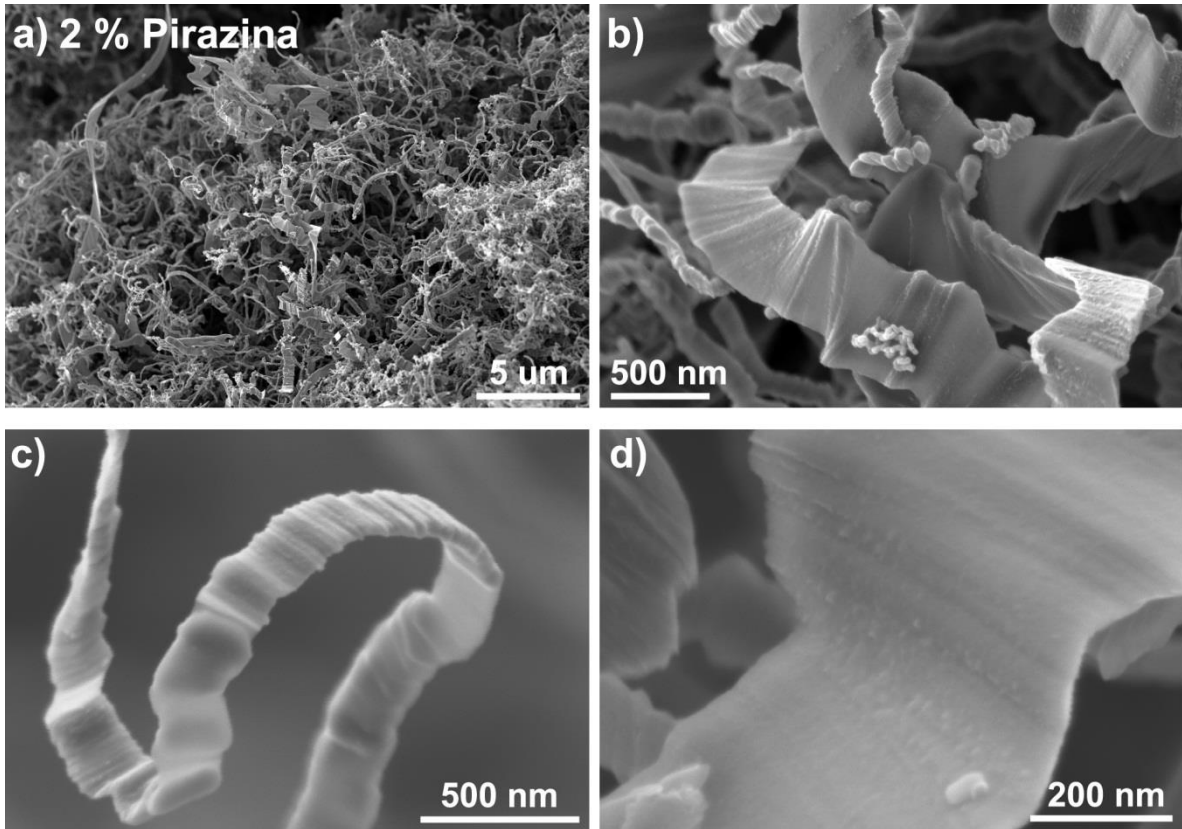


Figura 4.32. Imágenes SEM de los nanolistones dopados con nitrógeno, sintetizados usando 2% en peso de pirazina como precursor de nitrógeno.

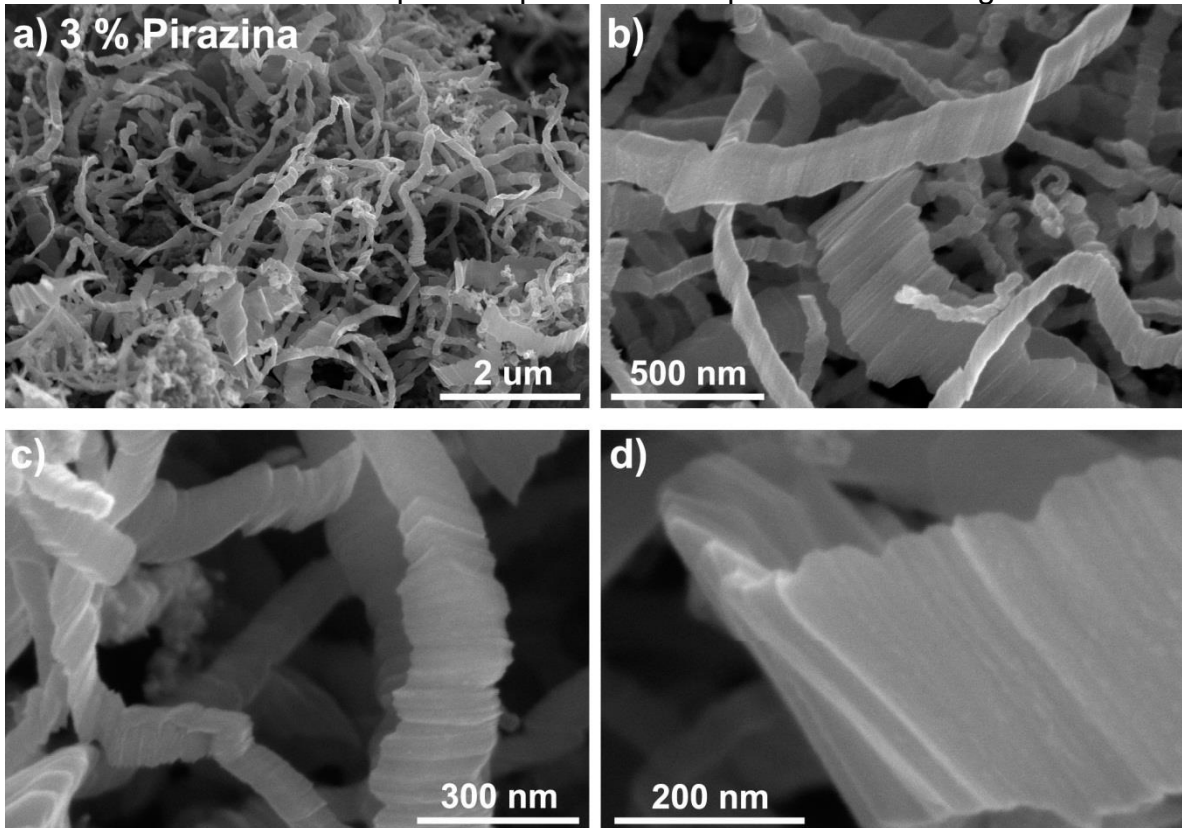


Figura 4.33. Imágenes SEM de los nanolistones dopados con nitrógeno, sintetizados usando 3% en peso de pirazina como precursor de nitrógeno.

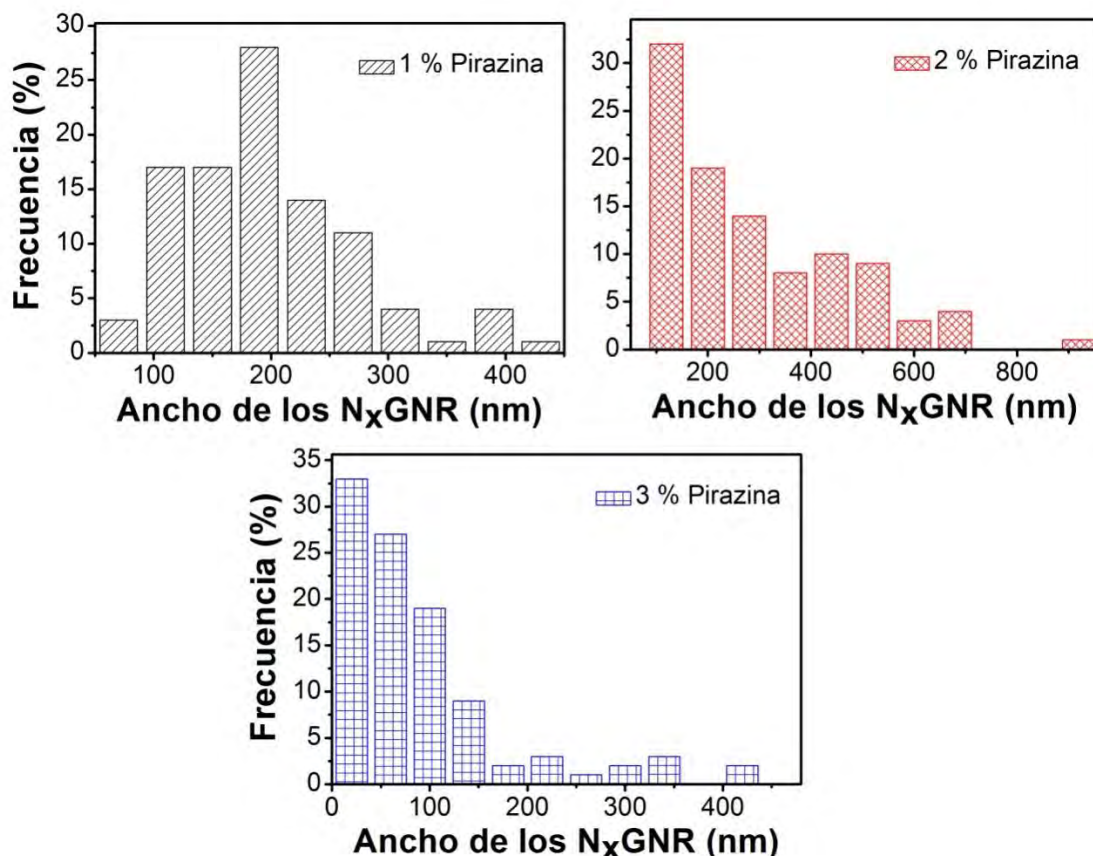


Figura 4.34. Distribuciones de los anchos medidos en los nanolistones de grafito dopados con nitrógeno sintetizados para 1, 2 y 3% en peso de pirazina.

4.5.3.2. HRTEM, morfología de los N_x GNR

Las imágenes de HRTEM mostradas en la Figura 4.35 exhiben la morfología de los nanolistones formada por multicapas. Las imágenes de TEM mostraron particularmente que los bordes tienen bucles que consisten en la coalescencia de las hojas de grafito adyacentes (ver la Figura 4.35). De las posibles configuraciones en los bucles se observaron tres tipos de configuraciones i) multicapa que contienen varias capas dobladas concéntricamente (ver Figura 4.35b-f), ii) individual o capa simple, formadas por dos capas de grafito adyacentes (ver Figura 4.35d), y iii) cuasi-cerrada o bucles abiertos, en donde varias capas se curvaron juntas (ver Figura 4.35f).

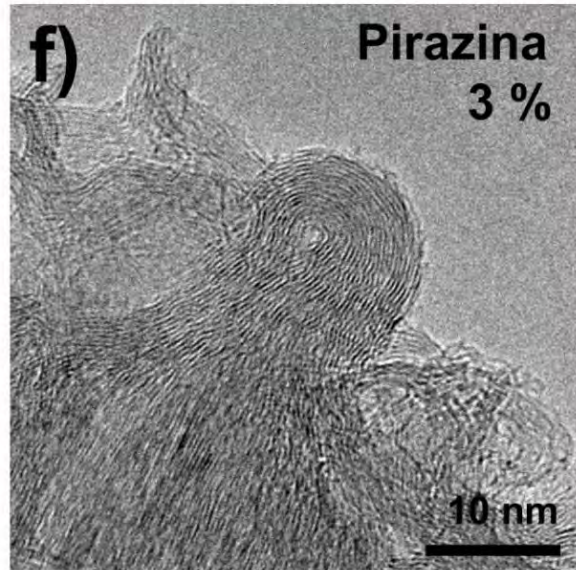
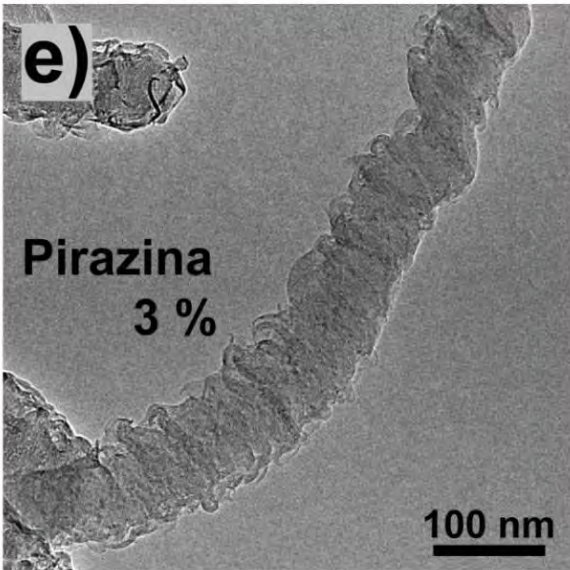
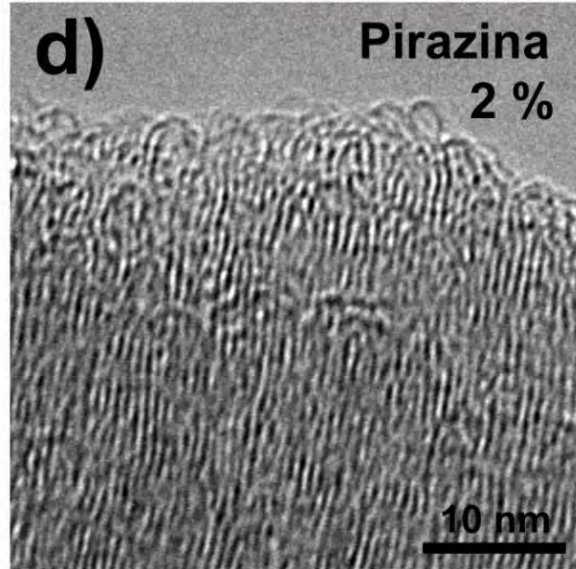
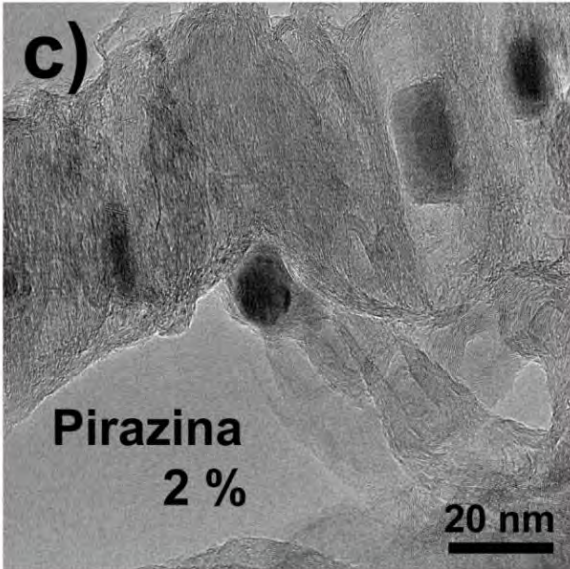
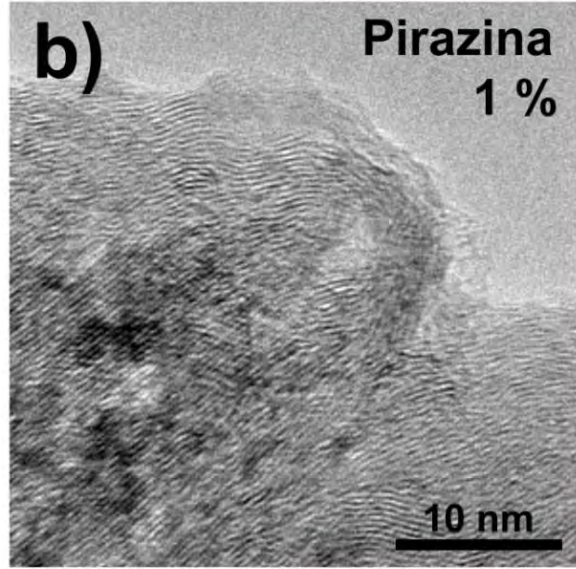
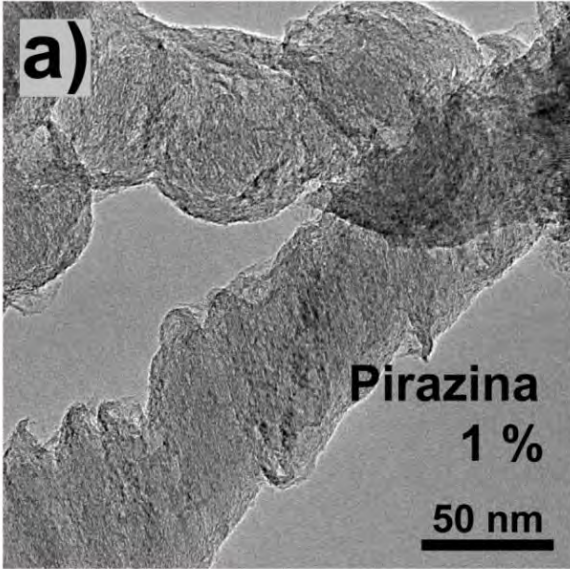


Figura 4.35. Imágenes de HRTEM de N_x GNR sintetizados con 1% (a-b), 2% (c-d) y 3% (e-f) de pirazina como precursor de nitrógeno. La particularidad de estos nanoliones es la presencia de diferentes tipos y tamaños de bucles en los bordes de los nanoliones mostrados en las tres imágenes de la parte derecha.

En general, todos los tipos de bucles aparecen en todos los N_x GNR, sin embargo los de tipo multicapa y los abiertos aparecen con más frecuencia en las muestras con alta concentración de pirazina. Es importante mencionar que los bucles no aparecen en los nanoliones sin dopaje, estos generalmente tienen los bordes abiertos. Sin embargo los bucles han sido observados en los nanoliones sin dopaje cuando se someten a tratamientos térmicos, con temperaturas sobre los 2000 °C en una atmosfera de argón. Las muestras resultantes sobre estos tratamientos térmicos son muy cristalinas. Los bucles que aparecen en nuestros nanoliones dopados son de naturaleza diferente a los reportados con tratamientos térmicos debido a que los dopados son obtenidos durante el proceso de CVD a temperatura de 950°C, menor a los 2000 °C. Por lo tanto es muy probable que la formación de los bucles se deba a la presencia de átomos de nitrógeno en las regiones altamente curvadas. Además es muy probable que estos bucles puedan ser la razón de que los bordes aparecen lisos y a que los nanoliones dopados sean más gruesos que los GNR sin dopaje.

4.5.3.3. Difracción de Rayos X

Con el fin de conocer la cristalinidad de la muestra, se realizó difracción de rayos X sobre las muestras de N_x GNR para las tres concentraciones en peso (1, 2 y 3 %) de pirazina como precursor. La Figura 4.36a muestra los difractogramas de las muestras de N_x GNR comparadas con el caso de GNR sin dopaje, en donde se observó preferencialmente un pico alrededor de $2\theta = 26.6^\circ$ correspondiente al plano de carbono grafitico (002). Los picos correspondientes a los planos (100), (101), (004) y (110) aparecen en el difractograma de GNR sin dopaje y en el de los dopados N_x GNR, cuya aparición está relacionada con el incremento de la pirazina (ver Figura 4.36b). Los picos que aparecen empalmados dentro del intervalo 2θ de 40-50 ° se pueden atribuir también a diferentes fases del hierro como Fe alfa carburo de hierro (Fe₃C), o también a la presencia de otro tipo de carbón relacionado con la hibridación sp^3 , la cual es muy posible cuando la formación de los bucles tiene lugar.

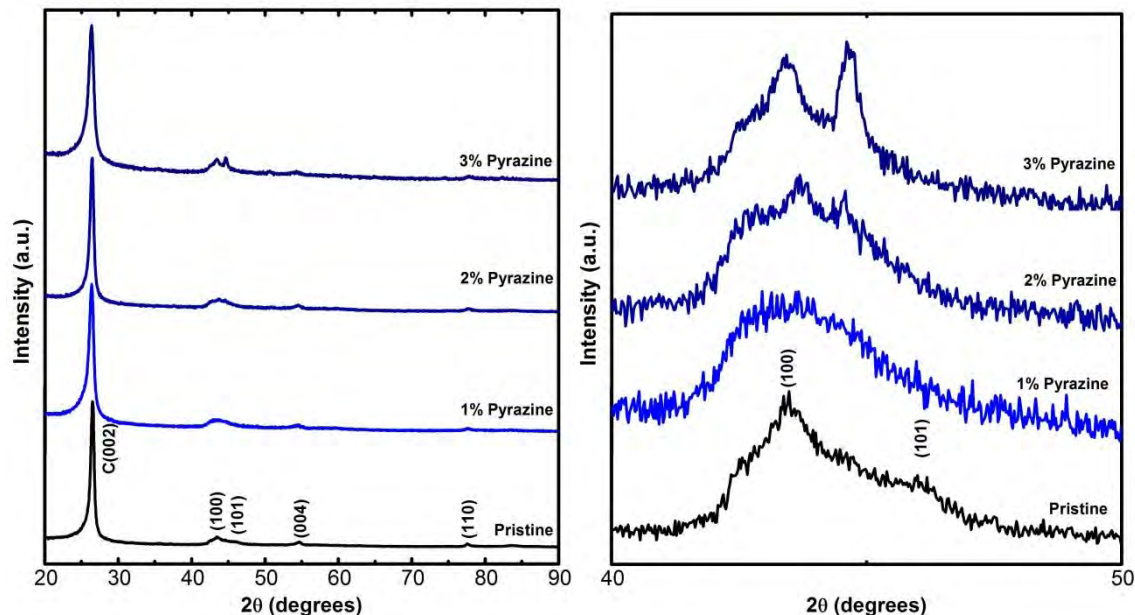


Figura 4.1. (a) Patrones de difracción de rayos X sobre GNR (prístina) y N_x GNRs con diferentes concentraciones de pirazina usado como precursor de nitrógeno. (b) Región en 2θ de $40-50^\circ$ que permite apreciar el empalmamiento de diferentes picos en las diferentes fases de hierro (α - Fe y Fe₃C) y de carbono.

4.5.3.4. Análisis Termo Gravimétrico

El análisis termo gravimétrico se realizó en aire con un flujo de 2.5L/min con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$. La Figura 4.37 muestra las curvas de degradación térmica y las primeras derivadas (recuadro). En general estos resultados muestran que las nanocintas dopadas con nitrógeno son más reactivas que las no dopadas debido a que las temperaturas de degradación fueron menores: para los GNR la temperatura de degradación es 710°C y para las dopadas es de $678-687^\circ\text{C}$. Estos resultados indican que el máximo nivel de dopaje de los N_x GNR fue obtenido en la muestra sintetizada con 2 % de pirazina. En ambos casos de 2% y 3% la diferencia en la temperatura de degradación con los GNR de 30°C y con una respectiva velocidad de degradación mayor. Para el caso de los dopados con 1% de pirazina, se degradaron 32°C antes que los GNR, pero tienen una curva de degradación similar, indicando que su velocidad de oxidación es muy similar. Esto significa que la presencia de átomos de nitrógeno promueve la reacción con el oxígeno. Los valores de temperatura de degradación de los N_x GNR Este efecto no solo cualitativamente similar al de los nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno (CN_x -MWNT), sino que también los valores de temperatura de degradación están de acuerdo con los resultados reportados en la literatura [78].

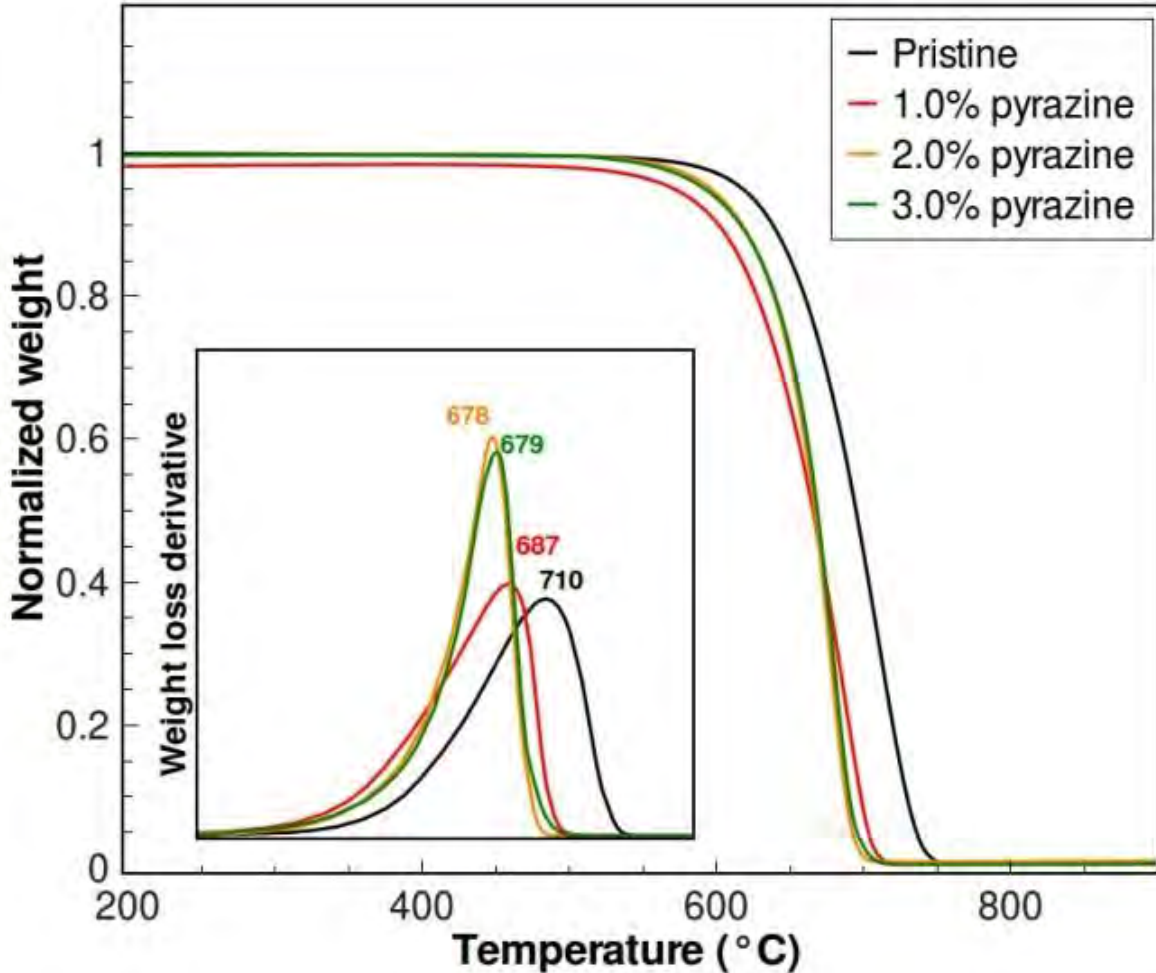


Figura 4.37. Curvas del análisis termo gravimétrico para N_xGNR sintetizados con diferentes concentraciones de pirazina como precursor de nitrógeno. La curva de degradación de los GNR (prístina) corresponde a la línea de negra. El recuadro representa las curvas de la primera derivada de la pérdida de masa y los valores indican la temperatura de degradación crítica para cada concentración.

4.5.3.5. Raman

Los espectros Raman para las nanolistas dopados con nitrógeno se muestra en la Figura 4.38, incluyendo el correspondiente espectro de la muestra sin dopaje, GNR, (prístina). Las bandas D y G para GNR se localizan alrededor de 1351 cm⁻¹ y 1581 cm⁻¹, respectivamente, y la relación I_D / I_G es 1,1. Las Figura 4.38b-c muestran el desplazamiento de las bandas D, G, D' y G' en función del incremento de la pirazina. Es notable que las posiciones de las bandas G y D se encuentran dentro de un rango 1356-1369 cm⁻¹ y a pesar de que la magnitud de desplazamiento es muy pequeña, la tendencia, para los modos D' y G', disminuye consistentemente con el aumento de la concentración de nitrógeno.

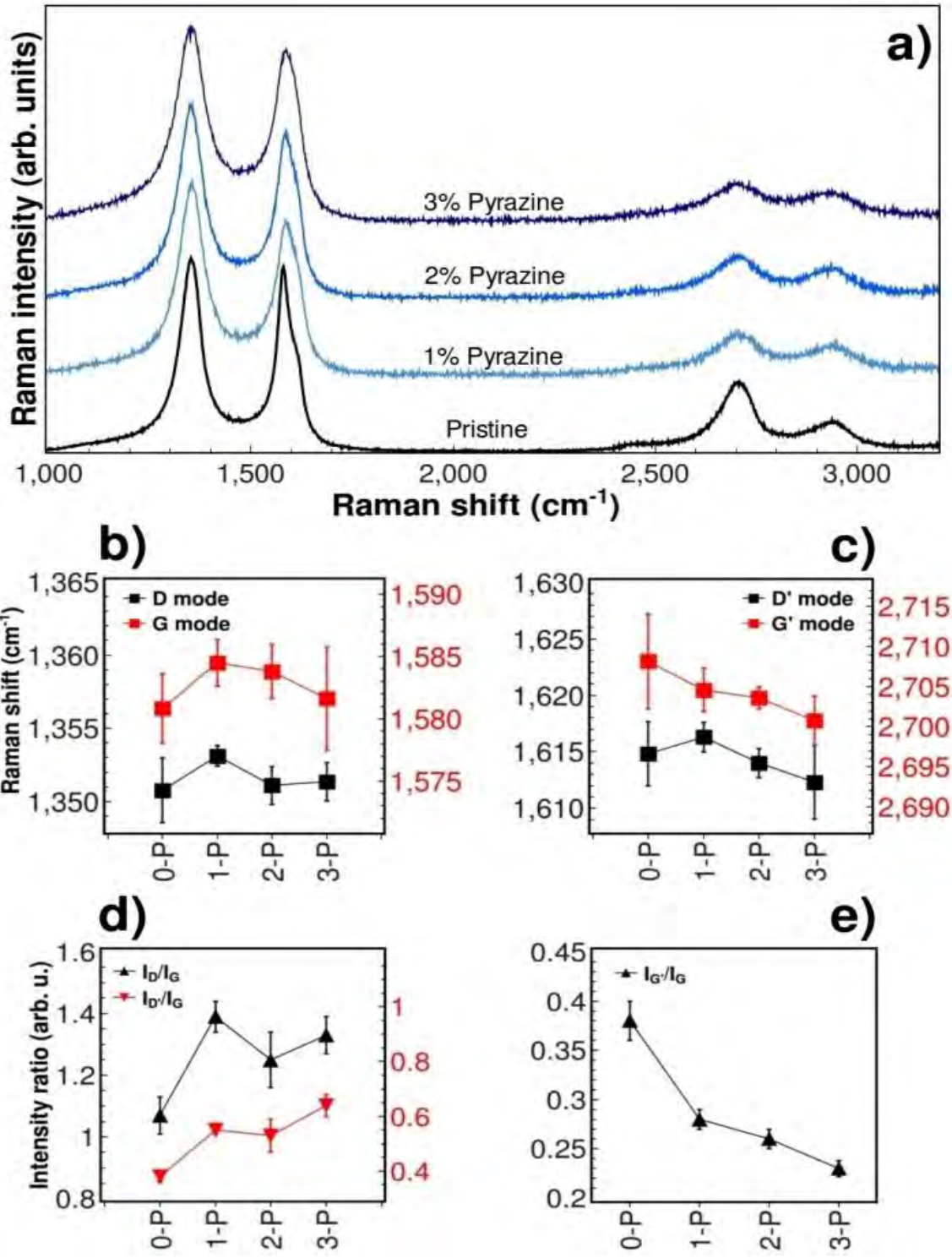


Figura 4.38. (a) Espectros Raman de los N_xGNR dopados con diferentes concentraciones en peso de pirazina, comparados con los GNR (prístino). (b-c) Corrimientos de las bandas D, G, D' y G'. (d-e) Relaciones de Intensidad entre los modos Raman G, D y G'.

Las figuras 8d y 8f muestran las relaciones de intensidad que normalmente se asocian con la presencia de carbono diferente al sp^2 (I_D/I_G). Aquí se puede ver que la presencia de nitrógeno incrementa el valor de I_D/I_G por el carbono diferente al sp^2 , debido no solo a la presencia del nitrógeno, sino también a la curvatura inducida por los bucles en los bordes de los N_x GNR. También hay una disminución clara en la relación de intensidad se puede observar por la banda de G', que se relaciona en cierta medida con la cristalinidad de la muestra.

4.5.3.6. XPS

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es un método ampliamente utilizado para el análisis de la superficie. La información sobre el estado químico de los átomos de carbono y nitrógeno se investigó mediante mediciones de XPS. Este resultado se obtuvo para las tres concentraciones en peso de pirazina, para saber si el dopaje está teniendo lugar y a qué tipo de dopaje corresponde. Las mediciones para N1s de las muestras sintetizadas con las tres concentraciones más altas de pirazina se muestran en la Figura 4.39; para las concentraciones de precursores de nitrógeno de 1% los conteos para N1s estaban por debajo del límite de detección del instrumento. El XPS confirmó la presencia de nitrógeno en todas las muestras N_x GNRs. Estos análisis por XPS revelaron niveles de dopaje con nitrógeno de 0,08 a 0,30%, a 0,28% (con un 30% de error), para las muestras sintetizadas usando 1%, 2% y 3% de pirazina, respectivamente. Estos valores son más bajos que las concentraciones reportadas para otros nanomateriales de carbono recubiertas N. sintetizados por CVD [79-81]. En todos los casos, hay un predominio de la sustitución de nitrógeno (tres átomos de nitrógeno coordinados dentro de la celosía grafeno) [82] esto se sabe por los picos que aparecen cerca de 401.4eV, y hay también una presencia débil, pero clara de nitrógeno piridínico (en 398.5eV). Para el 2% el 3% de las muestras de pirazina, no hay ninguna diferencia significativa en el nivel de dopaje medido, lo que posiblemente indica una saturación de nitrógeno dentro de las láminas de grafeno, este hecho también fue confirmado por medio del TGA, cuando los valores de temperatura de degradación arrojaron valores muy próximos entre sí. Esta tendencia también se ha encontrado en los nanotubos de carbono de pared simple dopados con nitrógeno (SWNT), en el que el precursor de nitrógeno (por ejemplo, bencilamina) revela un efecto de saturación a una concentración determinada dentro de la solución de precursor [83].

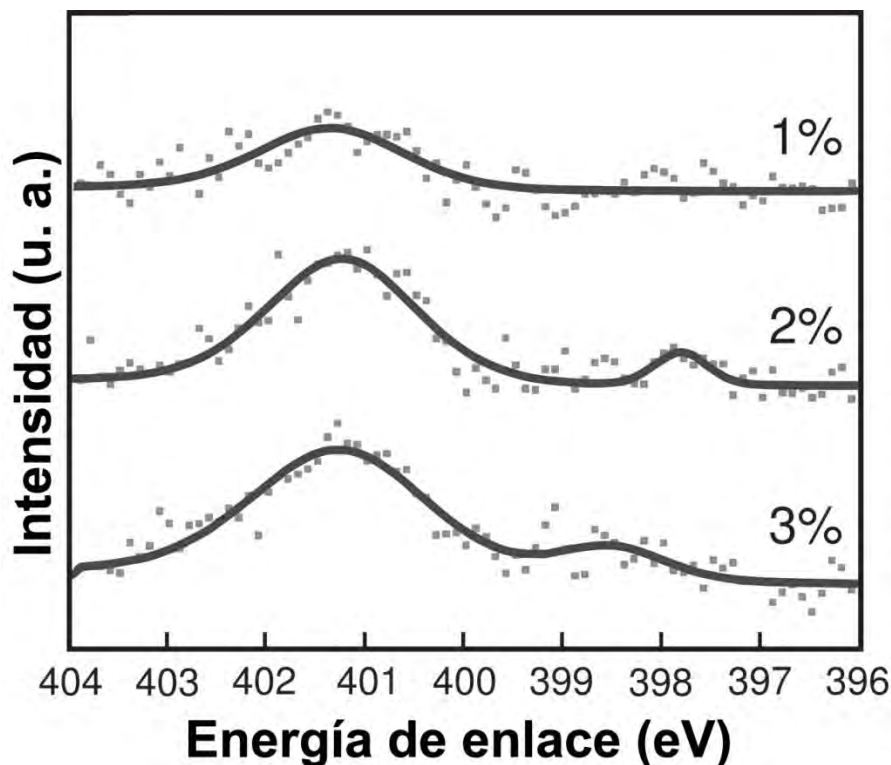


Figura 4.39. XPS N(1s) spectra for N_x -GNRs synthesized with 1.0%, 2.0% and 3.0% of pyrazine in the precursor mixture.

4.6. Conclusiones

En este capítulo también se sintetizaron nanoestructuras de carbono con morfología controlada, esta vez se modificó exitosamente la morfología de los nanoliones de grafito gracias a la versatilidad del método depósito químico de vapor (CVD). El cambio propuesto en el CVD consistió en adicionar fuentes de nitrógeno, como bencilamina y pirazina a la solución original de los GNR con el objetivo de sintetizar nanoliones de grafito dopados con nitrógeno (N_x GNR) en diferentes concentraciones. Este cambio permitió no solo modificar la morfología de los nanoliones, sino también la modificación de los bordes. Aunque para el caso de bajas concentraciones se observó mejor cristalinidad en los N_x GNR sintetizados usando pirazina, esto se puede deber a la posición que ocupan los nitrógenos en la molécula de la pirazina, dentro del anillo aromático, que a diferencia de la bencilamina su átomo de nitrógeno se encuentra fuera del anillo aromático dando lugar a morfologías abultadas e infladas en los nanoliones.

Uno de los aspectos importantes en las nanocintas dopadas fue la aparición de bucles en los bordes, que generalmente aparecen en GNR prístinos cuando son sometidos a altas temperaturas (más de 2000 °C). La naturaleza de los bucles observados en este trabajo es totalmente diferente a los observados en

tratamientos térmicos, ya que es posible que los bordes se curven por la presencia de nitrógeno. Aunque los resultados de XPS indicaron que el dopaje con nitrógeno tuvo lugar y que la sustitución grafitica de nitrógeno fue preferencial, se presentaron unos picos de baja intensidad que pueden estar relacionados con el dopaje tipo pirrol, que genera anillos pentagonales, dando lugar a la curvatura positiva o curvada.

El análisis por medio de TGA reveló que los nanolistones dopados con nitrógenos son más reactivos que los prístinos. Por medio de XRD se observó que las muestras son cristales con orientación preferencial grafitica, sin embargo la aparición de picos en la zona de 2θ indica la presencia de otras fases de carbono y de α -Fe y Fe_3C . El análisis del tipo de materiales metálicos presentes en los nanolistones grafiticos no ha sido estudiado en detalle, para tal fin es necesario realizar un estudio sistemático de las nanopartículas metálicas contenidas en los nanolistones grafiticos, dopados y no dopados. Por otra parte, el dopaje de los nanolistones de grafito abre la posibilidad de otras aplicaciones debido a que la presencia del nitrógeno convierte a semiconductores a los nanolistones grafiticos que tienen naturaleza metálica.

4.7. Referencias

- [1]. **A. Hirsch.** *The era of carbon allotropes*, 2010, *Nature Mater.*, 9(11), 868-871.
- [2]. **M. S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito.** *Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy*, 2010, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1(1), 89-108.
- [3]. **O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner.** *Carbon nanostructures*, 2002, *Crit. Rev. Solid State*, 27(3-4), 227-356.
- [4]. **M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito.** *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*, 2010, *Nano Lett.*, 10(3), 751-758.
- [5]. **M. Terrones, A. R. Botello- Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. Vega-Cantú, I., F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J.C. Charlier H. Terrones.** *Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications*, 2010, *Nano Today*, 5(4), 351-372.
- [6]. **M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito.** *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*, 2010, *Nano Lett.*, 10(3), 751-758.
- [7]. **wiecińs a I Petersen** *Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system*, 2004, *Int J. Coal Geol.*, 57(2), 99-116.
- [8]. **N. M. R. Peres.** *Graphene, new physics in two dimensions*, 2009, *Europhysics News*, 40(3), 17-20.

- [9]. **M. S. Fuhrer, C. N. Lau, A. H. MacDonald.** *Graphene: materially better carbon*, 2010, MRS bulletin, 35(04), 289-295.
- [10]. **D. A. Lyashenko, E. D. Obratsova, A. N. Obratsov, Y. P. Svirko.** *Laser-assisted electron emission from CVD nano-graphite films*, 2006, Phys. Status Solidi B, 243(13), 3505-3509.
- [11]. **G. M. Mikheev, R. G. Zonov, A. N. Obratsov, V. M. Styapshin.** *Anisotropy of the photoelectric properties of porous nanographite films*, (2008), Tech. Phys. Lett., 34(6), 467-471.
- [12]. **Z. Yong-Mei, Z. Bing-Lin, Y. Ning, L. Zhan-Ling, Z. Xin-Yue.** *Preparation of Nano-Graphite Films and Field Emission Properties*, 2004, Chin.Phys.Lett., 21(5), 904-906.
- [13]. **A. M. Affoune, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama.** *Experimental evidence of a single nano-graphene*, 2001, Chem. Phys. Lett., 348(1), 17-20.
- [14]. **K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, V. Grigorieva, A. A. Firsov.** *Electric field effect in atomically thin carbon films*, 2004, Science, 306(5696), 666-669.
- [15]. **A. K. Geim.** *Graphene: status and prospects*, 2009, Science, 324(5934), 1530-1534.
- [16]. **R. Ruoff.** *Graphene: calling all chemists*, 2008, Nat. Nanotechnology, 3(1), 10-11.
- [17]. **C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer.** *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*, 2006, Science, 312(5777), 1191-1196.
- [18]. **A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong.** *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*, 2008, Nano Lett., 9(1), 30-35.
- [19]. **K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi B. H. Hong.** *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, 2009, Nature, 457(7230), 706-710.
- [20]. **D. Li, R. B. Kaner.** *Graphene-based materials*, 2008, Nat. Nanotechnol., 3, 1170-1171.
- [21]. **M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner.** *Honeycomb carbon: a review of graphene*, 2010, Chem. Rev., 110(1), 132-145.
- [22]. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.* **C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone.** 2008, Science, 321, 385-388.
- [23]. **I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. Van der Zande, P. L. McEuen.** *Mechanical properties of suspended graphene sheets*, 2007, J. Vac. Sci. Technol. B, 25(6), 2558-2561.
- [24]. **S. Sahoo, S. Das.** *Supersymmetric structure of fractional quantum Hall effect in graphene*, 2009, Indian J. Pure & Appl. Phys., 47(3), 186.
- [25]. **A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau.** *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*, 2008, Nano Lett., 8(3), 902-907.

- [26]. **A. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim.** *The electronic properties of graphene*, 2009, Rev. Mod. Phys., 81(1), 109-162.
- [27]. *Graphene: synthesis and applications*. **P. Avouris, C. Dimitrakopoulos.** 2012, Materials Today, 15(3), 86-97.
- [28]. **K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus.** *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*, 1996, Phys. Rev. B, 54(24), 17954-17961.
- [29]. **M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe.** *Peculiar localized state at zigzag graphite edge*, 1996, J. Phys. Soc. Jpn., 65(7), 1920-1923.
- [30]. **H. Lee, Y. W. Son, N. Park, S. Han, J. Yu.** *Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states*, 2005, Phys. Rev. B, 72(17), 174431-174438.
- [31]. **S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, A. C. Johnson.** *Crystallographic etching of few-layer graphene*, 2008, Nano Lett., 8(7), 1912-1915.
- [32]. **X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen.** *Two-dimensional graphene nanoribbons*, 2008, J. Am. Chem. Soc., 130(13), 4216-4217.
- [33]. **J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen, R. Fasel.** *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*, 2010, Nature, 466(7305), 470-473.
- [34]. **X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai.** *Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors*, 2008, Science, 319(5867), 1229-1232.
- [35]. **Z. Chen, Y. M. Lin, M. J. Rooks, P. Avouris.** *Graphene nano-ribbon electronics*, 2007, Physica E, 40(2), 228-232.
- [36]. **M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim.** *Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons*, 2007, Phys. Rev. Lett., 98(20), 206805.
- [37]. **L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K. F. Kelly, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan.** *Controlled nanocutting of graphene*, 2008, Nano Res., 1(2), 116-122.
- [38]. **Y. Guo, Z. Zhang, W. Guo.** *Selective Oxidation of Carbon Nanotubes into Zigzag Graphene Nanoribbons*, 2010, J. Phys. Chem. C, 114(35), 14729-14733.
- [39]. **M. S Meier, J. P Selegue, K. B Cassity, A. Preet Kaur, D. Qian.** *Linear and spiral forms of longitudinal cuts in graphitized N-doped multiwalled carbon nanotubes (gN-MWCNTs)*, 2010, J. Phys. Condens. Matter, 22(33) 334219.
- [40]. **K. Kim, A. Sussman, A. Zettl.** *Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes*, 2010, ACS nano, 4(3), 1362-1366.
- [41]. **J. Wu, L. Xie, Y. Li, H. Wang, Y. Ouyang, J. Guo, H. Dai.** *Controlled chlorine plasma reaction for noninvasive graphene doping*, 2011, JACS, 133(49), 19668-19671.
- [42]. **L. Jiao, L. Zhang, L. Ding, J. Liu, H. Dai.** *Aligned graphene nanoribbons and crossbars from unzipped carbon nanotubes*, 2010, Nano Res. 3(6), 387-394.
- [43]. **L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai.** *Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons*, 2010, Nature nanotechnology, 5(5), 321-325.
- [44]. **A. G. Cano-Márquez, F. J. Rodríguez-Macías, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramírez-González, D. A. Cullen,**

- D. J. Smith, M Terrones, Y. I. Vega-Cantú.** *Ex-MWNTs: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes*, 2009, *Nano Lett.*, 9(4), 1527–1533.
- [45]. **A. L. Elías, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantú, P. M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones.** *Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels*, 2009, *Nano Lett.*, 10(2), 366-372.
- [46]. **M. Terrones.** *Materials science: nanotubes unzipped*, 2009, *Nature*, 458(7240), 845-846.
- [47]. **A. Morelos-Gomez, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantú, P. M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones.** *Clean nanotube unzipping by abrupt thermal expansion of molecular nitrogen: graphene nanoribbons with atomically smooth edges*, 2012, *ACS nano*, 6(3), 2261-2272.
- [48]. **J. Campos-Delgado, Romo-Herrera, X.T. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones.** *Bulk production of a new form of sp² carbon: crystalline graphene nanoribbons*, 2008, *Nano Lett.*, 8, 2773–2778.
- [49]. **X. Jia, J. Campos-Delgado, E. E. Gracia-Espino, M. Hofmann, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M. S. J. Kong, Dresselhaus.** *Loop formation in graphitic nanoribbon edges using furnace heating or Joule heating*, 2009, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 27(4), 1996-2002.
- [50]. **X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, H. Son, Y. P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, M. S. Dresselhaus.** *Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons*, 2009, *Science*, 323(5922), 1701-1705.
- [51]. **J. Campos-Delgado, Y. A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gomez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R.D. Shull, M.S. Dresselhaus, M. Terrones.** *Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation*, 2009, *Chem. Phys. Lett.*, 469(1), 177-182.
- [52]. **J. Campos-Delgado, H. Farhat, Y. A. Kim, A. Reina, J. Kong, M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, H. Terrones, M. Terrones, M. S. Dresselhaus.** *Resonant Raman study on bulk and isolated graphitic nanoribbons*, 2009, *Small*, 5(23), 2698-2702.
- [53]. **S. H. Yoon, S. Lim, S. H. Hong, I. Mochida, B. An, K. Yokogawa.** *Carbon nano-rod as a structural unit of carbon nanofibers*, 2004, *Carbon*, 42(15), 3087-3095.
- [54]. **H. Murayama and T. Maeda.** *A novel form of filamentous graphite*, 1990, *Nature*, 345, 791–793.
- [55]. **P. Mahanandia, K. K. Nanda, V. Prasad, S. V. Subramanyam.** *Synthesis and characterization of carbon nanoribbons and single crystal iron filled carbon nanotubes*, 2008, *Mater. Res. Bulletin*, 43(12), 3252-3262.
- [56]. **G. Xi, M. Zhang, D. Ma, Y. Zhu, H. Zhang, Y. Qian.** *Controlled synthesis of carbon nanocables and branched-nanobelts*, 2006, *Carbon*, 44(4), 734-741.

- [57]. **G. N. Ilinich, B. L. Moroz, N. A. Rudina, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov.** *Growth of nitrogen-doped carbon nanotubes and fibers over a gold-on-alumina catalyst*, 2012, *Carbon*, 50(3), 1186-1196.
- [58]. **C. T. Lin, T. H. Chen, T. S. Chin, C. Y. Lee, H. T. Chiu.** *Quasi two-dimensional carbon nanobelts synthesized using a template method*, 2008, *Carbon*, 46(5), 741-746.
- [59]. **Z. Kang, E. Wang, B. Mao, Z. Su, L. Gao, S. Lian, L. Xu.** *Controllable fabrication of carbon nanotube and nanobelt with a polyoxometalate-assisted mild hydrothermal process*, 2005, *J. Am. Chem. Soc.*, 127(18), 6534-6535.
- [60]. **Y. X. Qi, M. S. Li, Y. J. Bai.** *Carbon nanobelts synthesized via chemical metathesis route*, 2007, *Mater. Lett.*, 61(4), 1122-1124.
- [61]. **L. Su, L. Gong, B. Qu, X. Zhang.** *Synthesis of carbon nanobelts using a colloidal suspension of Co–Al layered double hydroxide nanosheets*, 2011, *Carbon*, 49(14), 4950–4952.
- [62]. **S. W. Cranford, M. J. Buehler.** *Mechanical properties of graphyne*, 2011, *Carbon*, 49(13), 4111-4121.
- [63]. **R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz.** *Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms*, 1987, *J. Chem. Phys.*, 87(11), 6687.
- [64]. **Q. Peng, W. Ji, S. De.** *Mechanical properties of graphyne monolayers: a first-principles study*, 2012, *Phys. Chemis. Chem. Phys.*, 14(38), 13385-13391.
- [65]. **D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling.** *Competition for graphene: Graphynes with direction-dependent dirac cones*, 2012, *Phys. Rev. Lett.*, 108(8), 086804.
- [66]. **K. B. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, W. I. Milne.** *Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 2003, 10(1), 1-22.
- [67]. **N. M. Rodriguez, A. Chambers, R. T. K. Baker.** *Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures*, 1995, *Langmuir*, 11(10), 3862-3866.
- [68]. **L. Hu, D. S. Hecht, G. Grüner.** *Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications*, 2010, *Chem. Rev.*, 110(10), 5790-5844.
- [69]. **H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang.** *Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications*, 2012, *Acs Catalysis*, 2(5), 781-794.
- [70]. **M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W. K. Hsu, H. Terrones, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, C. L. Reeves, A. K. Cheetham, M. Rühle, H. W. Kroto, D. R. Walton.** *Carbon nitride nanocomposites: formation of aligned C_xN_y nanofibers*, *Adv. Mater.* : s.n., 1999, 11(8), 655-658.
- [71]. **M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J. P. Zhang, A. K. Cheetham.** *Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures*, 1999, *Appl. Phys. Lett.*, 75(25), 3932.
- [72]. **M. Terrones, A. G. Souza Filho, A. M. Rao.** *Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications. Carbon Nanotubes V: Topics in Applied Physics R. s.l. : Springer Berlin Heidelberg*, 2008, 531-566.

- [73]. **Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, J. Lin.** *Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property*, 2011, *J. Mater. Chem.*, 21(22), 8038-8044.
- [74]. **R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elias, R. Cruz-Silva, H. R. Gutiérrez, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J. C. Charlier, M. Pan, M. Terrones.** *Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing*, 2012, *Scientific reports*, 2(586), 1-8.
- [75]. **H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang.** *Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications*, 2012, *Acs Catalysis*, 2(5), 781-794.
- [76]. **A. Dollet.** *Multiscale modeling of CVD film growth—a review of recent works*, 2004, *Surf Coat Tech*, 177 –178, 245–251.
- [77]. **D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu.** *Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties*, 2009, *Nano letters*, 9(5), 1752-1758.
- [78]. **E. R. Alvizo-Paez, J. M. Romo-Herrera, H. Terrones, M. Terrones, J. Ruiz-Garcia, J. L. Hernandez-Lopez.** *Soft purification of N-doped and undoped multi-wall carbon nanotubes*, 2008, *Nanotechnology*, 19(15), 155701.
- [79]. **R. Czerw, M. Terrones, J. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, D. L. Carroll.** *Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes*, 2001, *Nano Lett.*, 1(9), 457–460.
- [80]. **D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu.** *Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties*, 2009, *Nano Lett.*, 9(5), 1752–1758.
- [81]. **L. Qu, Y. Liu, J. B. Baek, L. Dai.** *Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells*, 2010, *ACS Nano*, 4(3), 1321–1326.
- [82]. **D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu.** *Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties*, 2009, *Nano Lett.*, 9(5), 1752–1758.
- [83]. **A. L. Elias, P. Ayala, A. Zamudio, M. Grobosch, E. Cruz-Silva, J. M. Romo-Herrera, J. Campos-Delgado, H. Terrones, T. Pichler, M. Terrones.** *Spectroscopic characterization of N-doped single-walled carbon nanotube strands: an X-ray photoelectron spectroscopy and Raman study*, 2010, *J. Nanosc. Nanotech.*, 10(6), 3959-3964.

Capítulo 5

“Conclusiones generales”

Tomando ventaja de la versatilidad del método deposición química de vapor o CVD, en este trabajo se modificaron varios de sus parámetros con el fin de obtener morfologías diferentes en las nanoestructuras previamente conocidas como es el caso de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (CN_x) y los nanolistones de grafito (GNR). Tres cambios en el CVD fueron propuestos: el primer cambio se colocaron soluciones acuosas de NaCl a diferentes concentraciones en peso en vez de acetona en el burbujeador o la trampa, la cual se ubica en la zona de salida y sirve para atrapar los residuos resultantes de la síntesis. El contenedor usualmente se llena a la mitad para la síntesis de nanoestructuras de carbono. Con este cambio se sintetizaron CN_x con múltiples defectos en su morfología. En el segundo cambio de la configuración del CVD también se modificó la configuración en la zona de salida y además se exploró la zona inferior del sustrato de Si/SiO₂. Este cambio y la zona explorada en el sustrato permitieron la producción de morfologías tipo pino. El tercer cambio se realizó sobre la solución precursora de los nanolistones de grafito, a la cual se le agregó una fuente de dopante de nitrógeno.

La morfología y las propiedades de los CN_x con múltiples defectos, obtenidos modificando la solución en la trampa, fueron evaluadas por medio de la clasificación de los múltiples defectos observados: modificación en los huecos y compartimentos, nanopartículas externas y encapsuladas, puntas en los CN_x . La morfología observada puede ser atribuida a la condición de las partículas pues la presencia de los nanopartículas externas puede causar la presencia de CN_x de diámetro pequeño, generando ramificaciones y su colapsamiento. Las nanopartículas encapsuladas resultaron con morfología variable, dependiendo del tipo de solución usada en la trampa: conforme se incrementó la cantidad de NaCl en la solución acuosa usada en la trampa el tamaño de las partículas se vio reducida.

Las estructuras tipo pino, observadas cuando se modifica la configuración de la zona de salida, fueron formadas en la parte inferior del sustrato en un micro arreglo aleatorio compuesto por nanotubos de carbono de diferentes longitudes. Estas estructuras mostraron buenas propiedades de emisión, es decir valores bajos de voltaje de encendido y de umbral y alto factor beta comparado con los valores reportados en la bibliografía. Estas buenas propiedades de emisión dependieron en gran medida de la geometría cónica de la morfología tipo pino.

La adición de nitrógeno en la solución precursora de los nanolistones de grafito modifico un poco su morfología corrugada y se observó modificación en los bordes debido a que las capas gráficas tienden a cerrarse adyacentemente de diferentes maneras: en monocapa, multicapa o simplemente se curvan a mayores concentraciones de pirazina. Este efecto de los bordes había sido observado en los GNR sin dopaje cuando se sometieron en tratamientos térmicos por otros autores. Esto es importante desde el punto de vista de la reactividad de los GNR al reducir la cantidad de los bordes con enlaces sueltos. El análisis mediante XPS confirmo que el dopaje tuvo lugar en forma gráfica o sustitucional.

Synthesis, characterization, and magnetic properties of defective nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes encapsulating ferromagnetic nanoparticles

María Luisa García-Betancourt^{1, a}, Yadira Vega-Cantu^{1,2, b}, Sofía M. Vega-Díaz^{3, c}, Aaron Morelos-Gómez^{3, d}, Nestor Perea-López^{4, e}, Rodolfo Cruz-Silva^{3, f}, Humberto Gutiérrez^{4, g}, Humberto Terrones^{3, h}, Mauricio Terrones^{3,4, i} and Emilio Muñoz-Sandoval^{1, j}

¹Advanced Materials Division, IPICYT, Camino a la Presa San Jose 2055, SLP, SLP, 78216, Mexico

²Department of Chemistry, Federal University of Pernambuco, Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil

³Research Center for Exotic Nano Carbons (JST), Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano City 380-8553, Japan.

⁴Department of Physics, Department of Materials Science and Engineering & Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802-6300, USA

^aluisa.garcia@ipicyt.edu.mx, ^byivega@ipicyt.edu.mx, ^csmvd@shinshu-u.ac.jp, ^damorelosg@gmail.com, ^enup13@psu.edu, ^fcruzsilva.rcen@gmail.com, ^ghur3@psu.edu, ^hhzt2@psu.edu, ⁱmut11@psu.edu, ^jems@ipicyt.edu.mx (corresponding author)

[Don't type anything in this line, it'll show the date of receipt and acceptance]

Keywords: carbon nanotubes; defects; chemical vapor deposition; metallic nanoparticles; magnetic properties.

Abstract. Nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes (CNxMWNTs) with multiple morphological defects were produced using a modified chemical vapor deposition (CVD) method. In a typical CNxMWNTs synthesis by CVD an acetone trap is used to catch organic by-products from the pyrolysis. In the present work an aqueous solution of NaCl (26.82 wt%) was used instead of acetone in the trap. Carbon nanotubes with sharp tips and lumps were found in the products. Scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy showed the formation of nanoparticles of different shapes inside the nanotubes. The electronic and magnetic properties were studied using a physical properties measurement Evercool system (PPMS). With this simple change in the CVD-trap it is possible to control the morphology of carbon nanotubes and metallic nanoparticles. The differences in gas flow are proposed as the possible mechanism to produce these changes in both the nanoparticles and CNxMWNTs.

Introduction

Defects in carbon nanotubes (CNTs) can be considered as a reduction of crystalline structure of graphitic lattice, however, different studies and applications have shown the advantage of some specific defects on the electronic and other physical properties in CNTs

[1-3]. For example, native defects produced during the synthesis, such as dangling bonds, vacancies or sp^3 hybridizations, promote the anchorage of molecules on the CNTs walls for functionalization [4]; another case are the structural defects due to the branch or bundle formation leading to different junctions, which are useful in the field of electronics [5,6] and composites reinforcement [7]. In the case of extrinsic defects, like non-carbon atoms, can be incorporated to CNTs by intercalation, encapsulation or substitution [8]; modifying their electronic and physico-chemical properties. One of the challenges in this context is the controlled synthesis of defective CNTs. By their origin, defects can be classified into induced or produced defect. Induced defects can be tailored by damaging the non-defective CNTs, resulting into new carbon nanostructures. Some of the methods are: i) electron or ion irradiation, which may produce reactive sites on the CNTs walls [9,10], they can be soldered in order to form junctions [11] or lead to the formation of nanolumps [12]; ii) ion intercalation, such as lithium, which exfoliates the CNTs resulting in carbon nanoribbons [13] ; iii) nanoparticle deposition on the external CNTs walls, producing lumpy nanostructures [14,15]. On the other hand, produced defects are mainly originated during the synthesis. In particular, CVD is one of the methods that can be modified to produce defective CNTs by specific modification of parameters, such as solution precursors, temperature, gas flow, deposition time, and several changes in the experimental set up. For instance, the dimensions of compartments in bamboo-shaped CNTs can be modulated by the doping-level [16-17] and coalesced CNTs can be produced by changing the solution precursor during microwave-assisted CVD [18]. Junctions can be produced by changing the flow of the gas carrier [19] or simply by switching different temperatures for the coalescence of metallic nanoparticles [20]. High temperature combined with high catalyst concentration promotes the agglomeration of carbonaceous and metallic nanoparticles on the CNTs surfaces [21]. It has been demonstrated that CNTs structures and their novel physical properties are determined by the shape of nanoparticles attached to the walls (nanolumps) [22] or encapsulated in the CNTs [23,24].

In this paper, following our previous work [25], we have made a slightly modification to the typical CVD experimental set-up used in the fabrication of well-shaped nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes. Instead of using acetone in the bubbler, also called trap, an aqueous solution of NaCl (26 wt% of NaCl) was employed. This simple substitution can result in damages in the CN_xMWNTs surface and structure. We believe that the reasons of observed new defects are probably the changes in the gas flow, which is transporting the mixture of catalyst and carbon precursor. We have found experimental evidence that trace quantities of sodium chloride from the trap has been deposited on the CN_xMWNTs deposition zone, (see Fig. 1), probably affecting the catalytic particles and the overall synthesis process.

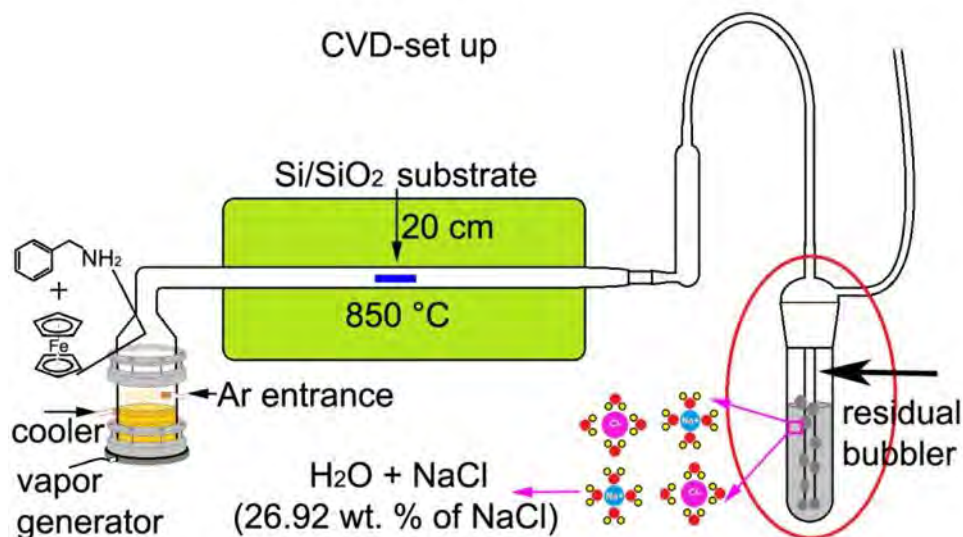


Fig. 1. Schematic picture of the modified chemical vapor deposition method (CVD) for the synthesis of defective CN_xMWNTs. The red oval encloses the residual bubbler (trap) where aqueous solution of NaCl was used instead of acetone.

Experimental

Nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes (CN_xMWNTs) were produced by spray pyrolysis using a chemical vapor deposition (CVD) set-up with one tubular furnace configuration (see Fig. 1). The aerosol generated contains the catalyst, organometallic ferrocene, dissolved at 6 wt % (FeCp₂- Sigma Aldrich) in the organic solvent benzylamine (C₇H₉N- Sigma Aldrich). Benzylamine was used as the source of carbon and nitrogen while ferrocene was the source of Fe catalyst in addition to carbon. This solution was nebulized by a pulse-generator and transported through by a 2.5 l/min argon flow. The produced vapor is introduced inside the quartz tube and pyrolyzed at 850 °C during 30 min. For CN_xMWNTs sample collection, a piece of silicon substrate was placed inside the quartz tube at the middle of the furnace (20 cm from entrance); where the temperature is more stable. We used a solution of water and NaCl (26.92 wt. %) in the bubbler (red oval enclosed in Fig. 1) of the CVD setup for the synthesis of CN_xMWNTs. The CN_xMWNTs sample was extracted from the quartz tube and placed directly in X ray diffractometer (RX Advance). Afterwards, the substrate was cut in order to see the sectional view of the CN_xMWNTs forrest in a Scanning Electron Microscopy (SEM) FEI XL 30 SFEG. Then, CN_xMWNTs where scrapped from the silicon substrate and characterized by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) FEI TECNAI F30, thermo gravimetric analysis (TGA) and Raman spectroscopy (using a 514 nm laser line). Finally, a piece of substrate (1.0 cm X 0.5 cm) containing forest of CN_xMWNTs was placed in PPMS (version EverCool) in order to study their magnetic properties.

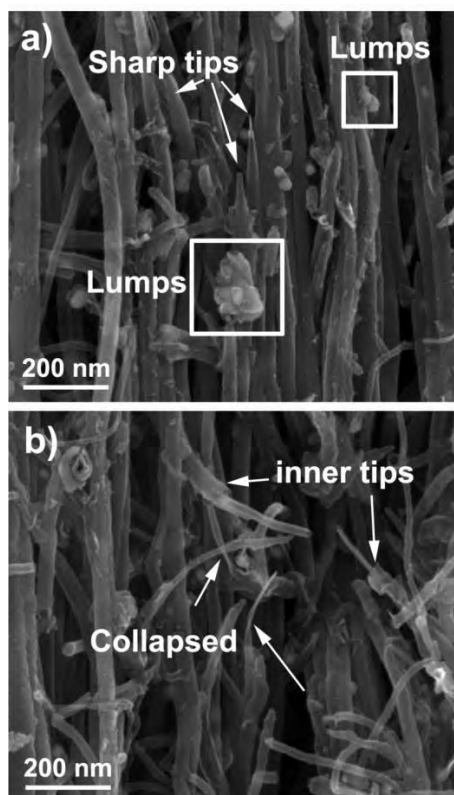


Fig. 2. SEM images of defective CN_xMWNTs synthesized with 26.9 wt% aqueous solution of NaCl in the bubbler. The images show the typical morphologies: (a) sharp tips (arrows) and “lumps” (squares); (b) collapsed thin CN_xMWNT emerging from broken nanotubes forming inner tips (arrows).

Results

Fig. 2 displays an overview of SEM images with a representative morphology of samples of CN_xMWNTs forrests synthesized by the modified CVD, using a NaCl (26.92 wt.%) aqueous solution in the trap. In **Fig. 2a** the arrows point up broken CN_xMWNTs with sharp morphology and the squares enclose external nanoparticles deposited over the CN_xMWNT surface known as “lumps”. **Fig. 2b** shows other morphologies such as thin CN_xMWNTs; mostly of these nanotubes are emerging from inner shells of large broken CN_xMWNTs; in addition they present sharp tips and some of them are collapsed (see **Fig 2b**); A dramatic difference is evident when we compare the morphology of this sample with a control sample of CN_xMWNTs synthesized using acetone in the trap shown in **Fig. 3**. In this case, the carbon nanotubes are clean (**Fig. 3a**) with a defined tubular shape (**Fig. 3b**). The diameter distribution of the sample produced with typical CVD method (with acetone filled trap), is different from that resulting from CN_xMWNTs synthesized with aqueous solution of NaCl in the trap, and average diameter is also larger in the former case. In **Fig. 3c**, the nanoparticles appear at the tip of the nanotube which also displays a conical shape. The inner part of these CN_xMWNTs is typically empty (**Fig. 3d**). Nanotubes grown with acetone-half-filled traps are typically bamboo-shaped, with wall compartments that range from very thin and almost undistinguishable walls c (**Fig. 3e**), to well-defined wall compartments of several graphitic layers (**Fig. 3f**).

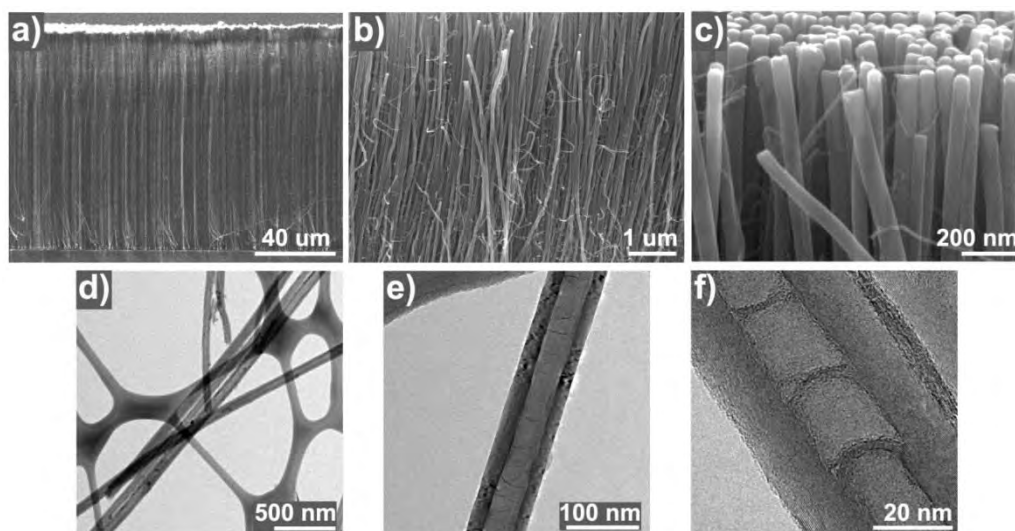


Fig. 3. Scanning electron microscopy images of nitrogen doped carbon nanotubes CN_xMWNTs synthesized by CVD using an acetone filled trap: **(a)** perpendicular and highly aligned growth to the Si/SiO₂ substrate; **(b)** general view of the carbon nanotubes morphology; **(c)** high magnification SEM image of the CN_xMWNTs containing catalytic particles at their ends, the CN_xMWNTs diameter is ~ 70 nm; **(d)** HRTEM of several of these CN_xMWNTs; **(e)** HRTEM image showing the morphology of an individual CN_xMWNTs, in this case the bamboo compartments are barely visible; **(f)** HRTEM image showing the typical bamboo morphology of HRTEM produced with acetone in the trap.

Table 1. Summary of morphologies, shapes, dimensions and relative abundance of metallic catalyst nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes synthesized using aqueous solution of NaCl at 26.92 wt.% . 50 HRTEM images and 100 nanoparticles encapsulated in CNT were analyzed.

Nanoparticle shape	Diameter interval (nm)	Length interval (nm)	Percentaje (%)
spherical	5-22	-	13
cylindrical	7-20	7-52	28
deformed	4-23	81-118	23
seed	8-20	23-97	28
oval	4-12	18-39	5
arrow	4-14	20-68	3

Fig. 4 shows several HRTEM images of our defective CN_xMWNTs, using an aqueous solution of NaCl half-filled trap, focusing in the encapsulated metal nanoparticles.

Interestingly, the particles take different shapes like spherical (Fig 4a), cylindrical (Fig. 4b), deformed (Fig. 4c), seed-type (Fig. 4d), oval (Fig 4e) and arrow-type (Fig. 4f). Table 1 summarizes parameters such as size and frequency of the different morphologies. Fig. 4a shows the end of a broken CNxMWNT containing a spherical-shaped nanoparticle on the tip (22 nm diameter). This particular type of NPs represents *ca.* 13% in the sample (see Table 1). Fig. 4b presents an encapsulated metallic nanoparticle with cylindrical shape of approximately 40 nm length and 11 nm diameter. Cylindrical-shaped NPs accounts for approximately 28% of the NPs sample (see Table 1). Another nanoparticle shape relatively abundant is the one with "deformed" morphology. These nanoparticles can be considered as the union of two nanoparticles (see Fig. 4c). These nanoparticles might result from cylindrical nanoparticles that experienced a necking process (see inset Fig. 4c). Seed-type nanoparticles can be formed also inside the CNxMWNTs. Regularly; these nanoparticles are wider than the CNxMWNT internal diameter (see Fig. 4d). Apparently, these nanostructures can be formed by coalescence of several nanoparticles, but evidence of this process is still inconclusive. Nanoparticles are not only found in the core of the nanotubes, but also oval-type nanoparticles were found on the walls, although in a lesser percentages than the others (see Fig. 4e). As can be observed, the particle appears between the walls of the graphitic layers, and voids can be observed next to the nanoparticle along the axis of the nanotube. This morphology might evidence the growth of an independent carbon nanotube, whose walls were formed with the walls of the initial CNxMWNT. These oval-type nanoparticles were most likely formed by the coalescence of small nanoparticles initially anchored to the CNxMWNT walls in certain stage of the synthesis. Finally, Fig. 4f presents an encapsulated metallic nanoparticle with "arrow" morphology with an 8 nm thin structure at the one end and triangular base in the other. The length of the nanoparticle shown here is 59 nm and the diameter of its base is ~20 nm. Such nanoparticles are approximately only 3% and might result from capillary filling of a small inner diameter nanotube section.

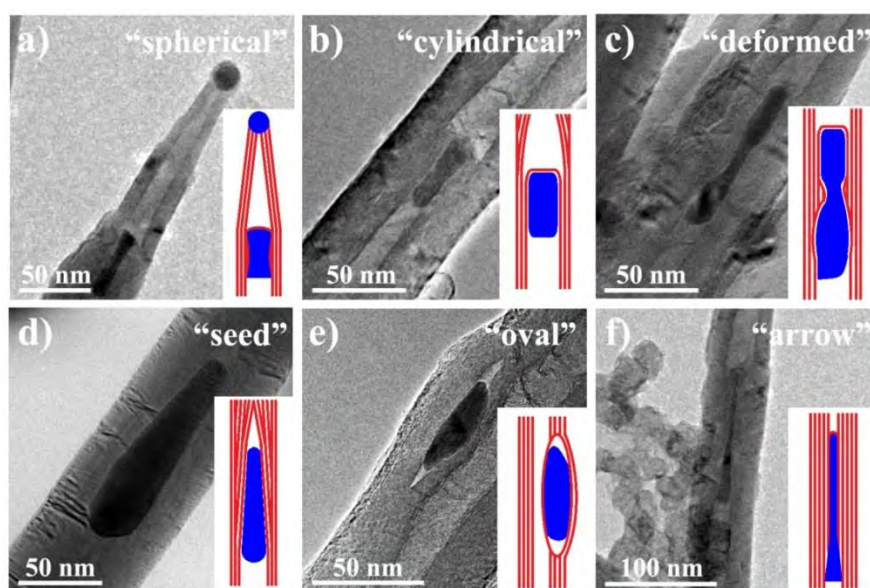


Fig. 4. High resolution transmission electron microscopy images of encapsulated metallic nanoparticles present in CNxMWNTs synthesized using a NaCl solution filled trap. The

inset in each image is a drawing that represents the shape of each corresponding nanoparticles. The shape of nanoparticles can be: (a) “spherical” nanoparticle at the tip of sharp broken CNxMWNTs attached at the end of the long compartment (b) “cylinder” type nanoparticles encapsulated in CNxMWNTs (c) “deformed” nanoparticles which are encapsulated also are relatively (d) “seed” like nanoparticle encapsulated within CNxMWNTs (e) “oval” nanoparticles encased on the CNxMWNTs walls, most likely due to the formation of twins carbon nanotubes; (f) Rare “arrow” encapsulated nanoparticles displaying a sharp tip that fills a narrow core section of a nanotube.

Table 1. Summary of morphologies, shapes, dimensions and relative abundance of metallic catalyst nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes synthesized using aqueous solution of NaCl at 26.92 wt.% . 50 HRTEM images and 100 nanoparticles encapsulated in CNT were analyzed.

Nanoparticle shape	Diameter interval (nm)	Length interval (nm)	Percentaje (%)
spherical	5-22	-	13
cylindrical	7-20	7-52	28
deformed	4-23	81-118	23
seed	8-20	23-97	28
oval	4-12	18-39	5
arrow	4-14	20-68	3

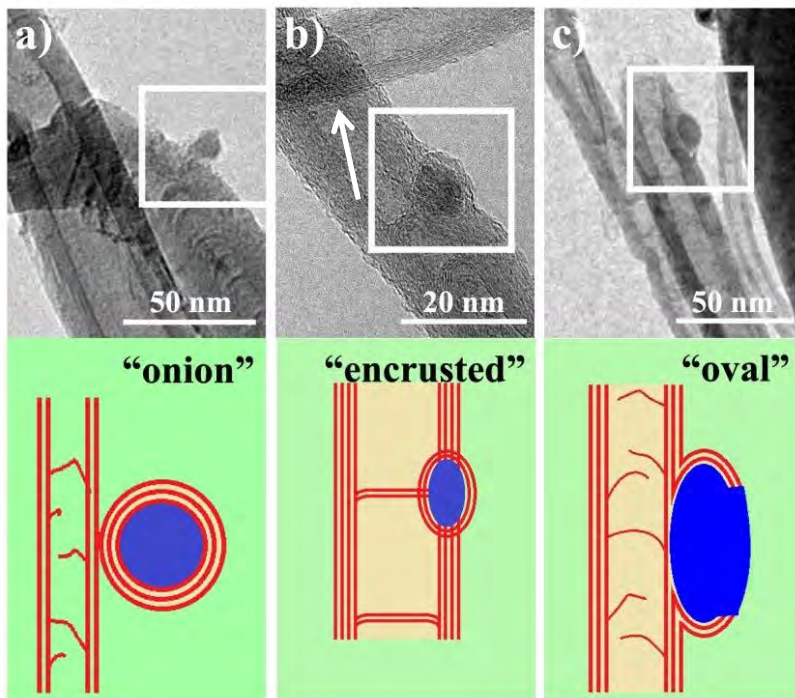


Fig. 5. HRTEM images of lumps attached in CNxMWNT surfaces with different morphologies represented with drawings. (a) Onion-like lump with multi-shell carbon nanostructure encapsulating a metallic nanoparticle. (b) Encrusted lump with oval shape that grew between the CNxMWNT walls near the limit of compartments. (c) Oval-shaped lump partially uncoated attached to the CNxMWNT outer surface.

In addition, we also carefully analyzed nanoparticles with structure similar to the oval case. These nanoparticles are known with the name of “nanolumps” in the literature. Similarly to the oval-shaped case, they might result from catalytic metallic nanoclusters attached to the CNxMWNTs surface during the nanotube growth. However, nanolumps are not truly part of carbon nanotube, but instead they can be considered a nanomaterial deposited on the CNxMWNT surface. Probably, they belong to the same scenario described for the oval-shaped nanoparticles discussed above. Seemingly, during the synthesis of CNxMWNT, nanolumps can seed the growth of thin carbon nanotubes, if the oval case is not formed. These thin carbon nanotubes can be seen easily in Fig. 2 or Fig 3c. Nanolumps typical dimensions range from 7 to 80 nm. Fig. 5a shows the representative “onion” like nanolump. This nanostructure presents a spherical nanoparticle encapsulated by graphitic carbon layers. This onion lump has a diameter of ~11 nm; the encapsulated nanoparticle has diameters of ~9 nm. Fig. 4b presents “encrusted” like nanolump. This kind of nanolump is similar to the oval-shaped nanoparticles, however in this case the nanoparticle is closer to the inner core of CNxMWNT, separated only by a few (3 or 4) graphitic layers. It can be seen that the nanotube shown on the upper half of the image is not the same as that shown on the lower half. The mechanism of formation of this particular morphology is not clearly understood, but can result from a thin CNxMWNT whose growth was interrupted by an additional nanoparticle, *i.e.* the nanolump. Indeed, the nanoparticle shown on top of the image and pointed up by a white arrow could be the original catalytic nanoparticle responsible for the CNxMWNT growth. In a different case, the nanolump named as “oval”

(Fig. 5c) has a 9x16 nm dimensions, and is very similar to the oval-shaped nanoparticle shown in Fig. 4e, nevertheless, a very important difference is that in the oval-shaped lump the nanoparticle is not completely coated by carbon layers, exposing the catalyst surface. This is a very important difference, since this particle can generate metallic oxides upon exposure to air, affecting the magnetic properties. Magnetic properties of CN_xMWNTs synthesized with the typical acetone filled trap were compared to the defective CN_xMWNTs synthesized with the NaCl solution filled trap and the magnetization measurements of both samples are shown in Fig. 6. Comparing the Figs 6a (acetone case) and 6b (NaCl case), a similar process of demagnetization can be observed in both samples. However, coercive field at 2K in the acetone case (more than 0.2T) is slightly larger than the NaCl case (less than 0.2T). This difference could be associated to the heterogeneity of ferromagnetic nanoparticles when NaCl solution is used in the trap, and is supported by HRTEM observations. Particularly, spherical and oval shaped particles could reduce the coercive field. With respect to saturation (Fig. 6c) and remanence (Fig. 6d), a relatively large difference between both cases was found. This situation can be associated most likely to two factors: i) Calculation of the magnetic material weight fraction was carried out by thermogravimetric analysis, nevertheless, this technique does not discriminate between iron, iron oxide or iron carbide, thus we considered the entire fraction as ferromagnetic material; ii) the morphology of ferromagnetic nanoparticles are different resulting distinct process of magnetization resulting in different magnetic behavior. Additional experimental evidence is needed to understand the difference in the saturation and remanence magnetic properties of both samples. .

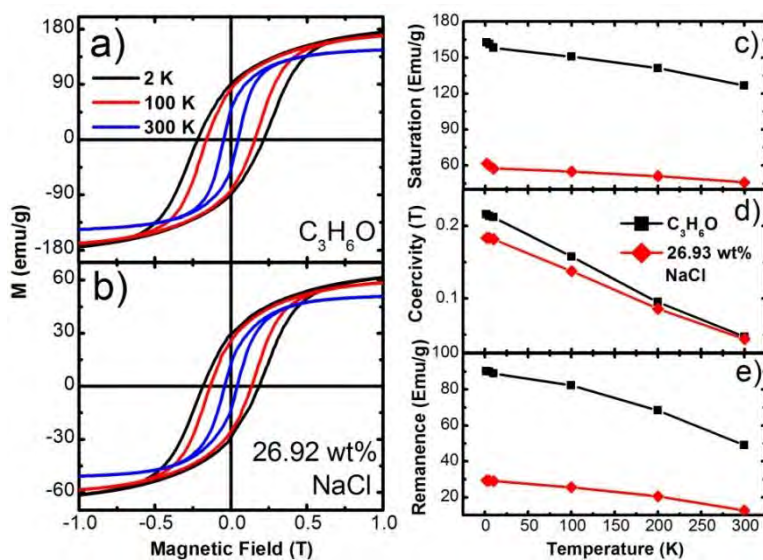


Fig. 6. Hysteresis loops at different temperatures (2 K, 100 K, and 300 K) for metallic nanoparticles from the CN_xMWNTs synthesized with different trap configuration a) acetone filled (C₃H₆O) and b) Sodium chloride solution filled (26.92 wt% of NaCl in water). Evaluation of magnetic properties: c) saturation, d) coercivity and e) remanence.

Finally, Fig. 7 shows the resistivity behavior of both types of nanotubes. When acetone was used in the trap the resulting CN_xMWNTs showed semiconducting electronic transport with very large values of resistivity at low temperatures (2K). However, CN_xMWNTs fabricated with NaCl solution in the trap, showed two behaviors of electronic transport: i) at

very low temperatures (below 20 K) the resistivity increases when temperature decreases; ii) between 20 K and 300 K, their behavior is metallic-type. We proposed that contamination of the substrate where carbon nanotubes were grown is responsible of the morphologic transformation of carbon nanotubes and their interior nanoparticles. We have experimental evidence that trace quantities of the trap liquid can travel to affect the CN_xMWNTs synthesis zone. This could explain the metallic transport at temperature above 20K.

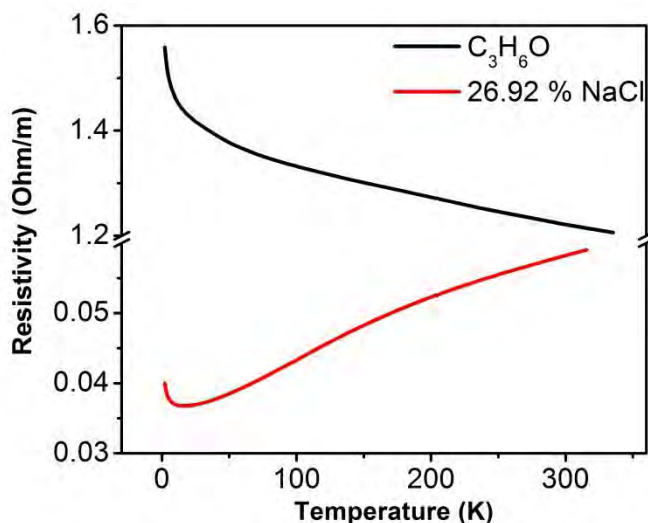


Fig. 7. Resistivity behavior of CN_xMWNTs synthesized with two different CVD set-up. Black line corresponds to sample synthesized with an acetone filled trap case where the red line corresponds to NaCl solution filled trap case. Resistivity in the first condition shows a typical semiconducting behavior. On the other hand, the sample prepared with NaCl solution filled trap shows a metallic response above 20 K and semiconducting behavior at very low temperature.

Conclusions.

We have synthesized CN_xMWNTs with multiple defects by a simple modification of the CVD method, consisting in a change in the trap liquid. We observed changes in the CN_xMWNTs that can be attributed to the encapsulated nanoparticles which could affect the initial growth of carbon nanotubes, as well as the following process of synthesis. Different shapes of nanoparticles were analyzed and different CN_xMWNTs morphologies were associated to them. According to experimental evidence we have proposed that changes in morphology, growth and properties can be originated by trace amounts of Na deposited on the growth zone modifying the CN_xMWNTs growth. The mass transport mechanism is still not completely understood but most likely is “gas backflow” from the trap. We observed apparently no drastic differences in magnetization processes, but coercive fields, remanence and saturation of NaCl results were smaller than the acetone case.

Acknowledges.

Acknowledgements: We thank G. J. Labrada-Delgado, for technical support. S.V.D., R.C.S. and M.T. thank JST Japan for funding the Research Center for Exotic NanoCarbons, under the Japanese Regional Innovation Strategy Program by the Excellence. EMS, YIVC

and FJRM thank to both S-3152 CONACYT-grant and Laboratory for Nanoscience and Nanotechnology Research-LINAN of IPICYT.

References

- [1] Z. Yao, H.W.C. Postma, L. Balents, C. Dekker, Carbon nanotube intramolecular junctions, *Nature* 402 (1999) 273-276.
- [2] M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Washburn, R. Superfine, Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, *Nature* 389 (1997) 582-584.
- [3] J.C. Charlier, Defects in carbon nanotubes, *Accounts Chem. Res.* 35 (2002) 1063-1069.
- [4] I.Y. Jeon, D.W. Chang, N.A. Kumar, J.B. Baek, Functionalization of Carbon Nanotubes, S. Yellampalli (Eds.) *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*. InTech, 2011.
- [5] D. Zhou, S. Seraphin, Complex branching phenomena in the growth of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 238 (1995) 286-289.
- [6] D. Wei, Y. Liu, The intramolecular junctions of carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2815-2841.
- [7] G. Kwon, K. Shin, B. Sung, Mixing molecular junctions with carbon nanotube-polymer composites: a strategy to enhance the conductivity and the transparency, *J. Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 193108.
- [8] M. Terrones, A. G. Souza Filho, A. M. Rao, Doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and applications. *Carbon Nanotubes V: Topics in Applied Physics*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 531-566.
- [9] A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, Irradiation effects in carbon nanotubes, *NIM B: Beam Interactions with Mat. and Atoms* 216 (2004) 355-366.
- [10] B. Li, Y. Feng, K. Ding, G. Qian, X. Zhang, J. Zhang, The effect of gamma ray irradiation on the structure of graphite and multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 11 (2013) In Press, Accepted Manuscript .
- [11] T. Filleter, H.D. Espinosa, Multi-scale mechanical improvement produced in carbon nanotube fibers by irradiation cross-linking, *Carbon* 56 (2013) 1-11.
- [12] O. Lehtinen, L. Sun, T. Nikitin, A.V. Krasheninnikov, L. Khriachtchev, J.A. Rodríguez-Manzo, M. Terrones, F. Banhart, J. Keinonen. Ion irradiation of carbon nanotubes encapsulating cobalt crystal, *Physica E: Low-dimensional Syst. and Nanostructures*, 40 (2008) 2618-2621.
- [13] A.G. Cano-Marque, F. Rodríguez-Macías, Campos-Delgado C., Espinosa-Fonseca, F. Tristán-Domínguez, Cullen D., Smith M. Terrones. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.* 9 (2009) 1527-1533.

- [14] K. Kardimi, T. Tsoufis, A. Tomou, B. J. Kooi, M. I. Prodromidis, D. Gournis, Synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated with Pt and PtRu nanoparticles and assessment of their electrocatalytic performance, *Int. J. Hydrogen Energy* 37(2012) 1243-1253.
- [15] Y. Liang, K. Wu, C. Ge, Y. Zhou, Y. Chen, Y. Tang, T. Lu, Efficient anchorage of palladium nanoparticles on the multi-walled carbon nanotubes as electrocatalyst for the hydrazine electrooxidation in strong acidic solutions, *Fuel Cell* 12 (2012) 946–955.
- [16] J.W. Jang, C.E. Lee, S.C. Lyu, T.J. Lee, C.J. Lee, Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2877-2879.
- [17] E.N. Nxumalo, N.J. Coville, Nitrogen doped carbon nanotubes from organometallic compounds: a review, *Materials* 3 (2010) 2141-2171.
- [18] X. Ma, E. G. Wang, CN_x/carbon nanotube junctions synthesized by microwave chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 978-980.
- [19] D. Wei, Y. Liu, L. Cao, L. Fu, X. Li, Y. Wang, G. Yu, D. Zhu, A new method to synthesize complicated multi-branched carbon nanotubes with controlled architecture and composition. *Nano Lett.* 6 (2006) 186-192.
- [20] Q. Liu, W. Liu, Z.M. Cui, W.G. Song, L.J. Wan, Synthesis and characterization of 3D double branched K junction carbon nanotubes and nanorods, *Carbon* 45 (2007) 268–273.
- [21] B. Xiaodong, L. Dan, W. Ye, L. Ji, Effects of temperature and catalyst concentration on the growth of aligned carbon nanotubes, *Tsingua Sci. Tech.* 10 (2005) 729-735.
- [22] C. Seah, S.P. Chai, A.R. Mohamed, Synthesis of aligned carbon nanotubes, *Carbon* 49 (2011) 4613–4635.
- [23] Y. Lu, Z. Zhu, D. Su, D. Wang, Z. Liu, R. Schlo, Formation of bamboo-shape carbon nanotubes by controlled rapid decomposition of picric acid, *Carbon* 42 (2004) 3199–3207.
- [24] A. Morelos-Gómez , F. López-Urías , E. Muñoz-Sandoval , C.L. Dennis , R.D. Shull , H. Terrones, M. Terrones. Controlling high coercivities of ferromagnetic nanowires encapsulated in carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5906-5914.
- [25] M.L. Garcia-Betancourt, S.M. Vega-Diaz, A. Morelos-Gomez, N. Perea-Lopez, R. Cruz-Silva, H. Gutierrez, H. Terrones, M. Terrones, and E. Muñoz-Sandoval, Synthesis of defective N-doped multiwall carbon nanotubs using water in the trap: morphology characterization, magnetic and electrical properties, accepted to Carbon 2013 conference.

(Submitted to J. Mat. Res)

<https://doi.org/10.1557/jmr.2014.262>

Pinetree-like Morphologies of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Electron-Field Emission Enhancement

María Luisa García-Betancourt,^{†,‡} Néstor Perea-López,[‡] Sofía M. Vega-Díaz,[§] Florentino López-Urías,^{†,‡} Ana Laura Elías,[‡] Josue Ortiz-Medina,^{†,‡} Emilio Muñoz-Sandoval,^{,†} and Mauricio Terrones^{‡,§}*

Advanced Materials Division, IPICYT, Camino a la presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, México. Department of Physics and Center for 2-Dimensional and Layered Materials, The Pennsylvania State University, 104 Davey Laboratory, University Park, PA 16802, USA. Department of Chemistry, Department of Materials Science and Engineering and Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA & Research Center for Exotic Nanocarbons (JST), Shinshu University, Wakasato 4-17-1, Nagano-city 380-8553, Japan.

*To whom correspondence should be addressed. Fax: +52(444) 834-2010. E-mail: ems@ipicyt.edu.mx.

[†]Advanced Materials Department IPICYT

[‡]Penn State University.

[§]Shinshu University.

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. All authors contributed equally.

ABSTRACT. Multi-walled nitrogen-doped carbon nanotube bundles exhibiting pinetree-like morphologies were synthesized using a pressure controlled chemical vapor deposition (CVD) on silicon-silicon oxide (Si/SiO₂) substrates. Raman spectroscopy studies revealed that high degree of disorder and defects appear at the tips of the pines, whereas their bases close to the substrate exhibited a large degree of crystallinity. Electron field emission (FE) measurements indicated a notable emission improvement at low turn on voltages of the pine-like morphologies (e.g. 0.59 V/μm) when compared to standard aligned N-doped carbon nanotubes (> 1.5 V/μm). We envisage that these pinetree-like structures could be potentially advantageous in the fabrication of electronic emission devices.

Carbon is a fascinating element, and could be found naturally as diamond, graphite crystals or amorphous carbon forms. More interestingly, carbon could also form a diversity of micro- and nano-architectures that include fullerenes,¹ nanotubes,²⁻³ graphene,⁴ among others.⁵⁻⁶ These carbon nanostructures have raised high expectations due to their fascinating physico-chemical properties and some could well be used for electronic device fabrication, particularly field emission sources.⁷⁻⁸ In this context, a variety of carbon nano-architectures have been tested in order to obtain enhanced field emission properties.⁹ For example,

carbon nanostructures could enhance the emission quality in flat panel displays⁹ and increase the resolution of scanning electron microscopes when used as electron field emitters.¹⁰⁻¹¹

For carbon nanotubes, the standard configuration of field emitters consists of having vertically aligned carbon nanotubes on a substrate because electrons are emitted parallel to the tubes axes.¹² For example, Bonard *et al.*¹³ observed that field emission properties depend on the state of the individual carbon nanotube (CNT) tip. Perea-López *et al.*¹⁴ obtained high current densities of ca. 0.75 A/cm² and low turn-on fields from individual macroscopic bundles of aligned CNTs. In carpets consisting of aligned CNTs, the importance of doping has also been investigated.¹⁵⁻¹⁶ Particularly, nitrogen-doped carbon nanostructures could improve the electronic properties and consequently the field emission properties.¹⁷⁻¹⁹ One traditional approach regarding field emission sources is the production of different types of CNT microarrays on porous silicon oxide.²⁰⁻²¹ The efforts to create CNT novel micro-morphologies could combine two steps. For example, Nguyen-Vu *et al.*²² wet the grown forest of aligned CNTs in water, and after allowing them to dry in air, the resulting morphologies consisted of “spiky” bundle shapes. Recently, other authors obtained exotic microarrays combining the patterned CNT and wetting-drying processes.²³⁻²⁴ Other alternative strategies have been used to produce hybrid nanotube field emitters. In this context, Hiraki *et al.*²⁵ reported several kinds of nano-structured carbon-composite materials such as carbon nano walls combining diamond or graphite materials followed by subsequent sp² and sp³ carbon deposition using a hot filament CVD. Nanotip arrays made of pure and nitrogen-doped amorphous carbon were reported by the group of Wang^{6,26} using plasma-enhanced hot filament CVD involving hydrogen, methane, and nitrogen gas.

All of these routes involve the use of several steps in order to obtain novel carbon nano-morphologies. More recently, alternative single-step synthesis of exotic microstructures grown using CVD were published.²⁷⁻²⁸ These results indicated how small changes during the synthesis could modify substantially the morphology of the resulting carbon nanotube bundles. For example, Zhao and coworkers²⁸ proposed that the space confinement and rotational stress could cause double helices of CNT bundles to grow, attributed mainly to the interaction between the sample and the support arrays.²⁷

In this work, we report a single-step pressure controlled CVD, which is able to grow different morphological arrays consisting of aligned multi-walled nitrogen-doped carbon nanotubes (CN_x).²⁹⁻³² In particular, pinetree-like bundle morphologies of CN_x could be selectively grown. Furthermore, we observed enhanced electron field emission characteristics (low turn on voltages and high emission currents) within these pinetree-like morphologies. Our results indicate that these “spiky” morphologies could now be used in the fabrication of efficient field emission sources in addition to sensors and even composites.

Figure 1a shows the schematic representation of the CVD reactor used in our experiments. The system consists of a reservoir that contains solutions made of benzylamine (C₇H₉N) with 2.5% of ferrocene (C₁₀H₁₀Fe), and this is connected to a quartz tube located inside a horizontal furnace. The system has two entrances: one of them passes through the reservoir and remains open only during carbon nanotube synthesis; the second one is connected to the tube before the furnace entrance and it is used for purging during heating and cooling. The valves are switched in this process. The carrier gas used for this experiment was Ar at flow rates of 2.5 l/min. In our experiments, we used 850 °C during 20 min for the nanotube

growth. Finally, at the exhaust, a glass bubbler half-filled with acetone is used to trap residues of aromatic vapors after the CVD reaction.

[Figure 1b](#) shows the locations within the furnace where the Si/SiO₂ substrates were placed inside the quartz tube. The three 1 cm² Si/SiO₂ substrates (Sigma-Aldrich both sides polished) were placed inside the quartz tube in order to grow aligned CN_x arrays. The substrates were numbered as 1, 2 and 3 depending on their location. [Figure 1c](#) shows the temperature profile of the furnace when operating at 850° C. According to this temperature profile, the substrates located within the interval of 7.5-10 inches were exposed to temperatures ranging from 837 to 870 °C; note that substrate 1 was located at higher temperature than substrates 2 and 3.

A problem observed during CNT growth was related to the high sensitivity of the experimental conditions. Therefore and in order to suppress the pressure variations introduced by the acetone trap used at the exhaust of the CVD set up, we modified that portion of the set up ([Figure 1d](#)). The change consisted of bypassing the acetone bubbler and forcing the outgoing gas to pass through a small diameter glass nozzle (i. d. ~ 0.6 mm). In this set up, the interior of the CVD reactor is slightly pressurized above atmospheric pressure. The residual CVD vapor is continuously targeted towards an ethanol container. In this way the residual aromatic molecules could be trapped and prevented to be released to the atmosphere. The pressure in the system was monitored in order to estimate the pressure differences during CVD. In particular, the pressure on both configurations (bubbler and nozzle configurations) was measured using a Baratron transducer (MKS, accuracy 5%) located upstream prior to the entrance furnace (see [Figure 1a](#)). The pressure reading when using the conventional acetone bubbler corresponded to 9.2 mbar and the pressure due to

the nozzle configuration reached 19.5 mbar, an increase of 200% when compared to the conventional acetone trap (bubbler). It is important to emphasize that the measured pressure was relative to the atmospheric pressure.

The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a Leo 1530 FE- SEM and Philips SEM XL-30. Raman spectroscopy studies were carried out in a Renishaw in via micro Raman, using a 514nm excitation laser wavelength. FE measurements were recorded in a homemade field emission chamber in high vacuum (5×10^{-8} Torr). The distance between the sample and the anode was controlled by a linear movement actuator (MDC vacuum) activated with a stepper motor, step increase of 0.38 μm .

[Figure 2a](#) depicts an optical image of the silicon substrates extracted after the nanotube synthesis, and all of them reveal two darker zones, the first one forming a semi curved shape, and the second one was found at the right hand side with planar morphologies located at the edge. We noted that the semi-circle size depends on the location of substrate during synthesis; the curved area in substrate 1 is smaller than those observed in substrates 2 and 3. Substrate 2 contains the CN_x pinetree-like structures as indicated by the small arrows (see [Figure 2a](#)). The pine-like structure appears in two regions of the substrate. The first region is formed after the dark lunular zone (left side of substrate 2). And the second zone appears before the dark line at the edge of the substrate (right side of substrate 2).

[Figure 2b](#) shows a schematic drawing of a piece of the quartz tube section in which substrates 1, 2 and 3 were placed. From the cross section shown in [Figure 2c](#) it is possible to deduct that the lower part of the substrate was exposed to relatively low amounts of gaseous precursor simply because there is less effective area. Hence the deposition of CN_x

forest on the substrate could be limited by the geometry of the reduced space formed by the substrate and the quartz tube. [Figure 2c](#) represents the cross section of the tube, the substrate and the reduced space located under the substrate, where r is the radius of quartz tube (1.27 cm), x the size of substrate (1 cm), and the A_1 and A_2 are the cross section areas calculated from the radius and the size of substrate. The geometry and size of the darker zone located at the edge of substrate with semicircular shape could be attributed to the effective cross section area formed between the substrate and the arc of the tube. [Figure 2b](#) shows the feedstock entering under substrate 1, 2 and 3 labeled F1, F2 and F3 respectively. From very simple area calculations (total transversal area of quartz tube minus transversal area below of substrate), it is possible to estimate that the flow under the substrate is approximately 0.034 l/min, around 70 times smaller than the flow passing on top. Therefore, small changes in the overall pressure of the experiment, could affect significantly the nanotube growth underneath the substrate. Similarly, it has been reported that a limited gas supply on catalytic substrates leads to dendritic structures.³³

[Figure 3](#) depicts SEM images of vertical aligned CN_x with pinetree-like morphologies grown on Si/SiO₂ substrates. [Figure 3a](#) shows a 45° tilted view of a large CN_x forest. [Figure 3b](#) depicts a higher magnification of a section of this forest in which each “pinetree” is formed by vertically aligned CN_x . Individual nanotubes are clearly noticeable in [Figure 3c](#), where a “pinetree” of 40 μm high and 20 μm wide has been transversally cut. Each pinetree-like object is formed by a bundle of CN_x following a conical shape. A high magnification SEM image reveals CN_x nanotubes, exhibiting average diameters of 33.95 ± 5.43 nm ([Figure 3d](#)). It is important to mention that in the case of substrate 1, it was difficult to observe the pinetree-like structure due to an excessive growth of nanotubes in

addition to the formation of amorphous carbon layers on the surface of the tubes (see [Figure S1](#) in supplementary information). The morphology of the nanotubes in substrate 3 was very similar to those observed on substrate 2, but the formation of “pinetrees” was favored on substrate 2 (see [Figure S2](#) in supplementary information).

In order to study the crystallinity of the pinetree-like CN_x structures, Raman spectroscopy measurements were carried out by using a wavelength excitation laser of 514 nm. [Figure 4a](#) shows the Raman spectra acquired along one representative pinetree-like structure as depicted in the inset (see points 1-5 in SEM image). The spectra were monitored specifically at the first order G band; the D disorder induced band; and the overtone of D band. Negligible changes were observed in the position and the intensity of the D and D' bands from bottom to top of the “pinetree” (from point 1 to point 5). Hence, the degree of crystallinity of the material was monitored as a function of: (i) the degree of disorder or the intensity I_D/I_G and $I_{D'}/I_G$ ratios (ii) the band shift of D and D' as a function of the position along the pine structures. [Figure 3b](#) also depicts the $I_{D'}/I_G$ ratios. We noted that the intensity ratios I_D/I_G for the five points are greater than 0.8, thus indicating a relatively high degree of disorder along the pinetree-like structure. The second point is that there is a small decrease in the intensity of the I_D/I_G ratios after point 2, thus revealing that CN_x tubes are more crystalline from point 3 to point 5. The D' -band, second order of the D-band, is more sensitive to shifts and thus for determining the level of defects.³⁴ [Figure 4c](#) exhibits the plot of $I_{D'}/I_G$ intensity ratio, which increases as it approaches the tip. After the point 3, the intensity of the G' -band shows a small increment from point 1 to 5, as can be seen in [Figure 4a](#). The G' -band intensity appears to be higher in pure graphitic materials with low level of defects and decreases as the amount of defects

increases.³⁵ The increment in the I_D/I_G intensity ratio reflects low crystallinity on the base of the pine-like structures (points 1 and 2) and slightly higher crystallinity at the tip (from point 3 to point 5). [Figure 4d](#) shows the position of the G-band peaks in spectra from point 1 to point 5 (1596.43 cm^{-1} and 1585.8 cm^{-1} , respectively). The tendency of the G position shows a shift towards larger wavenumbers with respect to point 5 as shown in [Figure 4a](#). The position of the G-band for sp^2 hybridized carbon appears *ca.* 1582 cm^{-1} and it is in agreement with values observed in doped nanocarbons.³⁵ In the case of MWCNT, the metal characteristics could be enhanced by the introduction of small quantity of nitrogen atoms.¹⁷⁻
¹⁸ The N doping breaks the hexagonal symmetry, thus leading to shifts of G-band towards higher values than 1582 cm^{-1} .³⁵ The position of the G-band in our pinetree-like structures is higher than the values reported for pure sp^2 hybridized carbon,³⁵ and the differences in positions could be correlated to the metallicity or doping level in the CNTs.³⁶

[Figure 5](#) depicts SEM images with 45° tilted view of CN_x grown on substrate 2. [Figure 5a](#) shows the morphology of CN_x tubes grown on top of the substrate, which was exposed directly to feedstock (see [Figure 2c](#)). The resulting CNT carpet is formed by nanotubes with uniform length. Additionally, a crust layer with an irregular coating is formed on top of the carpet. Inset in [Figure 5b](#) displays a map representing the different zones on substrate 2, in which different structures including the “pinetrees” were found. In this map the yellow zone represents the CN_x tube domains exhibiting polyhedral shapes ([Figure 5c](#)). Each polyhedron is made of 50-70 microns of size and has a small zone in the center where the nanotubes are longer than the rest of structure. The green zone indicates ([Figure 5d](#)) where the CN_x are arranged in columns of different sizes and diameters with non-uniform distribution (curled tips are also observed). Finally, the red zone represents the abundant

pinetree-like structures (Figure 5e). We believe that CN_x tubes grew at different rates in order to lead these pinetree-like morphologies. For an easy identification of samples with different structures, we called CN_x-P0 to CN_x tubes grew on substrate 2 and CN_x-P1, CN_x-P2 and CN_x-P3 for polyhedral, columns and pinetree shapes, respectively.

The electron field emission (FE) properties of the different regions of the substrates containing arrays of pinetree-like structures, as well as the other structures, were determined by measuring the current versus the applied field (Figure 6a). The current was collected by a 1 cm² cooper anode, placed at 200 μm above a piece of substrate containing the different tube morphologies explained above (Figure 5). The FE properties of the samples were analyzed using the Fowler-Nordheim (FN) theory, which provides a quantitative description of the experimental process.³⁷ Experimentally, the FN plot could be achieved by plotting (I/E^2) as a function of $1/V$ (see Figure 6b).³⁸ From this plot, it is possible to determinate the field enhancement factor by measuring the slope s in the linear region using the expression: $\beta = -B\phi^{3/2}d/s$,¹⁴ where B is a constant ($6.83 \times 10^9 \text{ V eV}^{3/2} \text{ m}^{-1}$), ϕ is the work function (5eV, the same as graphite), and d is the used electrode separation distance (~200 μm). Figs. 6a,c show current-field (I - E) curves and Fowler-Nordheim (FN) plots, respectively, for different micro-morphologies.

From Figure 6a, one can observe in the I - E curve for the CN_x grown on the top side of the substrate (CN_x-P0), that the response does yields few micro amperes for high field valued, revealing a poor performance. This effect could be attributed not only to the accumulation of the amorphous carbon crust on top of the forest, but also to the flat shape of the substrate.³⁹ In this case, a turn-on voltage of 2.20 V/μm was needed to produce 100 nA of current. Bai *et al.*⁴⁰ performed similar experiments using MWCNT forests grown on silicon

substrates, and found turn-on values above $2.11 \text{ V}/\mu\text{m}$. When the forest corresponding to CN_x-P1 sample (polyhedral structure), the field emission curve exhibited a better response (turn-on field of $1.93 \text{ V}/\mu\text{m}$, 13% higher than CN_x-P0). The reduction of the turn-on field for CN_x-P1 with respect CN_x-P0 could be attributed to the electrons localized in the small bundles that outstand from the center of polyhedrons (see [Figure 5b](#)). These protuberances allow electrons to be emitted. In the case of CN_x-P2 (cylindrical bundles), the emission properties are considerable better than the previous example, and the turn on field is around $1.55 \text{ V}/\mu\text{m}$, which is even lower than the case of individual bundles.¹⁴ In addition, we observed that the forests of cylindrical bundles are not uniform and some curl, thus affecting the field emission performance. The screening effect between adjacent CNT bundles could also be affecting the emission properties.⁴¹ For CN_x-P3, bundles exhibiting the pine-like morphology; the *I-V* curve has also exponential behavior showed turn-on fields of $0.59 \text{ V}/\mu\text{m}$. The [Figure 6b](#) shows the turn-on field (E_{ON}) values as a function of the structure type. One could clearly observe that the lowest turn-on fields correspond to the pinetree-like structures, attributed to the conical geometrical structure,^{39,42} which has more emitting sites than polygonal structures (CN_x-P1) but have enough separation to avoid screening effect as was observed for cylindrical bundles (CN_x-P2). The observed value of E_{ON} for our CN_x with pine like morphology ($0.59 \text{ V}/\mu\text{m}$) is lower than those reported for other materials, such as Ga-doped ZnO nanopins ($1.92 \text{ V}/\mu\text{m}$).⁴³ It is also lower than CN_x tube forests ($1.80 \text{ V}/\mu\text{m}$),¹⁹ but is in the range of pure non-aligned MWCNT ($0.75 \text{ V}/\mu\text{m}$).⁴⁴ However, it is higherer than the turn-on voltage of long individual bundles of CNT ($0.18\text{V}/\mu\text{m}$).¹⁴

We also calculated the field intensification factor (β) from FN plots shown in [Figure 6c](#).

The [Figure 6d](#) depicts the plot of β factor as a function of the different bundle morphologies. The beta factor value was lower for samples CN_x-P0 (3.66×10^3), CN_x-P1 (4.64×10^3) and CN_x-P2 (5.55×10^3), when compared to the beta factor of pinetree-like structures (7.67×10^3). From these results, it was clear that the “spiky” structures showed the best field emission properties, and the conical geometry and separation between pines improve the turn on fields and the beta factor,¹³ which is superior than reported for aligned forest of N-doped MWCNT (2000).¹⁹

In order to explain the growth mechanism of the pinetree-like morphologies in CN_x tube forests, it is important to note that the transport of the nebulized cloud containing ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) and benzylamine ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) was transported by Ar. In [Figure 7](#), we show schematics of the processes occurring during CVD. [Figure 7a](#) depicts the pyrolysis process involving ferrocene and benzylamine. In short, the aerosol mixture (orange color) is carried by the Ar. This cloud is then decomposed inside the furnace zone. As the cloud enters the furnace, the decomposition of ferrocene occurs at temperatures higher than 500 °C, thus releasing the Fe atoms and clusters ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_5\text{H}_6 + \text{C}_9\text{H}_8 + \text{etc.}$).⁴⁵⁻
⁴⁶ Simultaneously, the benzylamine gets decomposed at temperatures > 600 °C, leading to benzene (C_6H_6), toluene (C_7H_8), benzonitrile ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$), hydrogen cyanide (CHN) and ammonia (NH_3). After this decomposition, the gas phase feedstock containing iron, reactive carbon and hydrocarbons are produced (see burgundy color inside the quartz tube; [Figure 7a](#)). In this process, the iron which is chemically reactive tends to form agglomerations covered with multi-shell of hydrocarbons. However, the excess of carbon leads to the formation of single- or multi-wall carbon nanotubes instead multi-shell covered

nanoparticles.⁴⁷ Such nanoparticle agglomeration could reach 50 nm and may contain iron or iron carbide; these phases are formed between 400-800 °C. This process is carried out using standard CVD synthesis conditions (e.g. atmospheric pressure and uniform gas flow), in which the resulting material is grown uniformly and the carbon nanotubes start growing vertically aligned after a few seconds.^{25,48-49} For the different substrates locations, we noted that the incoming gaseous species traveling inside the quartz tube change significantly underneath the substrates due to a reduced space between the substrate and the quartz tube. These conditions locally affect the distribution of the agglomerated catalytic metallic nanoparticles, thus leading to the nucleation and growth of carbon nanotubes at different rates. [Figure 7b](#) shows an SEM micrograph of substrate 2 after the CVD experiment. Here, the different microstructures produced with CNTs are colored; the small blue circles represent the region where the cylindrical bundles grown (around $91.26 \pm 7.22 \mu\text{m}$ of height and $2.66 \pm 0.61 \mu\text{m}$ of diameter); the big blue circles with a black point in the center correspond to small columns with an almost pinetree-like morphology ($66.34 \pm 12.19 \mu\text{m}$ of height and $4.07 \pm 0.57 \mu\text{m}$ of diameter). Next to these structures there is a red zone in which the pinetrees with different diameters are formed (green circles with a dark green in the center). The size of the “pinetrees” is $39.47 \pm 5.73 \mu\text{m}$ and the diameter of the bundle in the center is $2.29 \pm .037 \mu\text{m}$. The red regions consist of aligned CNTs with similar size ($11.2 \pm 1.43 \mu\text{m}$). Next to the “pinetrees”, polygonal structures were formed. In the center of this polygonal objects (diameter $69.77 \pm 9.42 \mu\text{m}$), there is a small bundle emerging (yellow point with $18.15 \pm 3.43 \mu\text{m}$ height and $2.03 \pm 0.30 \mu\text{m}$ diameter). Additionally, the diameter of the bundles that grow at the entrance matches with the sizes of the bundle located at the center of the pinetrees and the polygons.

In summary, pine-like morphologies made of N-doped multi-walled carbon nanotubes were synthesized by a pressure controlled chemical vapor deposition method. These structures are obtained at the inferior side of a silicon substrate located inside the quartz tube. SEM characterization of the sample showed different types of micro structures made of carbon nanotubes (pinetrees, bundles and polygons). Raman characterization made on different regions along the pinetree-structure demonstrated that the conical tip exhibits an increase of I_D intensity (related with structural disorder) with respect to other pine zones. Field emission measurements on the samples revealed that the pinetree-like morphologies exhibit larger field intensification factor and higher emission current at relatively low turn-on voltages (e.g. 0.59 V/ μm), thus making them potentially attractive for applications in vacuum electronic devices.

Acknowledgment. We also thank the Air Force Research Laboratory for partial support of this work, grant FA9550-08-1-0204. This work was also supported in part by CONACYT-Mexico grants: Fondo Mixto de San Luis Potosí 63001 S-3908 and 63072 S-3909 (EMS), 48300 (EMS), and CONACyT scholarships (MLGB and JOM). MLGB also thanks access to Physics Department Penn State University facilities for scholar visit and LINAN for the development of PhD thesis project. MLGB thanks H. Gutierrez, R. Lu and A. Castro for technical support.

Supporting Information Available: Information about substrates 1,3 and TGA substrate 2. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- (2) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- (3) Oberlin, A.; Endo M.; Koyama, T. *J. Cryst. Growth* **1976**, *32*, 335-349.
- (4) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos S. V.; Grigorieva I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- (5) Muñoz-Sandoval, E.; Agarwal, V.; Escorcía-García, J.; Ramírez-González, D.; Martínez-Mondragón, M. M.; Cruz-Silva, E.; Meneses-Rodríguez, D.; Rodríguez-Manzo, J. A.; Terrones H.; Terrones, M. *Small* **2007**, *3*, 1157-1163.
- (6) Wang, B. B.; Dong G. B.; Xu, X. Z. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 1677– 1681.
- (7) Houdellier, F.; Masseur, A.; Monthieux M.; Hytch, M. J. *Carbon* **2012**, *50*, 2037-2044.
- (8) Cao, G.; Lee, Y. Z.; Peng, R.; Liu, Z.; Rajaram, R.; Calderon-Colon, X.; An, L.; Wang, P.; Phan, T.; Sultana, S.; Lalush, D. S.; Lu J. P.; Zhou, O. *Phys. Med. Biol.* **2009**, *54*, 2323-2340.
- (9) Talin, A. A.; Dean K. A.; Jaskie, J. E. *Solid-State Electron.* **2001**, *45*, 963-976.
- (10) Cheng, Y.; Zhang, J.; Lee, Y. Z.; Gao, B.; Dike, S.; Lin, W.; Lu J. P.; Zhou, O. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 3264-3267.
- (11) De Jonge, N. *Adv. Imag. Elect. Phys.* **2009**, *156*, 203-233.
- (12) Constantopoulos, K. T.; Shearer, C. J.; Ellis, A. V.; Voelcker N. H.; Shapter, J. G. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 557-571.
- (13) Bonard, J. M.; Salvétat, J. P.; Stöckli, T.; Forró L.; Châtelain, A. *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 245–254.

- (14) Perea-López, N.; Rebollo-Plata, B.; Briones-León, J. A.; Morelos-Gómez, A.; Hernández-Cruz, D.; Hirata, G. A.; Meunier, V.; Botello-Méndez, A. R.; Charlier, J.C.; Maruyama, B.; Muñoz-Sandoval, E.; López-Urías, F.; Terrones M.; Terrones, H. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5072-5077.
- (15) Zhong, Z.; Lee, G. I.; Mo, C. B.; Hong, S. H.; Kang, J. K. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2918-2920.
- (16) Ray, C.; Palnitkar, U.; Pao, C. W.; Tsai, H. M.; Pong, W. F.; Lin, I. N.; Papakonstantinou, P.; Chen L. C.; Chen, K. H. *Diamond Relat. Mater.* **2009**, *18*, 457–460.
- (17) Jeong, H. M.; Lee, J. W.; Shin, W. H.; Choi, Y. J.; Shin, H. J.; Kang J. K.; Choi, J. W. *Nano Lett.* 2011, **11**, 2472-2477.
- (18) Wang, Y.; Shao, Y.; Matson, D. W.; Li, J.; Lin, Y. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1790-1798.
- (19) Ghosh, P.; Tanemura, M.; Soga, T.; Zamri, M.; Jimbo T. *Solid State Commun.* **2008**, *147*, 15–19.
- (20) Jiang, W. F.; Hao, H. S.; Wang, Y. S.; Xu L.; Zhang T. J. *Appl. Surf. Science*, **2011**, *257*, 6336–6339.
- (21) Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tombler, T. W.; Cassell A. M.; Dai, H. *Science* **1999**, *283*, 512-514.
- (22) Nguyen-Vu, T. D. B.; Chen, H.; Cassell, A. M.; Andrews, R.; Meyyappan M.; Li, J. *Small* **2006**, *2*, 89-94.
- (23) De Volder, M.; Tawfick, S. H.; Park, S. J.; Copic, D.; Zhao, Z.; Lu W.; Hart, A. J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4384-4389.
- (24) Lim, X.; Foo, H. W. G.; Chia G. H.; Sow, C. H. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1067-1075.
- (25) Hiraki, H.; Jiang, N.; Wang H. X.; Hiraki, A. *J. Phys. IV France* **2006**, *132*, 111-115.

- (26) Wang, B. B.; Cheng, Q. J.; Zhong, X. X.; Wang, Y. Q.; Chen, Y. A.; Ostrikov, K. J. *Appl. Phys.* **2012**, *111*, 44317.
- (27) Cervantes-Sodi, F.; Vilatela, J. J.; Jiménez-Rodríguez, J. A.; Reyes-Gutiérrez, L. G.; Rosas-Meléndez, S.; Íñiguez-Rábago, A.; Ballesteros-Villarreal, M.; Palacios, E.; Reiband G.; Terrones M. *Carbon* **2012**, *50*, 3688-3693.
- (28) Zhao, M. Q.; Zhang, Q.; Tian, G. L.; Huang, J. Q.; Wei, F. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4520–4529.
- (29) Terrones, M.; Terrones, H.; Grobert, N.; Hsu, W. K.; Zhu, Y. Q.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; Kohler-Redlich, P.; Ruhle M.; Zhang J. P.; Cheetham, A. K. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3932.
- (30) Han, W. Q.; Kohler-Redlich, P.; Seeger, T.; Ernst, F.; Ruhle, M.; Grobert, N.; Hsu, W. K.; Chang, B. H.; Zhu, Y. Q.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; Terrones M.; Terrones, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1807.
- (31) Sumpter, B. G.; Meunier, V.; Romo-Herrera, J. M.; Cruz-Silva, E.; Cullen, D. A.; Terrones, H.; Smith, D. J.; Terrones, M. *ACS Nano* **2007**, *1*, 369-375.
- (32) Campos-Delgado, J.; Romo-Herrera, J. M.; Jia, X. T.; Cullen, D. A.; Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Ren, Z. F.; Smith, D. J.; Okuno, Y.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; Endo, M.; Terrones, H.; Dresselhaus M. S.; Terrones M. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2773–2778.
- (33) Zhenyu, L. Kong, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9475-9480.
- (34) Soin, N.; Roy, S. S.; Ray, S. C.; McLaughlin, J. A. J. *Raman Spectrosc.*, 2010, **41**, 1227-1233.
- (35) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito R. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 751-758M.

- (36) Gupta S.; Patel, R. J. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 188-199.
- (37) Fursey, G.N. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *215*, 113-134.
- (38) Sharma, H.; Kaushik, V.; Girdhar, P.; Singh, V. N.; Shukla A. K.; Vankar, V. D. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6915-6920.
- (39) De Jonge, N.; Bonard, J. M., *Trans. R. Soc. Lond. A* **2004**, *362*, 2239–2266.
- (40) Bai, X.; Zhang, W. J. Zhang, G. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 3912–3916.
- (41) Zeng B.; Ren, Z.; Field emission of carbon nanotubes, Nanoscience in biomedicine; Shi D, editor: Tsinghua, Beijing, Berlin, 2009.
- (42) Eletskaa, A. V.; Bocharov, G. S. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2009**, *18*, 034013.
- (43) Sun, X. *SPIE Newsroom, The International Society for Optical Engineering*, 2006, 1-4.
- (44) Lahiri, I.; Seelaboyina, R.; Hwang, J. Y.; Banerjee R.; Choi, W. *Carbon* **2010**, *48*, 531-1538.
- (45) Barreiro, A.; Hampel, S.; Rummeli, M.; H. Kramberger, C.; Gruneis, A.; Biedermann, K.; Leonhardt, A.; Gemming, T.; Buchner, B.; Bachtold A.; Pichler, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20973-20977.
- (46) Leonhardt, A.; Hampel, S.; Müller, C.; Mönch, I.; Koseva, R.; Ritschel, M.; Elefant, D.; Biedermann K.; Büchner, B. *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 380–387.
- (47) Koprinarov, N.; Konstantinova, M.; Ruskov, T.; Spirov, I.; Marinov M.; Tsacheva, T. *S. Bulg. J. Phys.* **2007**, *34*, 17–32.
- (48) Zhang, L.; Li, Z.; Tan, Y.; Lolli, G.; Sakulchaicharoen, N.; Requejo, F. G.; Mun, B. S.; Resasco, D. E. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5624-5629.
- (49) Bower, C.; Zhu, W.; Jin S.; Zhou, O. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 830.

Figure Caption

Figure 1. M. L. Garcia-Betancourt et al.

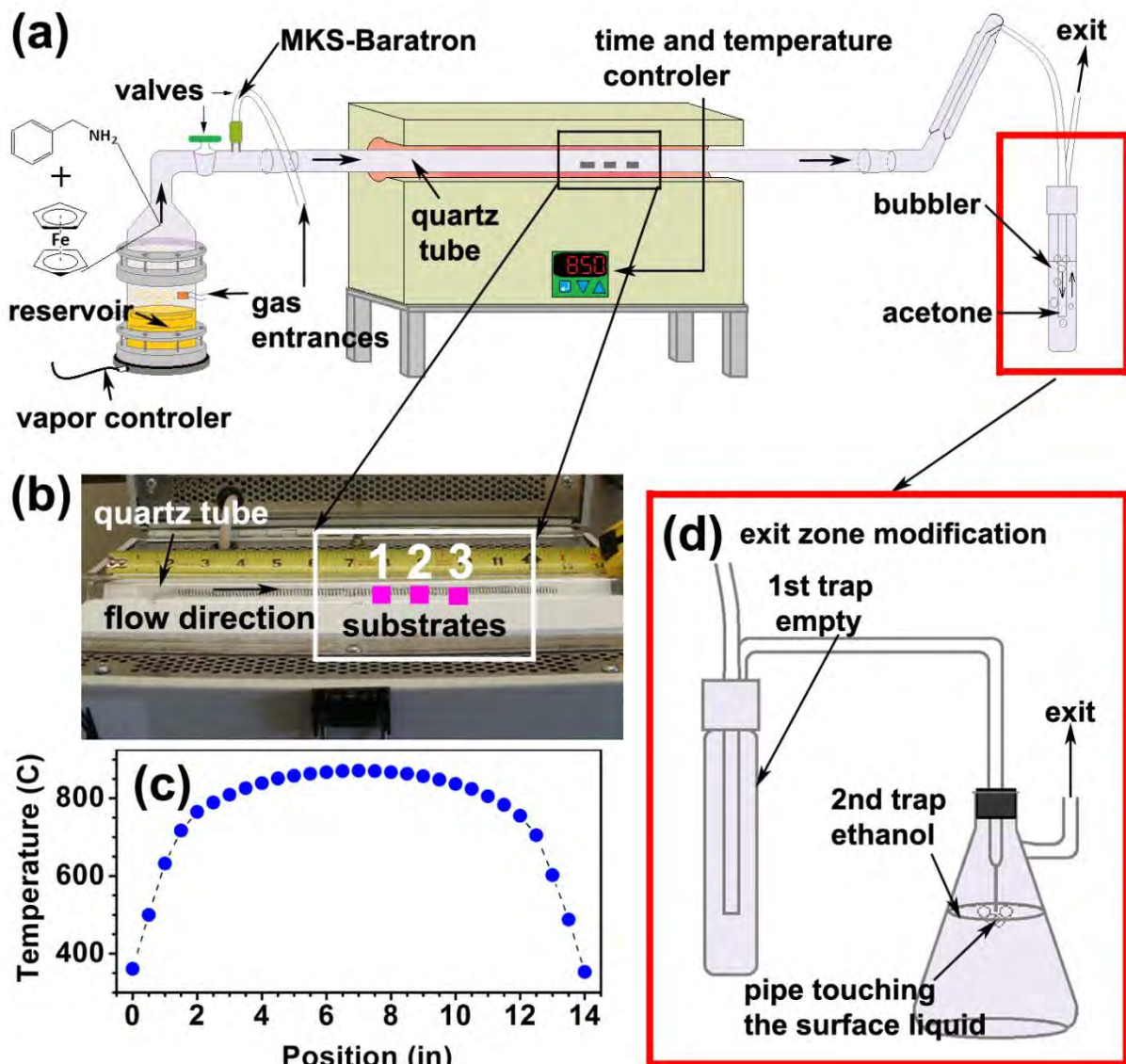


Figure 1. (a) Schematics of the CVD reactor used to synthesize CN_x tubes indicating the main components. The exhaust zone marked by a red rectangle (right side) encloses the bubbler filled with acetone; (b) Image of the inner part of the Thermoline Minimite furnace shows the gas flows, the quartz tube and position of substrates 1, 2 and 3; (c) Temperature profile of the furnace, and (d) Schematic of the exit zone modification carried out in this work. At the exit, the first trap was kept empty (free of acetone). The bubbler was made with a flask filled with 1L of ethanol. The pipe remained touching the surface of ethanol.

Figure 2. M. L. Garcia-Betancourt et al.

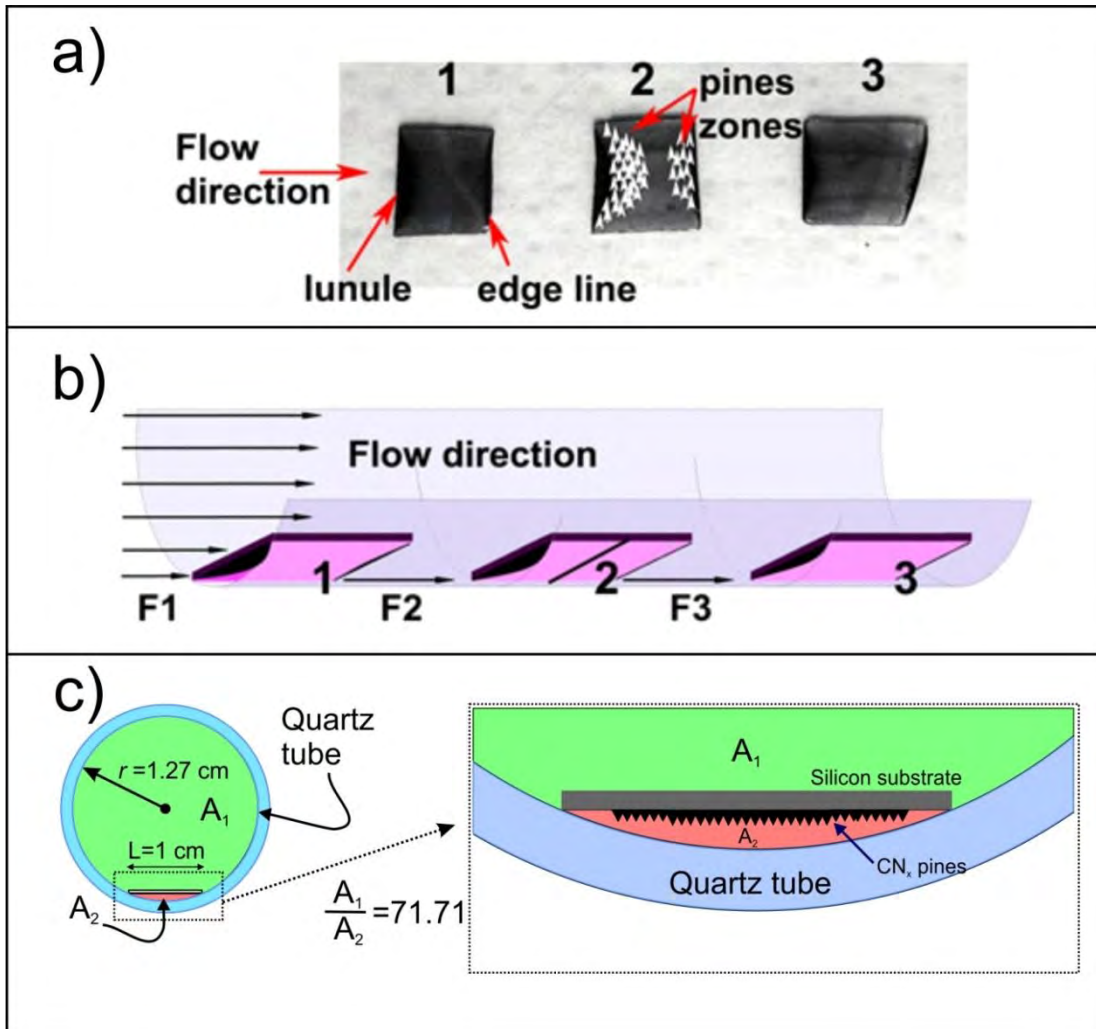


Figure 2. (a) CN_x CNT samples containing pine microstructures labeled substrates 1, 2 and 3; (b) Schematic drawing of a tube region containing substrates 1, 2 and 3, in which the flow direction is indicated. The flow is entering a confined space and F1, F2, F3 represent the flows experienced underneath each substrate. For example, the flow in each substrate is different: $F1 > F2 > F3$, the flow is reduced because of part of feedstock is deposited as CN_x tubes in the corresponding substrate, and (c) Cross-section of the tube with radius $r = 1.27$ cm. The red rectangle encloses the substrate location, with larger magnification on the right hand side. The substrate possess widths of $x = 1$ cm. As can be seen the cross-section

of the confined space is limited by the substrate and the quartz tube, with a maximum separation of 0.1 cm. A_1 corresponds to the cross-sectional area inside the quartz tube minus A_2 , which is the area underneath the substrate.

Figure 3. M. L. Garcia-Betancourt et al.

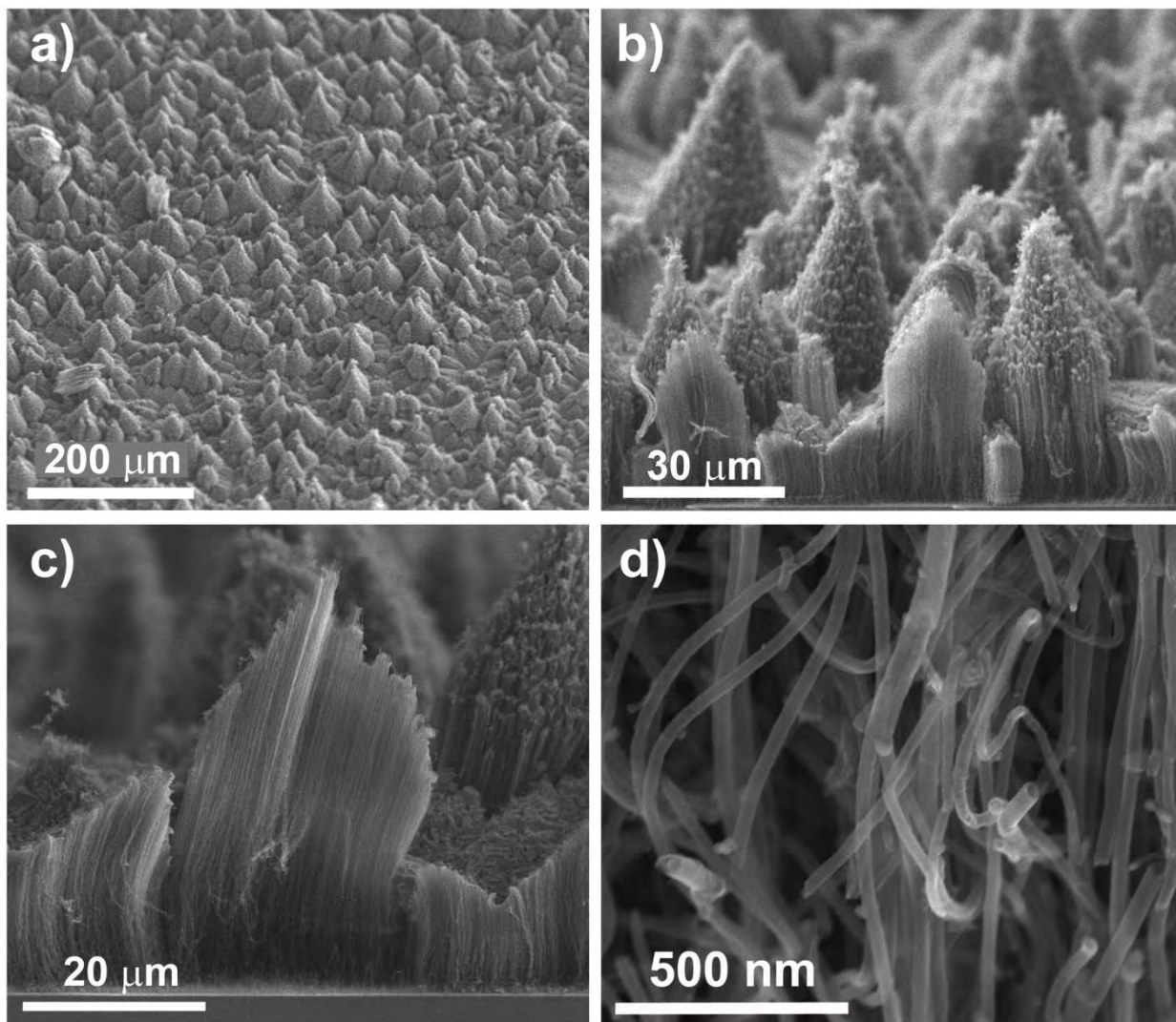


Figure 3. (a)-(c) SEM images of pinetree-like morphologies formed by CN_x tubes grown on the Si/SiO_2 substrates. These pines were found upside down substrate 2, in this zone the sample was named $\text{CN}_x\text{-P2}$. The “pinetree” width average is $29.42 \pm 5.86 \mu\text{m}$ and an average length of $39.47 \pm 5.73 \mu\text{m}$ (the averages were obtained after measuring numerous structures from multiple SEM images). Note that cross-sectional cut of the sample shown in (c) reveals the tube composition inside the “pinetrees” and (d) show structures with an average tube diameter of $33.95 \pm 5.43 \text{ nm}$.

Figure 4. M. L. Garcia-Betancourt et al.

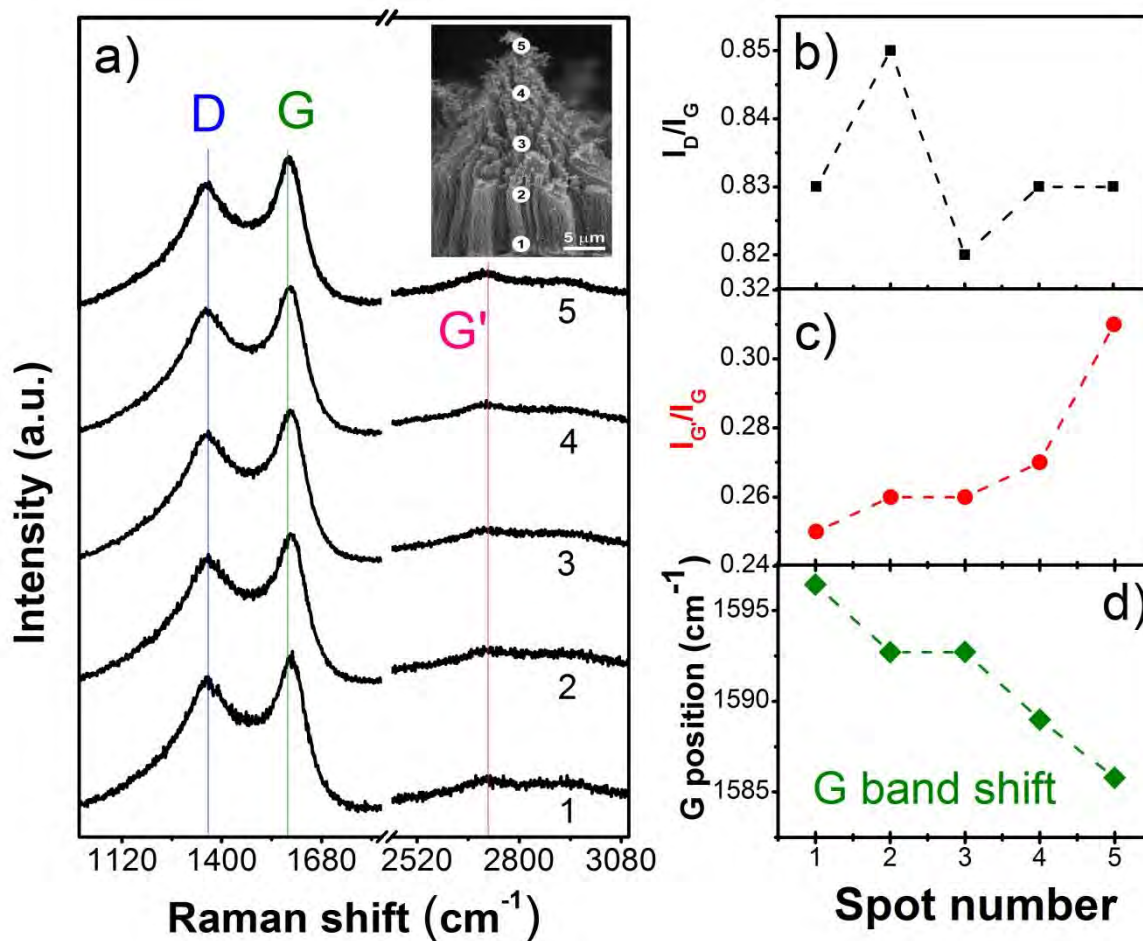


Figure 4. (a) Raman spectra from different zones of the “pinetree” (inset; SEM image showing labeled locations of the cone using 1, 2, 3, 4, and 5). The D-, G- and G'-bands appear around 1362 cm⁻¹, 1596 cm⁻¹ and 2717 cm⁻¹, respectively; (b) Intensity ratios of I_D/I_G (squared symbols in color black) and I_{G'}/I_G (circle symbols in color red); (c) Disorder-induced D-band shifts; (d) G-band shifts, and (e) second order G'-band shifts for the different locations.

Figure 5. M. L. Garcia-Betancourt et al.

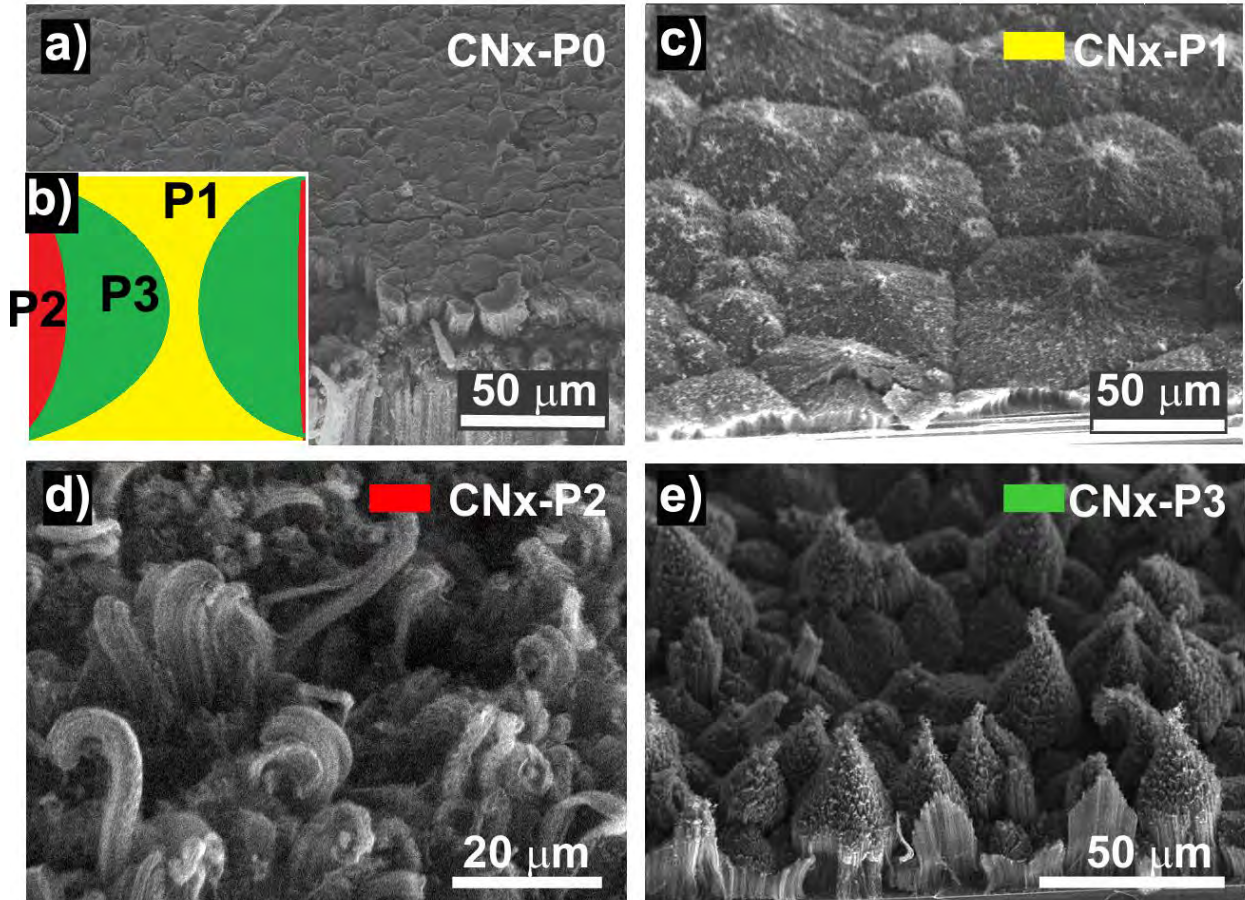


Figure 5. SEM images of CN_x tubes arrays: (a) Well aligned CN_x tubes preserving the same length with a deposited layer of amorphous carbon on top (labeled CN_x-P0); (b) Drawing map of the pinetree zones observed underneath substrate 2ñ (c) Aligned carbon nanotubes with traces of pinetree-like morphologies (labeled CN_x-P1/yellow zone in map of b), and these structures were grown preferentially near the substrate edge; (d) Nanotubes grown on the substrate edge are interacting directly with the feedstock entrance (labeled CN_x-P2/green zone in map of b), and (e) Pinetree-like morphologies of the nanotubes arrays (labeled CN_x-P3/red zone in map of b).

Figure 6. M. L. Garcia-Betancourt et al.

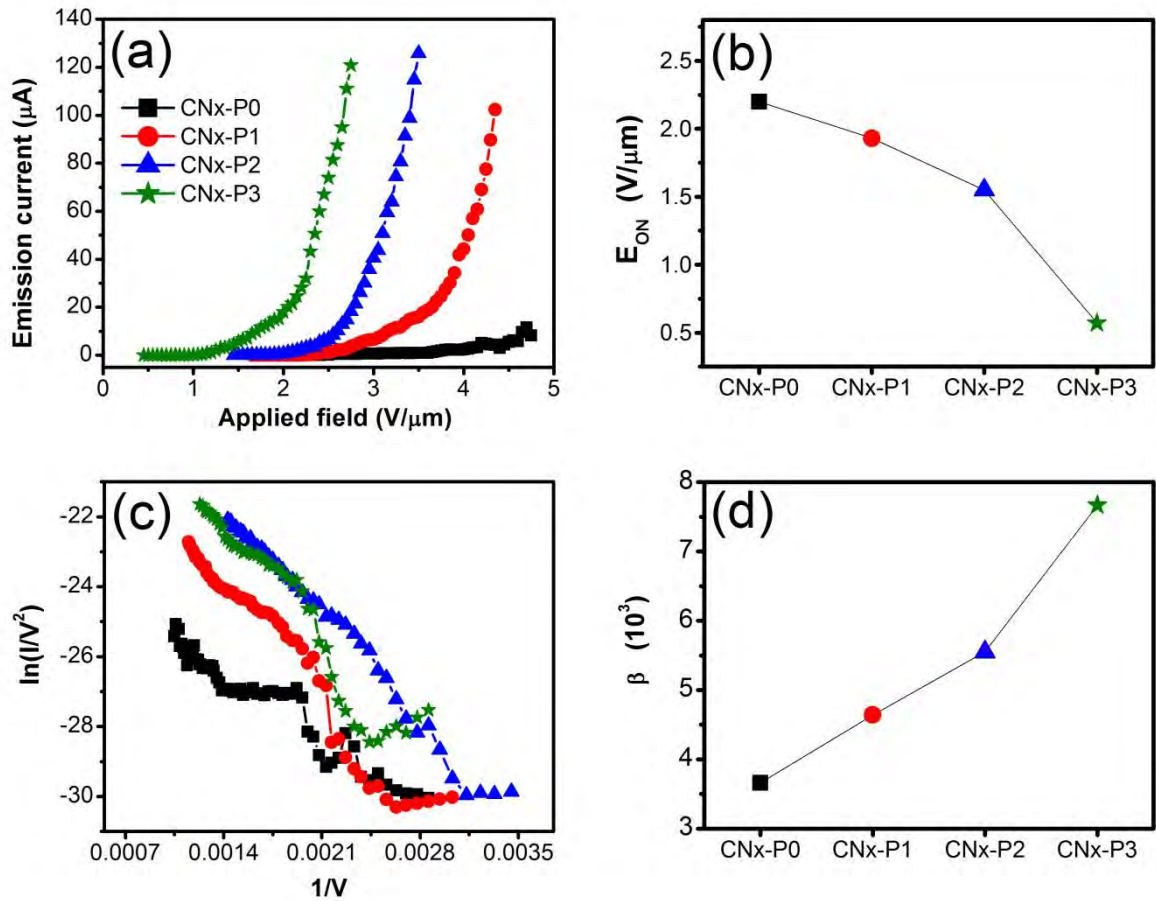
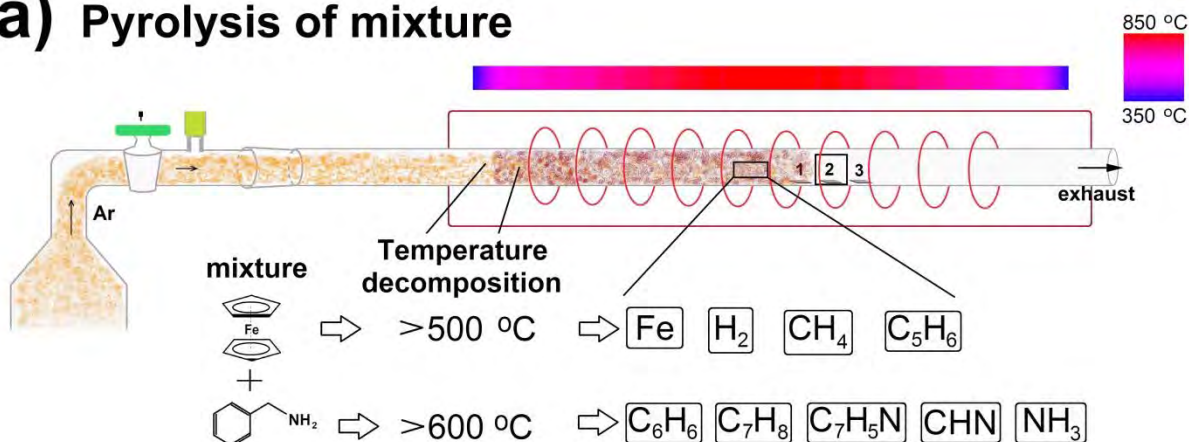


Figure 6. (a) Electron field emission curves for four different samples labeled CNx-P0, CNx-P1, CNx-P2, and CNx-P3; (b) the turn-on field measured from field emission curves as a function of different micro morphologies. Note that the field emission currents are higher and an enhancement in the turn-on field are obtained with pine-morphologies; (c) Fowler-Nordheim plot, and (d) the beta factor value plot with different micro-morphologies; the pinetree-like structures are those with the best performance.

Figure 7. M. L. Garcia-Betancourt et al.

a) Pyrolysis of mixture



b) Bottom view

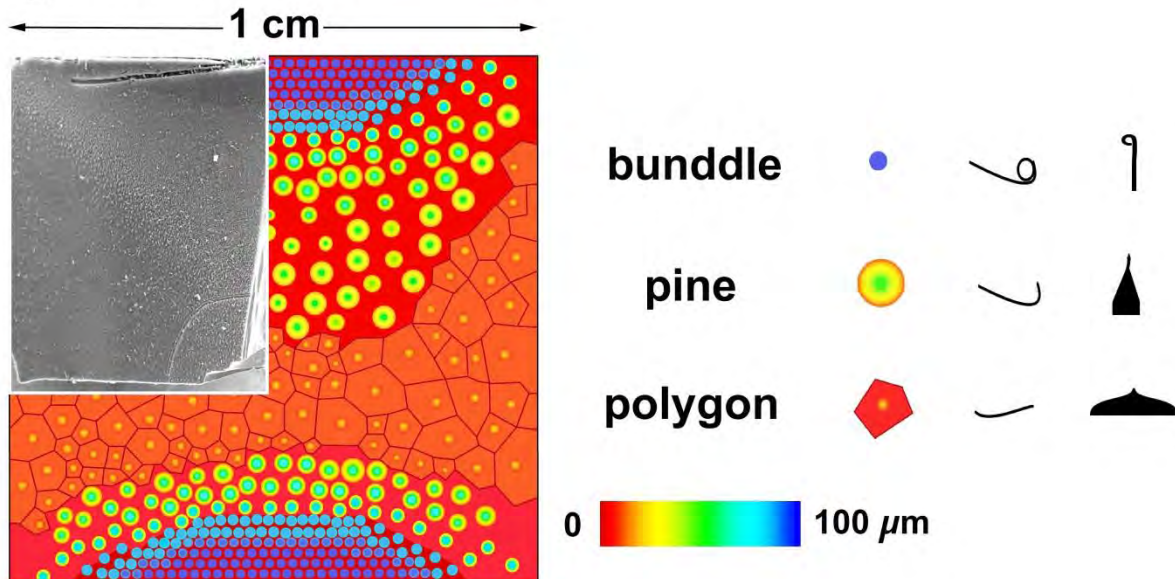
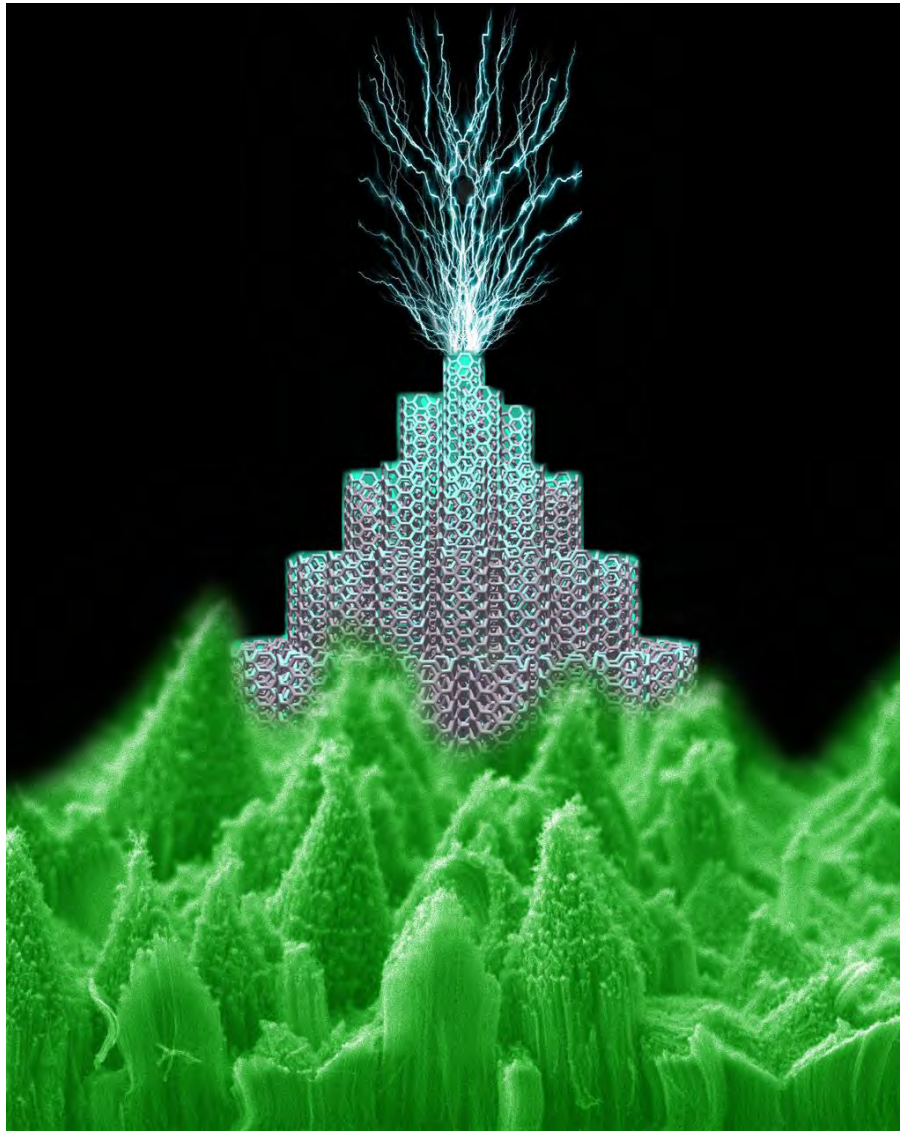


Figure 7. (a) Schematic representation of the pyrolysis process involving ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) and benzylamine ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) mixtures; (b) Artificial colored SEM micrograph mapping of heights and distribution of the different micro-morphologies; bundles are formed at the immediate entrance of the feedstock and are gradually transforming; first into pines and then into polygons, thus reducing their heights and increasing the widths.

Graphical abstract



Multi-walled nitrogen-doped carbon nanotube bundles exhibiting pine-like morphologies in random arrangement. Electron field emission (FE) measurements indicated a notable emission improvement at low turn on voltages of the pine-like morphologies (e.g. $0.59 \text{ V}/\mu\text{m}$) when compared to standard aligned N-doped carbon nanotubes ($> 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$). We envisage that these pine-like structures could be potentially advantageous in the fabrication of electronic emission devices.

Supplementary information

Substrate 1 and 2 morphology and TGA analysis

The morphology of substrates 1 and 3 is described in [Fig. S1](#) and [Fig. S2](#), respectively. For substrate 1, [Fig. S1a](#) shows a picture of the inferior side in substrate 1. As can be seen the substrate has two dark zones. The first dark zone is observed at left side and has lunule shape. The second dark zone can be observed at right side, just at the edge of substrate forming a thin lunule. [Fig. S1b](#) shows a drawing of substrate 1 that represents the zones with different morphologies observed in substrate 1. [Fig. S1c](#) depicts a SEM image at the edge of substrate 1, which corresponds to the zone enclosed in the red square of [Fig. S1a](#). [Figs. S1 d-f](#) show the morphology of CN_x carpets formed in substrate 1. [Figs. S1d](#) depicts the surface of carpet in the Z1 (yellow color in [Fig. S1b](#)), where we can observe an irregular surface with hole morphology. This morphology predominates in substrate 1. [Fig. S1e](#) exhibits the morphology of carpet formed in Z2 (red color in [Fig. S1a](#)). The morphology of CN_x in Z2 has protuberances with a crackled crush deposit. This carpet grew at the edge located at the entrance of gas flow and feedstock to the reduced space formed by substrate and quartz tube. [Fig. S1f](#) shows the morphology in Z3 (green color in [Fig. S1a](#)). The carpet of CN_x in Z3 shows smaller protuberances than shown in [Fig. S1e](#). The protuberances have volcano like morphology of different sizes and randomly distribution. [Fig. S2a-c](#) has the same organization than [Fig. S1a-c](#); however the lunule in substrate 3 is smaller than lunule in substrate 1. [Figs. S2 d-f](#) present the morphology of CN_x carpets formed in substrate 3 for Z1 whereas [Fig. S2b](#) depicts Z2 and Z3 zones. [Fig. S2d](#)

depicts the surface of CN_x in the Z1 (yellow color in Fig. S2b). The carpet in Z1 seems like a thin and regular deposit in most of the substrate 3. The material over the surface is (see narrow) is part of the carpet lifted in the sample handle. Figs. S2e exhibits the morphology of carpet formed in Z2 (red color in Fig. S2a). The morphology of carpet show irregular lengths in CN_x , forming a roughness surface. Figs. S2f shows the morphology in Z3 (green color in Fig. S2a). The morphology in Z \cdot is between the volcano structure formed in Z3 of substrate 1 and the pine structure formed in substrate 2.

The oxidation of pine structures made of CN_x of different lengths has been studied by thermogravimetric analysis. Fig. S3 shows the thermogravimetric plots for two kinds of samples obtained from the synthesis of pines: the powder, was taken from the sample scrapped from the quartz tube; and the pines were scrapped from the bottom part of substrate number 2 (see Fig. 2) were the pine structure of CN_x was formed. The black plot corresponds to the sample powder while the red one is for pines sample from substrate 2. As can be seen both plots show some differences. The degradation curves are completely different; degradation temperature for pines (559.06 °C) is smaller than for powder scrapped from quartz tube (565.24 °C).

Figure S1: M. L. Garcia-Betancourt et al.

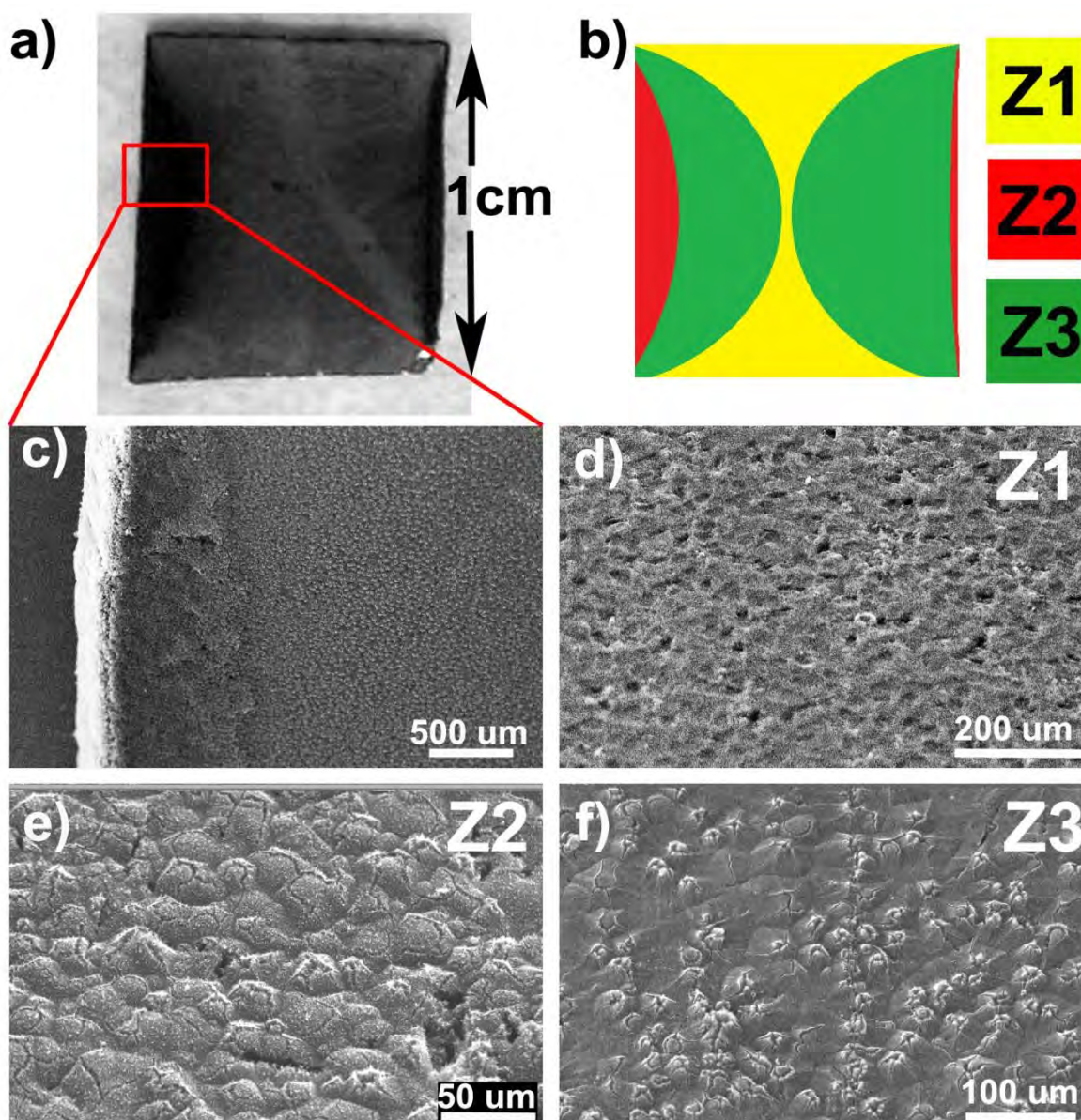


Figure S1. (a) General view of the sample contained in the lower part of substrate 1. (b) Drawing map of sample in lower part of substrate 1. The colors indicate three types of zones representing the observed morphologies: zone 1 (Z1) in yellow color, zone 2 (Z2) in

red color and zone 3 (Z1) in green color. **(c)** SEM image of the substrate edge marked with a red box in the picture in a). **(d)** The morphology in Z1 has holes randomly arranged. **(e)** The morphology in Z2 is composed by protuberances covered with cracking crust. **(f)** The Z3 contains volcano type structures with empty or full cap and randomly arranged.

Figure S2: M. L. Garcia-Betancourt et al.

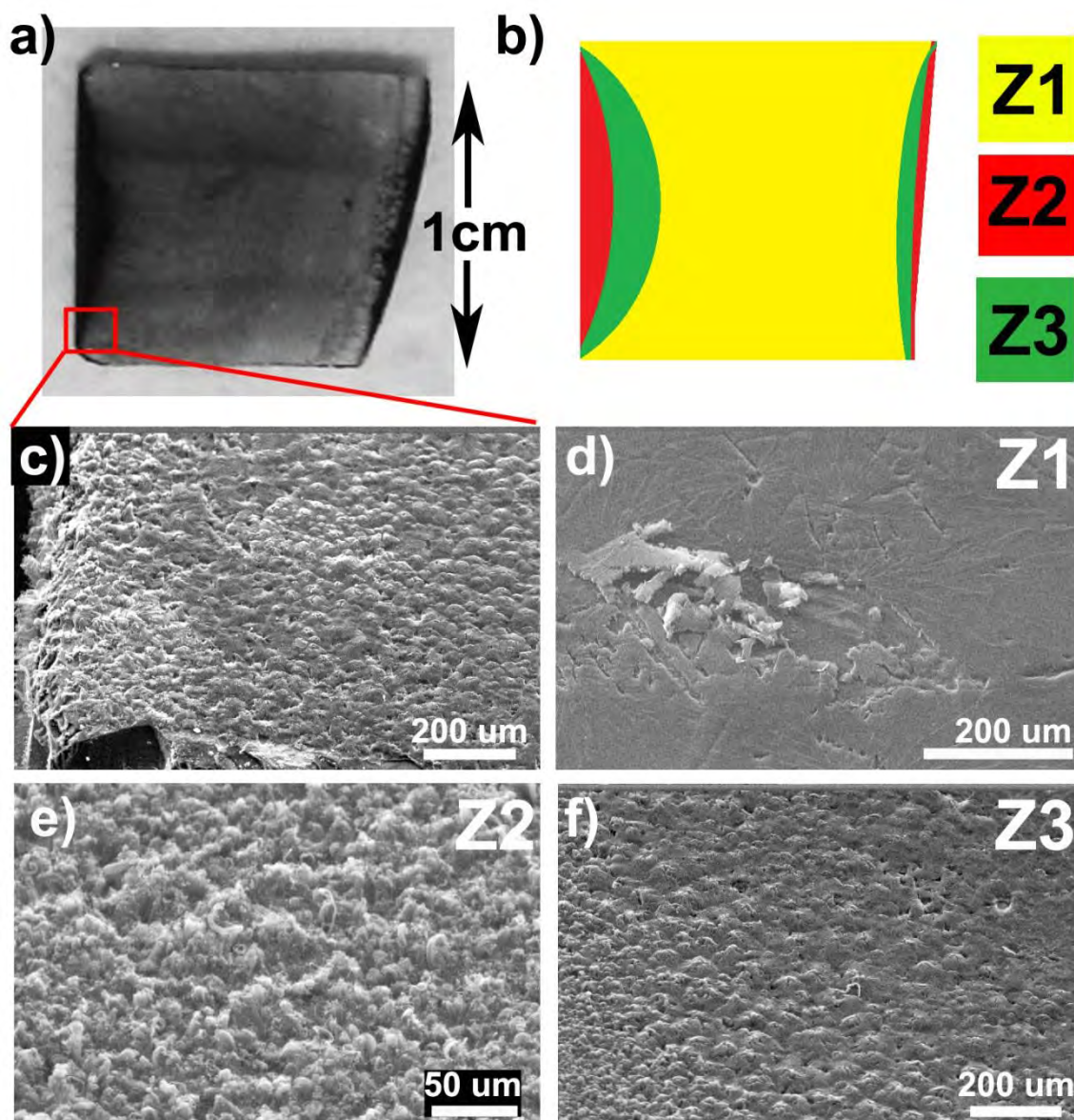


Figure S2. (a) General view of the sample contained in the lower part of substrate 3. (b) Drawing map of sample in lower part of substrate 3. The colors indicate three types of zones representing the observed morphologies: zone 1 (Z1) in yellow color, zone 2 (Z2) in

red color and zone 3 (Z1) in green color. (c) SEM image of the substrate edge marked with a red box in the picture in a). (d) The morphology in Z1 is a thin layer of CN_x deposited in the substrate. (e) The morphology in Z2 presents the top of CN_x with irregular lengths forming a roughness carpet. (f) The Z3 contains pine formations, but not grown enough.

Figure S3: M. L. Garcia-Betancourt et al.

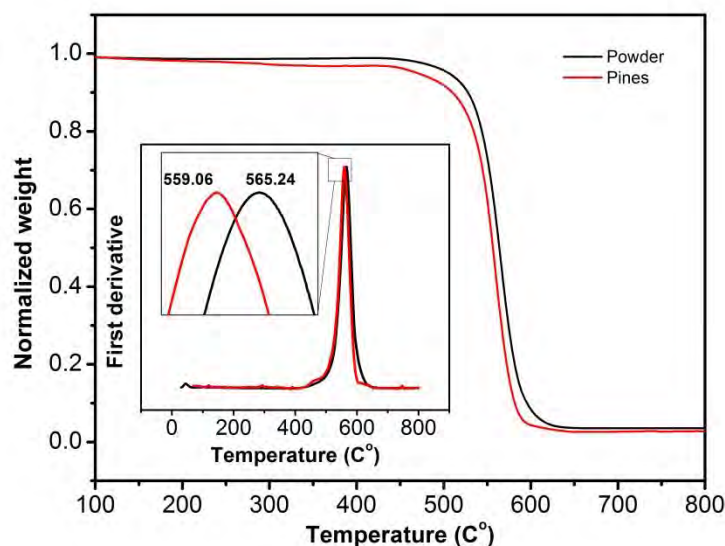


Figure S3: Thermo gravimetric analysis (TGA) curves for CN_x from powder and pines. Both samples were resulting material of the synthesis of pines obtained by modified CVD: Powder is the resulting material scrapped from the quartz tube and pines correspond to the sample that grew underside the substrate.

Nitrogen-Doped Graphitic Nanoribbons: Synthesis, Characterization, and Transport

Josue Ortiz-Medina, M. Luisa García-Betancourt, Xiaoting Jia, Rafael Martínez-Gordillo, Miguel A. Pelagio-Flores, David Swanson, Ana Laura Elías, Humberto R. Gutiérrez, Eduardo Gracia-Espino, Vincent Meunier, Jonathan Owens, Bobby G. Sumpter, Eduardo Cruz-Silva, Fernando J. Rodríguez-Macías, Florentino López-Urías, Emilio Muñoz-Sandoval, Mildred S. Dresselhaus, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones*

Nitrogen-doped graphitic nanoribbons (N_r -GNRs), synthesized by chemical vapor deposition (CVD) using pyrazine as a nitrogen precursor, are reported for the first time. Scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) reveal that the synthesized materials are formed by multilayered corrugated GNRs, which in most cases exhibit the formation of curved graphene edges (loops). This suggests that during growth, nitrogen atoms promote loop formation; undoped GNRs do not form loops at their edges. Transport measurements on individual pure GNRs exhibit a linear I - V (current-voltage) behavior, whereas N_r -GNRs show reduced current responses following a semiconducting-like behavior, which becomes more prominent for high nitrogen concentrations. To better understand the experimental findings, electron density of states (DOS), quantum conductance for nitrogen-doped zigzag and armchair single-layer GNRs are calculated for different N doping concentrations using density functional theory (DFT) and non-equilibrium Green functions. These calculations confirm the crucial role of nitrogen atoms in the transport properties, confirming that the nonlinear I - V curves are due to the presence of nitrogen atoms within the N_r -GNRs lattice that act as scattering sites. These characteristic N_r -GNRs transport properties could be advantageous in the fabrication of electronic devices including sensors in which metal-like undoped GNRs are unsuitable.

1. Introduction

The rise of graphene, a unique one atom-thick carbon nanomaterial, has led to extensive efforts aimed at developing applications based on their exceptional electronic properties: zero-gap semiconducting band structure, a high charge carrier mobility and quantum Hall effect.^[1,2] However, for finite graphene sheets, the electronic behavior becomes more complex due to the presence of edge effects. This becomes evident in semi-infinite sheets that extend continuously in one direction but are restricted to a finite width along the other, also known as graphene-nanoribbons (graphene-NRs). Fujita et al.^[3] were the first using tight binding calculations to predict the electronic properties of graphene-NRs; more recently, detailed

J. Ortiz-Medina, M. L. García-Betancourt, Dr. E. García-Espino,
Prof. F. J. Rodríguez-Macías, Prof. F. López-Urías,
Prof. E. Muñoz-Sandoval
Advanced Materials Department
IPICYT, Camino a Presa San José 2055, Lomas 4a sección
San Luis Potosí 78216, México

J. Ortiz-Medina, M. L. García-Betancourt, Dr. A. L. Elías,
Dr. H. R. Gutiérrez, Prof. F. López-Urías, Prof. H. Terrones,
Prof. M. Terrones
Department of Physics, The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802, USA
E-mail: mut11@psu.edu

Dr. X. Jia
Department of Materials Science and Engineering
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139, USA

R. Martínez-Gordillo
Centre d'investigació en Nanociència i Nanotecnologia (CSIC-ICN)
Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra, Spain

M. A. Pelagio-Flores, Prof. F. J. Rodríguez-Macías
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco
50740-540 Recife, PE, Brazil

DOI: 10.1002/adfm.201202947

D. Swanson
Chemistry and Physics Departments
Augustana College
Sioux Falls, SD 57197, USA

Dr. V. Meunier, Dr. B. G. Sumpter, Dr. E. Cruz-Silva
Oak Ridge National Laboratory
Oak Ridge, TN 37831, USA

Dr. V. Meunier, J. Owens
Department of Physics, Applied Physics and Astronomy
Rensselaer Polytechnic Institute
Troy, NY 12180-3590, USA

Prof. M. Dresselhaus
Department of Electrical Engineering and Computer Science
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139, USA

Prof. M. Dresselhaus
Department of Physics
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139, USA

Prof. M. Terrones
Shinshu University, Research Center for Exotic Nanocarbons
Nagano 3808553, Japan

