



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO
POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE ALTA
RESOLUCIÓN (HR-XRD).**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS**

P R E S E N T A

ING. BERTHA MARIA ESPARZA ESPARZA.

ASESOR DE TESIS

DR. MIGUEL ÁNGEL VIDAL BORBOLLA.

San Luis Potosí, S.L.P.

Septiembre 2008





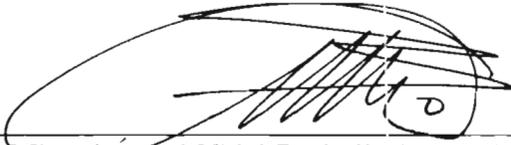
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO
POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE ALTA
RESOLUCIÓN (HR-XRD).

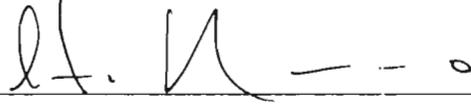

Ing. Bertha María Esparza Esparza.

Sinodales:


Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla (Asesor)

Dr. Humberto Terrones Maldonado (Externo)


Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez.


Dr. Hugo Ricardo Navarro Contreras


Dr. Francisco Javier González Contreras

DEDICATORIA

Dedicado a todas las mujeres.

En particular a:

mi mamá: **María Anita Esparza Lara**

a mis hermanas:

Rosa Ángeles y María Luz Adriana

y a mi misma.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi extensa familia: a mi madre María Anita Esparza Lara por ser el pilar que sostiene la familia, a mi padre José Antonio Esparza Silva, a mis hermanos José Gerardo, José Alejandro, José Carlos, José Jesús, María Luz Adriana y Rosa Ángeles por recibir su apoyo incondicional en todo momento.

Agradezco a mi asesor el Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla, por su apoyo incondicional y ayuda en el desarrollo de este tema de tesis, al Dr. Humberto Terrones Maldonado y al Dr. Mauricio Terrones Maldonado del IPICYT por sus valiosas sugerencias y consejos a cerca del tema en cuestión, así como por el material de los nanotubos que nos proporcionaron.

Al Dr. Andrei Y. Gorbachev, que siempre me alentó en mis estudios y trabajo de tesis de maestría, al Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez por la orientación y manejo del equipo Raman y por ser mi asesor de servicio social. Al Dr. Edgar López Luna, Dr. Hugo R. Navarro C. y al Dr. Javier González C. por la minuciosa revisión del escrito de tesis y presentación. A la Quím. Blanca Estela Torres Loredo por el préstamo y guía del equipo del laboratorio de química, a M.C. Mariela Bravo S. por sus consejos y comentarios acerca del tema de los nanotubos. Agradezco a todo el personal académico del Instituto de Investigaciones en comunicación óptica (IICO) por transmitirme algunos de sus valiosos conocimientos; así como también mi profundo agradecimiento a la mayoría del personal que labora en este mismo instituto, quienes siempre me apoyaron en el material que necesitaba.

Agradezco a mi amigo Gwenole François Marie Jestin, Mayra Angélica Barcnas Castro, Quím. Aída Guzmán Moreno, Ing. Liliana Guevara M, M.C Eduardo F. Ortiz V., Ing David V.C., Ing. J.L. Puebla N., en general a todos mis amigos y compañeros que he conocido durante mi vida, que escucharon y me aconsejaron para superar mis tristezas, desilusiones y frustraciones y por pasar momentos alegres.

Al CONACYT por la beca de apoyo económico número 201696 que me brindaron durante al programa de postgrado.

ÍNDICE

	Pág.
Resumen	1
Capítulo 1 Introducción	3
1.1 Objetivo.....	4
1.2 Antecedentes.....	4
1.3 Organización de la tesis.....	8
Capítulo 2 Nanotubos de Carbono	9
2.1 Introducción.....	9
2.2 Formas alotrópicas del carbono.....	10
2.3 Síntesis de nanotubos de carbono.....	11
2.4 Estructura de los nanotubos de carbono.....	12
2.5 Vectores de la red recíproca.....	15
2.6 Clasificación de nanotubos de carbono.....	16
2.7 Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono.....	18
2.8 Defectos en nanotubos de carbono.....	19
Capítulo 3 Difracción de rayos X	21
3.1 Introducción.....	21
3.2 Proceso de generación de rayos X.....	22
3.3 Interacción de los rayos X con la materia.....	24
3.3.1 Estructura cristalina y espacio recíproco.....	24
3.3.2 Ley de Bragg.....	27
3.4 Métodos experimentales de difracción de rayos X.....	29
3.5 Ventajas de la difracción de rayos X.....	30

3.6	Difracción de rayos X de alta resolución.....	31
Capítulo 4	Descripción del equipo y material empleado	35
4.1	Difractómetro de alta resolución.....	35
4.2	Muestras de nanotubos de carbono.....	38
4.3	Microscopio de barrido electrónico SEM.....	40
4.4	Espectrometría Raman.....	41
Capítulo 5	Análisis y discusión de resultados	43
5.1	Introducción.....	43
5.2	Procedimiento y análisis experimental.....	43
5.3	Curvas de difracción para el plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono.....	46
5.3.1	Posición angular.....	57
5.3.2	Distancia interplanar.....	61
5.3.3	Deformación.....	62
5.3.4	Semiancho FWHM.....	64
5.3.5	Deformación versus FWHM.....	66
5.4	Otras técnicas de caracterización por SEM y Raman.....	69
5.4.1	Microscopía de barrido electrónico (SEM).....	69
5.4.2	Espectroscopia Raman.....	76
Capítulo 6	Conclusiones	83
Anexos		
A	<i>Tablas de datos de las curvas de difracción del plano (002)</i>	87
B	<i>Análisis de las curvas de difracción de las muestras MWCNT1-P8H. Efectuando un ajuste a dos curvas gaussianas.</i>	92
C	<i>Tablas de datos correspondientes a los espectros de Raman</i>	95
	Referencias	99

RESUMEN

El objetivo de este trabajo consiste en el empleo de la técnica de difracción de rayos X de alta resolución, para la caracterización de muestras de nanotubos de carbono de una capa y múltiples capas. El estudio se llevo a cabo previo a someterse a las muestras a un proceso de purificación con ácido nítrico y determinar posteriormente el efecto que produce en la estructura el proceso de purificación. Para analizar la calidad cristalina de la muestra de nanotubos se estudió el pico de difracción del plano (002) en diferentes zonas de las muestras. Los resultados obtenidos fueron entre otros: i) los valores de distancia interplanar para muestras de nanotubos de múltiples capas fue superior que al valor teórico calculado del grafito altamente ordenado y se observo lo contrario para nanotubos de una sola capa, ii) la desviación estándar de las distancias interplanares disminuye sensiblemente después de un proceso de purificación para todas las muestras estudiadas, iii) también se observa una disminución en los semianchos de los picos de difracción después de el proceso de purificación. El proceso de purificación, por tanto, debe estar asociado a una mejora en la calidad cristalina de las muestras de nanotubos, homogeniza la distribución de defectos o los elimina. Los resultados obtenidos con las técnicas de microscopia de barrido electrónico y espectroscopia Raman concuerdan con los resultados obtenidos por rayos X. El presente estudio propone un proceso de homogenización y una técnica de análisis de propiedades estructurales para aplicaciones de nanotubos en procesos industriales donde se requieren además grandes cantidades de nanotubos, características estructurales homogéneas en todo lote.

igual con el valor para el mismo plano de grafito (3.354\AA) lo asumen a la naturaleza de un arreglo no periódico entre las capas que conforman al nanotubo MWCNT (es decir carácter turbostractic).

O. Zhou et al^[12] (1994) para una misma mezcla de nanotubos MWCNT y nanopartículas de carbono obtuvieron un espaciamiento entre capas de 3.44\AA , asumiendo este resultado a la falta de correlación entre la posición de los átomos de carbono en las diferentes capas que componen la nanoestructura (figura 1.1).

D. Reznik et al^[7] (1995) encuentran que la separación entre las capas es de $d_{(002)} = 0.342\text{ nm}$.

La importancia de resultados de estos investigadores dan a conocer el carácter gráfico de los nanotubos, es decir que los planos de difracción para esta nueva estructura es muy similar a la de grafito altamente ordenado. Más sin embargo ellos no se centran en el estudio de defectos que pudiesen tener los nanotubos.

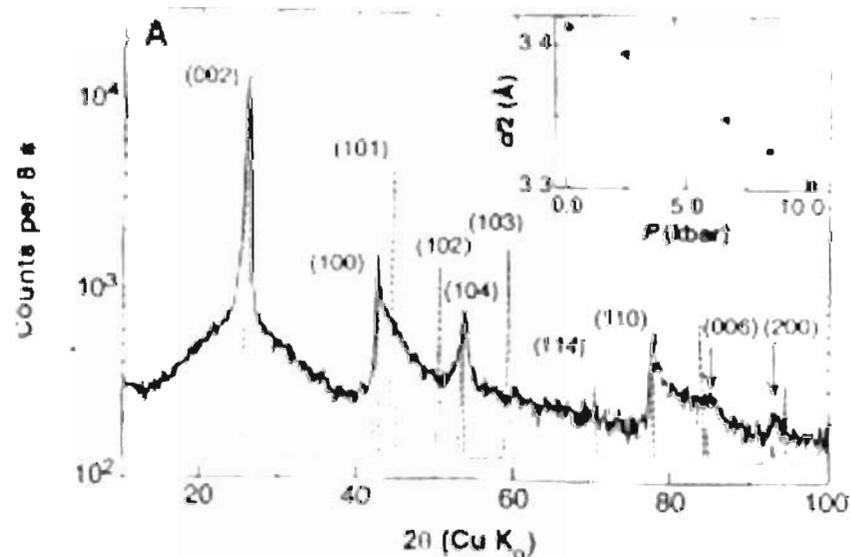


Figura 1.1 Difractograma para una muestra que contiene en su mayoría nanotubos de carbono (línea continua), y con línea punteada difractograma calculado a base de la estructura del grafito^[12].

En el trabajo de J. Yan et al^[39] (2005) analizan nanotubos de carbono crecidos mediante la técnica de depósito catalítico (empleando como catalizadores al Ni-Cu-Al).

En este trabajo emplean las técnicas de difracción de rayos X y microscopía de transmisión de electrones TEM para investigar la morfología y microestructura de los nanotubos de carbono. Ellos encuentran (figura 1.2) una menor distancia interplanar para nanotubos con diámetro interno grande $d_{(002)} = 3.393\text{\AA}$ que en el caso de nanotubos con menor diámetro interno $d_{(002)} = 3.403\text{\AA}$, indicando que los nanotubos con mayor diámetro interno no han sido distorsionadas las capas de carbono y que es una estructura más estable.

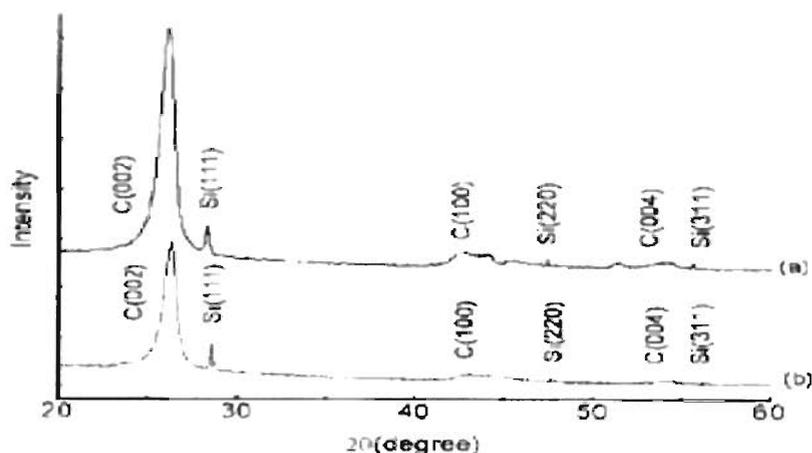


Figura 1.2 Difractogramas para nanotubos de carbono con mayor y menor diámetro interior (figura a y b respectivamente)^[39].

Los difractogramas obtenidos con XRD contienen los principales planos de difracción de los nanotubos, por las altas intensidades del haz de rayos X que se emplea, más sin embargo los resultados se ven afectados por errores instrumentales, de que el haz no es del todo monocromático (contiene líneas características $K\alpha_1$ y α_2).

Finalmente el único artículo hasta el momento, que emplea la técnica de con difracción de rayos X de alta resolución HR-XRD, aplicada a nanotubos de carbono es el publicado por Gu Xu et al.^[2], en donde ellos emplean para dicha caracterización de nanotubos un difractómetro Philips X'Pert-MRD, el cual posee un monocromador con 4 cristales de Ge (con un ensanchamiento instrumental $<0.003^\circ/2\theta$). El material empleado

son nanotubos de carbono de múltiples capas de alta pureza, los cuales son crecidos por descomposición catalítica (CO) usando Ni-MgO como catalizador; los nanotubos tienen 95% de pureza, tienen diámetros de 20-30 nm, cada nanotubo cuenta con 15 capas y tienen longitudes mayores a $10 \mu\text{m}$.

El objetivo de la publicación es comprobar con la técnica HR-XRD la diferencia entre nanotubos formados por cilindros o por espirales. Sus resultados que obtuvieron a partir de los difractogramas (figura 1.1) son valores de posición angular para la difracción de plano (002) de $2\theta = 25.87^\circ$ con un ensanchamiento (FWHM) de $1.45^\circ/2\theta$ y para el plano (004) $2\theta = 51.96^\circ$ con ensanchamiento medio (FWHM) de $0.65^\circ/2\theta$.

Estos resultados de posiciones angulares y anchos no son múltiplos enteros como lo esperado en literatura (es decir $2\theta_{(002)} = 2\theta_{(004)} * 2$ y lo mismo para los anchos medios) y además de complemento emplean un análisis para estas dos diferentes estructuras por transformadas de Fourier. De lo anterior el semiancho de los picos debe ser consistente la multiplicidad para nanotubos formados por espirales, y lo contrario para nanotubos formados por cilindros. Teniendo ellos nanotubos de carbono formados por cilindros.

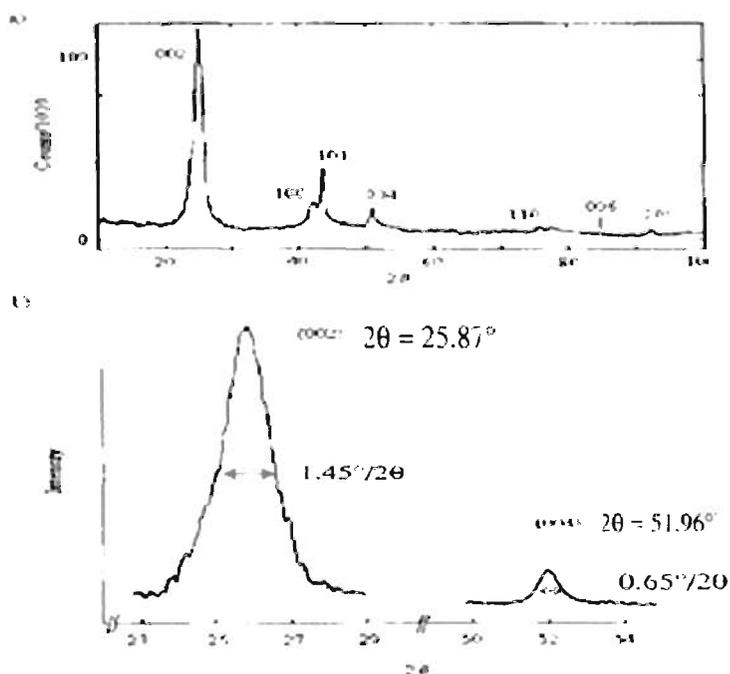


Figura 1.1 Difractogramas para nanotubos de carbono de múltiples capas; a) conjunto de datos; b) picos de Bragg del plano (002) y (004) ^[2].

Llegando a la conclusión de que el valor de ensanchamiento medio que va de $1-2^\circ/2\theta$ que es mucho más grande que el ensanchamiento instrumental, por lo que es la clave para distinguir entre muestras de nanotubos formadas por cilindros o por espirales.

En estos artículos anteriores el análisis estructural de los nanotubos de carbono son de forma muy general. El estudio general a muestras de nanotubos de carbono crecidas por lotes, no ha sido investigado de una forma más uniforme, y sobre todo con la técnica de difracción de rayos X de alta resolución, la cual proporciona una mejor aceptación de resultados.

1.3 Organización de la tesis

La organización de los temas en este trabajo se encuentra repartida en capítulos, en los capítulos 2 y 3 se tiene el marco teórico en el cual se encuentra una descripción general de las estructuras de los nanotubos de carbono y de los rayos X.

En el capítulo 4 se describe a los nanotubos de carbono y el equipo de difracción de rayos X empleados para la realización del tema de tesis; así mismo se incluye una descripción breve de la microscopía de barrido electrónico y espectroscopia Raman, técnicas empleadas como corroboración y correlación de resultados.

Posteriormente en el capítulo 5 se presenta los resultados obtenidos para las muestras de nanotubos y su correspondiente análisis. Finalmente en el capítulo 6 contiene las conclusiones generales del trabajo de tesis.

Capítulo 2

NANOTUBOS DE CARBONO

2.1 Introducción

En el siglo pasado, para precisar años posteriores al año de 1980 existió un gran desarrollo en tecnología y ciencia para algunos de los elementos de la tabla periódica (Fe, Cu, Ga, In, C, entre otros). El carbono a pesar de ser uno de los elementos que existe en grandes proporciones, solo se conocían dos formas únicas de carbono elemental: el grafito y el diamante.

Pero en el año de 1985 los químicos Harold Kroto et al., demostraron la existencia de una nueva forma elemental del carbono, denominada fullereno. Los fullerenos son moléculas huecas de carbono, que poseen anillos pentagonales y hexagonales. En 1991, Sumio Iijima et al. descubrieron a otra familia más perteneciente a la familia del carbono, que son los nanotubos de carbono, los cuales tienen estructura cilíndrica y en sus extremos generalmente están cerrados por semi-fullerenos.^[1]

Los nanotubos de carbono son considerados como una gran promesa para el futuro, debido a sus buenas propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y las muchas aplicaciones que de esto pueda surgir.

2.2 Formas alotrópicas del carbono

Los átomos de carbono pueden unirse entre sí de diferentes maneras y formar sustancias con propiedades muy distintas. Los alótropos de carbono que se conocen en la actualidad son:

- a) Tridimensionales – diamante, grafito
- b) Bidimensionales – grafeno
- c) Monodimensionales – nanotubos
- d) Cero dimensionales – fullerenos

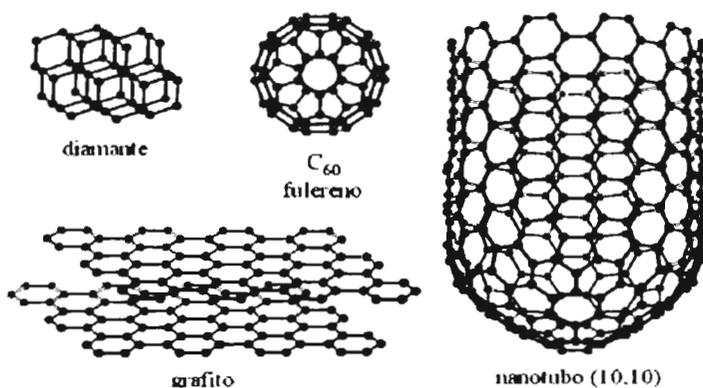


Figura 2.1 Formas alotrópicas del carbono

En el diamante, los átomos constituyen una red tridimensional que se extiende a lo largo de todo un cristal. El diamante es el elemento más duro que existe en la naturaleza.

El grafito está formado por capas de carbono compuestas por anillos hexagonales de átomos. Las capas se pueden deslizar una sobre otra, por lo que el grafito puede incluso utilizarse como lubricante.

En los fullerenos, los átomos se unen para formar superficies esféricas o cilíndricas; el fullereno C₆₀ está compuesto por 60 átomos de carbono que forman una 'pelota' constituida por 20 hexágonos y 12 pentágonos.

Los nanotubos de carbono (CNTs) están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas [16, 17].

2.3 Síntesis de nanotubos de carbono

Existen diferentes maneras de crecer nanotubos de carbono; las técnicas más empleadas en los laboratorios son por descarga eléctrica de arco, ablación láser y deposición de química en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition).

La descarga eléctrica de arco se basa en dos electrodos de carbono en una cámara que se llena con un gas inerte (argón, helio) debajo de 300 torr. Con la presencia de un catalizador (hierro, cobalto, níquel) se forman nanotubos en el plasma de la descarga eléctrica entre los dos electrodos (emplea una altas corrientes del orden de 80 A). Los resultados de esta técnica son muy variados, el mecanismo de formación no se entiende muy bien. Con esta técnica se crearon los primeros nanotubos de carbono en 1991 por Iijima ^[1] y el primer método de fabricación de cantidades macroscópicas de por nanotubos en 1992 por T. Ebbeser y P. M. Ajayan.

Otra técnica desarrollada por Richard Smalley es el método de ablación láser que consiste en evaporizar un blanco de grafito por medio de la incidencia de una haz láser de 100-1600 W y una longitud de onda de 10.6 μm ; el cual se encuentra dentro de un horno a una temperatura de 1000-1200 Kelvin y una atmósfera de gas inerte. Si se le añade un catalizador (níquel, cobalto) se obtendrán una proporción mayor de nanotubos de solo una pared, mientras que sin catalizador se obtienen mayor proporción de nanotubos de paredes múltiples MWCNT.

El método de deposición química en fase de vapor (CVD), consiste en colocar un substrato que actúa como catalizador (ya sea de níquel, cobalto o hierro) en un horno de atmósfera inerte de helio (o hidrógeno, nitrógeno, amoníaco) a baja presión, se calienta a una temperatura aproximada de 800-1500 grados kelvin y se le añade lentamente gas metano (o etileno, acetileno o benceno), liberándose átomos de carbón. Debido a las altas temperaturas, el metal catalizador se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como

centros de crecimientos que formaran base de los nanotubos; por lo tanto el tamaño de partícula define el diámetro del nanotubos creado. [16,17, 18]

2.4 Estructura de los nanotubos de carbono

Actualmente se conoce que el arreglo de los átomos de carbono en la estructura de un nanotubo es semejante al acomodamiento hexagonal que presentan los átomos en el grafito (o más bien en una capa de grafito también conocida como grafeno); para tener una forma visual de la estructura de un nanotubo, se considera a una capa de grafeno enrollada sobre si misma, tal y como se muestra en la figura 2.2. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina de grafeno original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna.

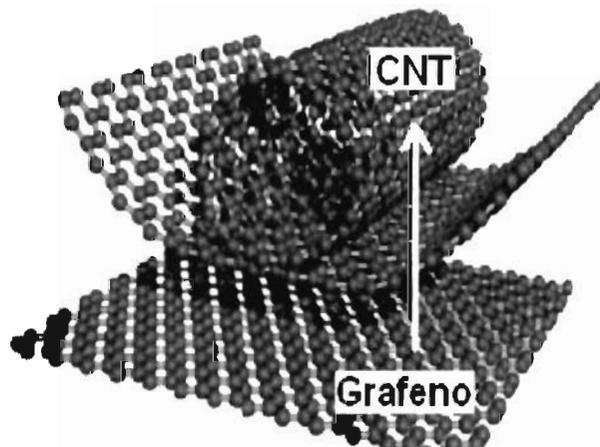


Figura 2.2 Ilustrativamente, formación de un nanotubo de carbono de una capa.

Al igual que en el grafeno, cada átomo que define al nanotubo de carbono está enlazado con 3 átomos vecinos, dos enlaces simples y un enlace doble. La distancia entre los átomos de carbono es aproximadamente de 1.425 Å; aunque esta cantidad puede variar un poco dependiendo de la curvatura que presente la estructura.

Para describir las características fundamentales de la estructura de los nanotubos de carbono, se parte de los vectores base de la red de Bravais para el grafeno (estructura hexagonal) como se muestra en la figura 2.3.

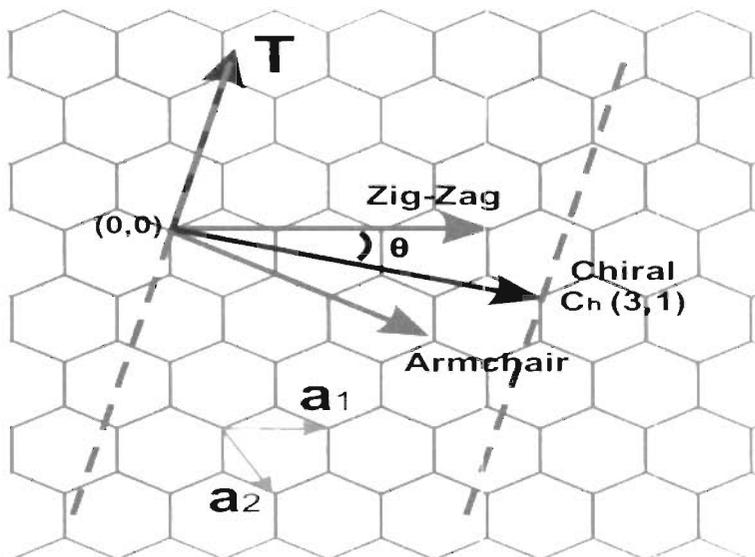


Figura 2.3 Red de hexágonos de un nanotubo de carbono.

La posición relativa de dos sitios en la red de grafeno está definida por el vector chiral C_h , este vector está representado con dos números enteros (n,m) también conocidos como los índices de Hamada y vectores unitarios a_1 y a_2 de la red hexagonal; el vector quiral se escribe como:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (2.1)$$

Las configuraciones más comunes de los índices (n,m) para los nanotubos son:

- (n,n) armchair .
- $(n,0)$ zigzag .
- Otras configuraciones diferentes a las anteriores $n \neq m$ y $m \neq 0$.

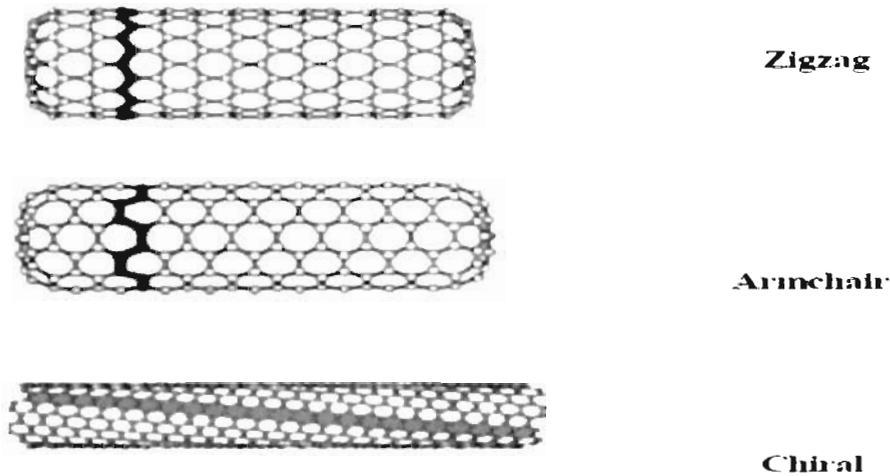


Figura 2.4 Diagrama ilustrativo de diferentes nanotubos de carbono que se pueden formar.

Todo nanotubo de carbono está caracterizado por su diámetro d_i y su ángulo quiral θ ($0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$). El ángulo quiral θ es el ángulo entre el vector quiral \mathbf{C}_h y el vector unitario \mathbf{a}_1 . Los enteros (n, m) determinan los valores del diámetro del nanotubo y el ángulo quiral formulas 2.2 y 2.3 respectivamente.

$$d_i = \frac{a}{2\pi} \times \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.2)$$

$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2 \times \sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.3)$$

La lámina de grafeno es enrollada en dirección del vector quiral \mathbf{C}_h y se obtiene un nanotubo del tipo (n, m) .

El vector translacional \mathbf{T} , es el vector unitario del nanotubo en una dimensión, está orientado en la dirección del eje del nanotubo; es decir perpendicular al vector quiral.

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2, \quad t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (2.4)$$

Donde d_R es el máximo común divisor del valor resultante de la operación $(2n + m, 2m + n)$.

El rectángulo que está formado por el vector transnacional \mathbf{T} y el vector quiral \mathbf{C}_n , definen la celda unitaria de un nanotubo que puede ser trasladado solamente en una dirección. ^[16,17, 18]

2.5 Vectores de la red recíproca

Los vectores de la red recíproca nos permiten determinar la forma de la red recíproca, la cual es fundamental en la mayoría de los estudios analíticos de estructuras periódicas.

Los vectores de la red directa del grafeno son

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j} \quad \text{y} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\mathbf{i} - \frac{a}{2}\mathbf{j} \quad (2.5)$$

Los vectores de la red recíproca se obtienen empleando las formulas siguientes:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.6)$$

Reemplazando las expresiones de \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y $\mathbf{a}_3 = \mathbf{k}$ en las ecuaciones 2.6 se obtienen las ecuaciones 2.7, en donde la red recíproca generada es hexagonal. ^[16,17]

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2}\mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{j} \right) \quad \text{y} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2}\mathbf{i} - \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{j} \right) \quad (2.7)$$

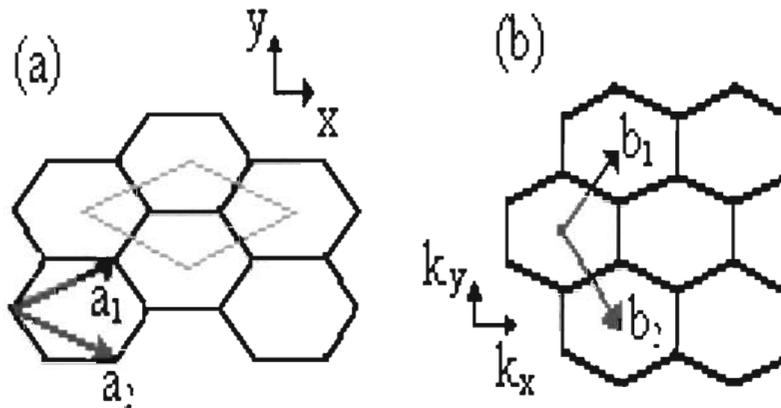


Figura 2.5 Diagrama de la red directa y la celda unitaria de la red 2D del grafito (a), red recíproca y vectores de la red (b).

2.6 Clasificación de los nanotubos de carbono

Una de las clasificaciones muy general de los nanotubos, es referente al número de capas que tiene, a base de esto solo existen dos formas principales las cuales son: nanotubos de una sola capa (SWCNT por sus siglas en inglés, Single-Walled Carbon Nano Tube) y nanotubos de varias capas (MWCNT por sus siglas en inglés, Multi-Walled Carbon Nano Tube).

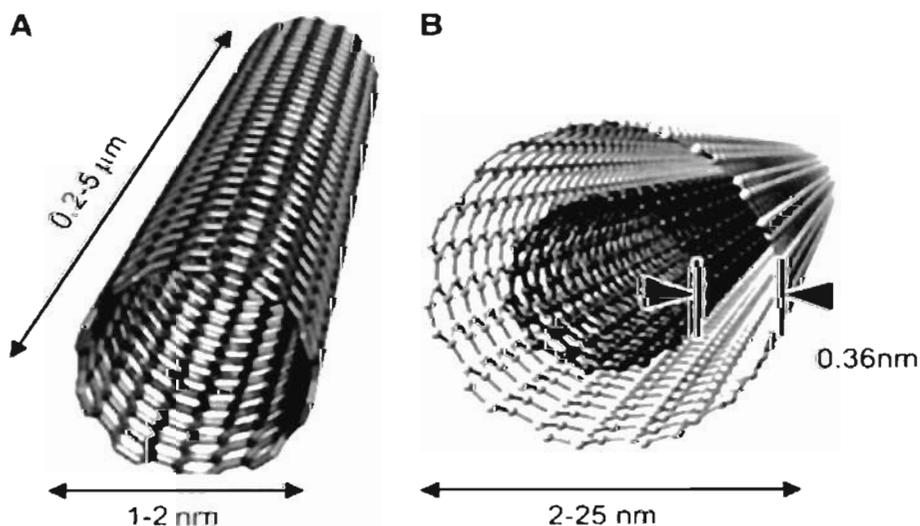


Figura 2.6 Nanotubos de carbono de una sola capa SWCNT (A) y de varias capas MWCNT (B).

Los SWCNT son frecuentemente unidos por un arreglo triangular, donde estos se unen entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals, a lo mismo que las capas de grafito. En sus extremos generalmente poseen semi-estructuras de fullerenos.

Los nanotubos suelen tener diámetros típicos entre 0.4 y 2.5 nm. Por debajo de los 0.4 nm la tensión causada por la curvatura es muy fuerte y puede romper los enlaces y por encima de los 2.5 nm es energéticamente no es favorable la formación de un nanotubo más bien una cinta doble. La longitud de los nanotubos puede ser hasta varias micras (incluso centímetros si se trata de varios tubos paralelos). Por la relación longitud / diámetro de 1:1.000 - 1:1.000.000, son clasificados como estructuras monodimensionales.

Los SWCNT son una variedad de nanotubos más importantes ya que tienen determinadas propiedades eléctricas que no comparten con el resto de tipos de nanotubo. Estas propiedades eléctricas de conducción han permitido la posibilidad de la creación de interesantes aplicaciones de electrónica molecular, como la creación de transistores y puertas lógicas a nivel intramolecular.

Los MWCNT consisten en varias capas concéntricas de nanotubos de carbono. Un AB o ABC arreglos entre las capas no es posible para este tipo de nanotubos, debido a su radio de curvatura. En este sentido los MWCNT tienen un arreglo turbostratic (es decir que las sucesivas capas están rotadas paralelamente unas con respecto a otras en forma aleatoria). Para este tipo de nanotubos la distancia entre capa y capa obtenida a partir de cálculos teóricos de 3.39 Å, ligeramente mayor que en el grafito. Sin embargo de cálculos basados en imágenes por microscopía de transmisión de electrones TEM, las capas de nanotubos de carbono tienen una separación aproximada de 3.4 Å para MWCNT el cual es muy cercano al valor para grafito turbostratic (3.44 Å).^[16] Por el momento solo se tiene un rango de valores para la distancia entre las capas 3.4 - 3.62 Å en la estructura de los nanotubos, es incierto tener un valor preciso de la distancia debido a la variedad de nanotubos existentes.

2.7 Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono

Los estudios teóricos y experimentales en diferentes campos, como la mecánica, óptica y electrónica se han enfocado fundamentalmente a las propiedades físicas y a las potenciales aplicaciones de los nanotubos. En todos los campos han tenido substanciales progresos en los últimos años.

Propiedades	Características	
Geométricas	Capas	una/múltiples
	Diámetro	~ 0.4 nm a >3 nm (SWCNT) ~ 1.4 nm a >100 nm (MWCNT)
	Longitud	~ 10^{-6} m = μ m a cm
Mecánicas	Modulo de Young	~ 1×10^{12} Pa = 1 TPa (hierro 0.2 TPa)
	Densidad	1.33 - 1.4 g/cm ³
	Fuerza Tensil	45×10^{12} Pa = 45GPa (Hierro 2GPa)
Electrónicas	Conductividad	Metálica / semiconductor
	Corriente de portadores	~ 1TA/cm ³ (Cu 1GA/cm ³)
	Movilidad	10 000- 50 000 cm ² /(V.s)
Térmicas	Conductividad térmica	6 600 W/m.k
Magnéticas	Momento magnético	Depende del diámetro del nanotubo
		0.7 meV/T (d= 2.6nm) 1.5 meV/T (d= 5nm)

Tabla 2.1 Propiedades generales de los nanotubos de carbono

Las propiedades mecánicas, eléctricas y químicas de los nanotubos, se ven afectadas por sus dimensiones, las condiciones bajo las que son sintetizados, si son de una capa SWCNT, de varias capas MWCNT o si están impurificados con algún material, entre otras características [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. En la tabla 2.1 se muestran las propiedades generales que presentan los nanotubos de carbono.

Por las amplias propiedades que presentan los nanotubos de carbono se ha avanzado en el desarrollo de las aplicaciones tecnológicas futuras que pudiesen tener; hasta la fecha algunas aplicaciones de esta estructura es en el campo de:

- a) electrónica: como transistores, semiconductores, interruptores, memorias lo cual ayudaría a hacer más pequeños los dispositivos electrónicos y de larga vida debido a sus propiedades mecánicas.
- b) industria de materiales: como medio de endurecimiento en materiales compuestos,
- c) medicina: liberación de fármacos, prótesis, en el área de biomédica como material
- d) otros: almacenamiento de hidrógeno e iones, catalizador

2.8 Defectos en nanotubos de carbono

En la vida real se acostumbra a tratar a todo aquel fenómeno físico, químico u otros en forma ideal por simplicidad. Los nanotubos de carbono no están libres de defectos en su estructura, por lo que en algunas ocasiones se tienen defectos deseables o indeseables conforme a la conveniencia.

Las deformaciones, tales como curvas y ensambladuras del nanotubo, son introducidas substituyendo un hexágono por un heptágono o un pentágono. Las deformaciones pueden ser internas o hacia externas y entre otros; las propiedades generales de los nanotubos son cambiadas seriamente por estas deformaciones.

Otra clase de defectos es causada por las impurezas que se introducen durante o después del proceso de crecimiento de los nanotubos, introduciendo fuerzas de compresión o tensión y provocando deformaciones de la estructura tubular de los nanotubos; los compuestos o elementos que se pueden incorporar en la estructura de los nanotubos pueden ser partículas provenientes del catalizador, nanoestructuras, carbón amorfo.^[41,42]

También durante el proceso crecimiento de los nanotubos de carbono se forman defectos tales como dislocaciones de plano, ausencia de átomos de carbono en la red del nanotubos, entre otros tipos de defectos. En el trabajo de S. Amelincks et al.^[13] presentan con detalle y de forma ilustrativa lo anteriormente dicho.

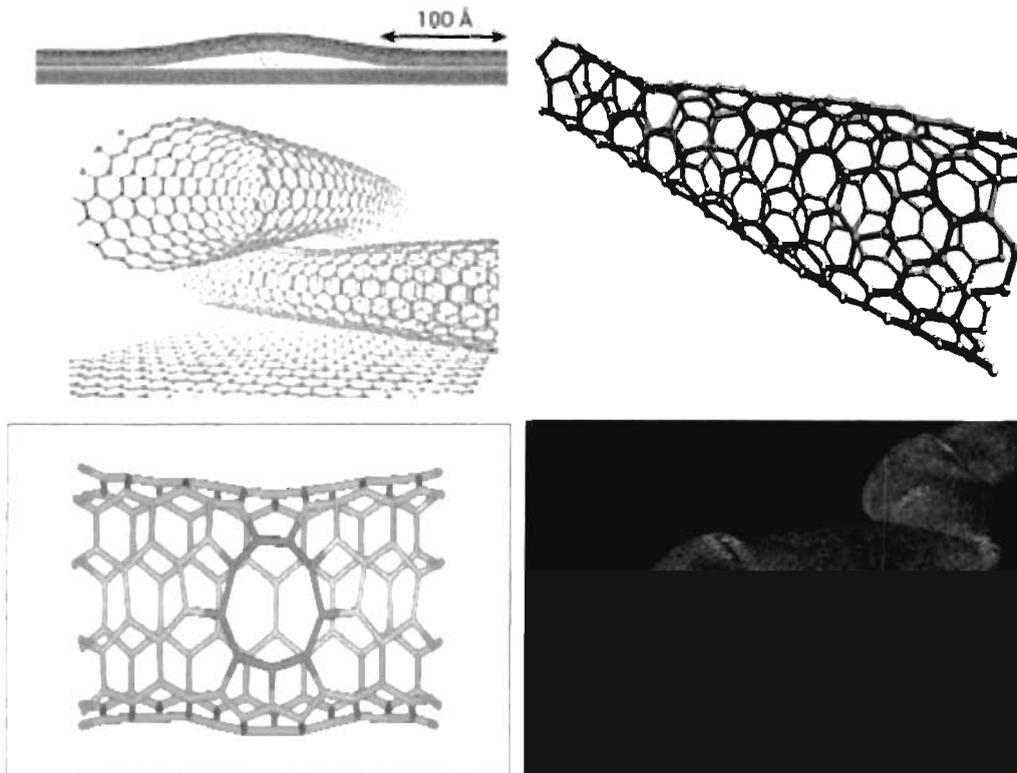


Figura 2.7 Ilustración de defectos en nanotubos de carbono de una sola capa

La introducción de defectos controlados dan lugar a nuevas estructuras tales como T-ramas de las Y-ramas o ensambladuras de SWNT. Estos defectos se pueden introducir de una manera controlada para tener como resultado interesantes características que sus formas originales^[13].

Capítulo 3

DIFRACCION DE RAYOS-X

3.1 Introducción

Los rayos X, son radiación electromagnética cuya longitud de onda esta alrededor de los 0.02 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) semejante a la separación que existe entre los átomos dentro de un material y al igual que la luz ordinaria, se manifiesta en forma de energía radiante, siendo emitidos por los átomos debido a profundas perturbaciones en sus estructuras electrónicas.

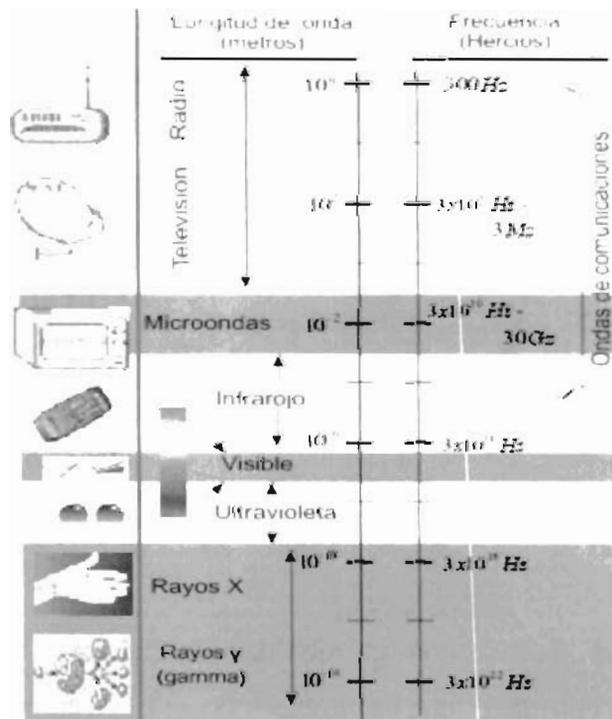


Figura 3.1 Espectro electromagnético.

La aplicación de los rayos X en la materia consiste en la incidencia de un haz de rayos X monocromático en un cierto material, que en el proceso de la salida del haz de rayos X del material sufre un cambio de dirección sin cambiar su momento. Al proceso anterior es conocido como la técnica de difracción de rayos X, en la cual se obtiene información detallada de la estructura interna.

Hoy en día la técnica de difracción de rayos X ha permitido identificar la mayor parte de sustancias cristalinas, así también determinar su estructura atómica, tamaño de partículas, composición química y entre otras características.

2.2 Proceso de generación de los rayos X

Los equipos que se utilizan en los laboratorios de cristalografía para producir los rayos X son relativamente sencillos. Los más comunes disponen de un *generador* de alta tensión (unos 50 kV), que se suministra al llamado “*tubo de rayos X*”; y es en este tubo donde se generan los rayos X.

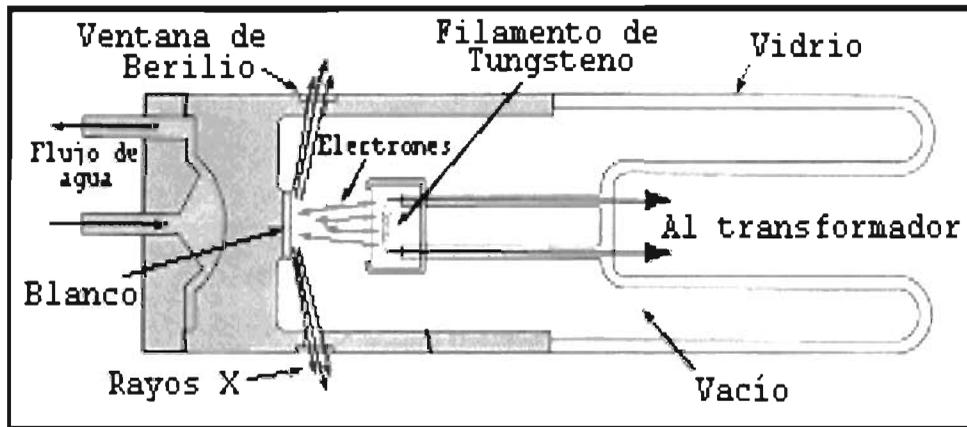


Figura 3.2 Esquema del tubo para la generación de rayos X.

El tubo de rayos X consiste en un tubo de vidrio al vacío el cual contiene en su interior dos electrodos conocidos como cátodo y ánodo. El cátodo es un filamento incandescente de tungsteno (átomo pesado) que emite los electrones; y el ánodo es generalmente un bloque de cobre en el cual esta inmerso el blanco. La producción de rayos

X comienza en la aplicación de una diferencia de voltaje entre los electrodos, la cual esta entre 10 y 60 kV, esto provoca que los electrones que provienen del cátodo sean acelerados rápidamente hacia el ánodo (blanco). En el punto de impacto los rayos-x son producidos y estos radian en todas direcciones (ver Fig. 2.6). Solo menos del 1% de la energía cinética electrónica total es transformada en rayos-x y la parte restante es convertida en calor, por lo que es necesario el empleo de un sistema de enfriamiento por agua.

Cuando el blanco es bombardeado con electrones acelerados del filamento del cátodo, dos tipos de espectros son producidos. El primero es el espectro continuo que consiste de un amplio rango de longitudes de onda de rayos X que depende del blanco usado y del voltaje aplicado al tubo de rayos; causado por la rápida desaceleración de los electrones que golpean al blanco. Al aumentar el voltaje por encima de un cierto valor crítico (propio del material usado como ánodo) aparece el espectro característico, el cual es una superposición del espectro continuo con líneas características de muy alta intensidad, ello es el resultado de específicas transiciones electrónicas que toman lugar dentro de átomos individuales del ánodo.

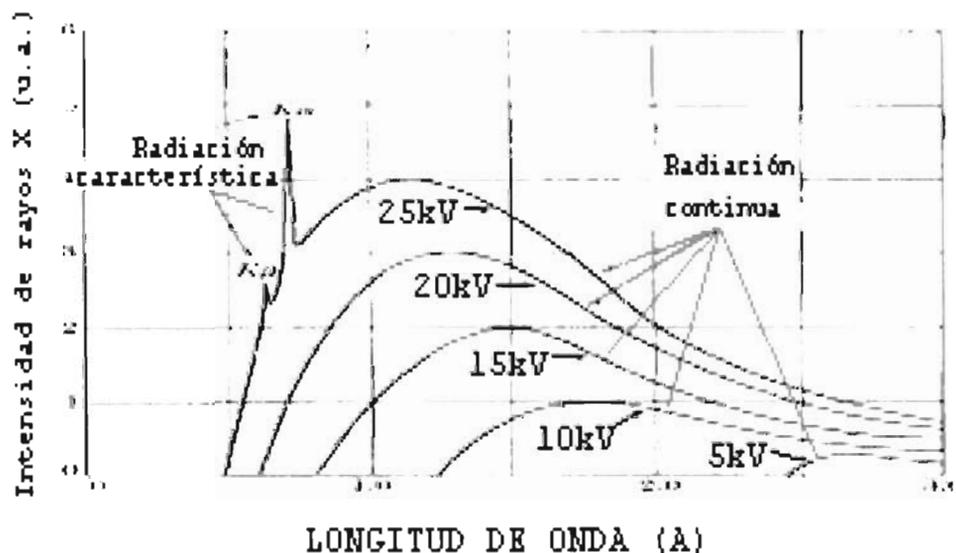


Figura 3.3 Espectro de radiación de frenado mostrando picos de radiación característica K_{α} y K_{β} de un ánodo de molibdeno.

Las radiaciones características más importantes en Cristalografía de rayos X son las llamadas líneas K , originada cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual o mayor que la energía del nivel K , puede producirse la expulsión de un electrón de dicha capa K , las transiciones de niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie K (se denominan K_{α} , K_{β} , ...). Las líneas de emisión frecuentemente usada en la difracción de rayos X son las línea K_{α} , por ser de mayor energía de ligadura y menor longitud de onda. ^[19,20,35]

3.3 Interacción de los rayos X con la materia.

3.3.1 Estructura cristalina y espacio recíproco

Un cristal es un arreglo periódico tridimensional de átomos o grupos de átomos. Dicho cristal es capaz de ser reproducido mediante la superposición de celdas denominadas bases, las cuales son constituidas por átomos. A la abstracción matemática de un cristal, esto es, al arreglo de puntos en el espacio se le denomina la red cristalina, la cual representa las posiciones de los átomos a temperatura $T = 0 K$, es decir, la red representa las posiciones de los átomos en su estado de reposo. Para construir la red cristalina es posible elegir celdas (construidas por puntos), las cuales por superposición (ó translación) sucesiva reproducen la red cristalina.

Los vectores de posición con los que se puede reproducir cualquier punto de red son de la forma como se muestra en la ecuación 3.1, donde \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son vectores de translación con los cuales se puede generar la red cristalina en el espacio real y cuyas magnitudes representan los parámetros de la red cristalina asociada y n_1 , n_2 y n_3 son números enteros.

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (3.1)$$

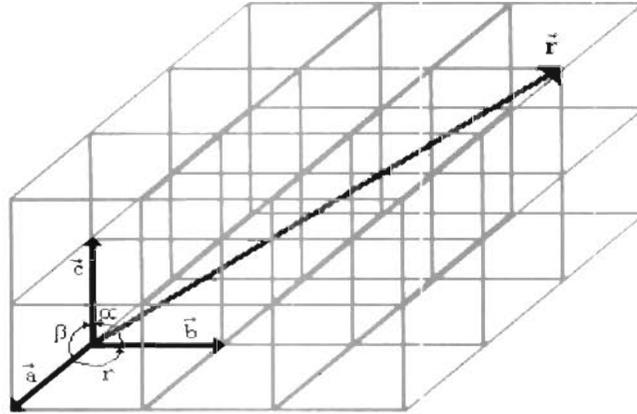


Figura 3.4 Esquema del vector de posición y los vectores de traslación en una celda.

Asociada a la red cristalina determinada por los vectores de posición, se puede concebir otra red denominada red recíproca definida en la ecuación 3.2

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (3.2)$$

donde h , k y l son números enteros denominados índices de Miller y \mathbf{A} , \mathbf{B} y \mathbf{C} son los vectores base definidos como:

$$\mathbf{A} = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad \mathbf{B} = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad \mathbf{C} = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (3.3)$$

Una propiedad importante de los vectores del espacio real y del espacio recíproco, es el cumplimiento con las condiciones de reciprocidad, es decir que entre

$$\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{N}_i = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.4)$$

en donde δ_{ij} es la delta de Kronecker, así como $\mathbf{m}_i = \mathbf{a}, \mathbf{b}$ y \mathbf{c} , $\mathbf{N}_i = \mathbf{A}, \mathbf{B}$ y \mathbf{C} .

En un cristal es posible determinar matemáticamente los diferentes planos donde descansan átomos del cristal. En particular nos interesan planos de átomos donde los rayos

X pueden ser difractados. Sea \mathbf{G} un vector normal a cierto plano; entonces, dicho plano es generado por el conjunto de vectores \mathbf{r} que descansan sobre este plano y que son perpendiculares al vector \mathbf{G} .

De las ecuaciones 3.1 y 3.2 se tiene la relación siguiente:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{G} = cte = 2pN \quad (3.5)$$

que representa la ecuación de un plano y donde N es un número entero.

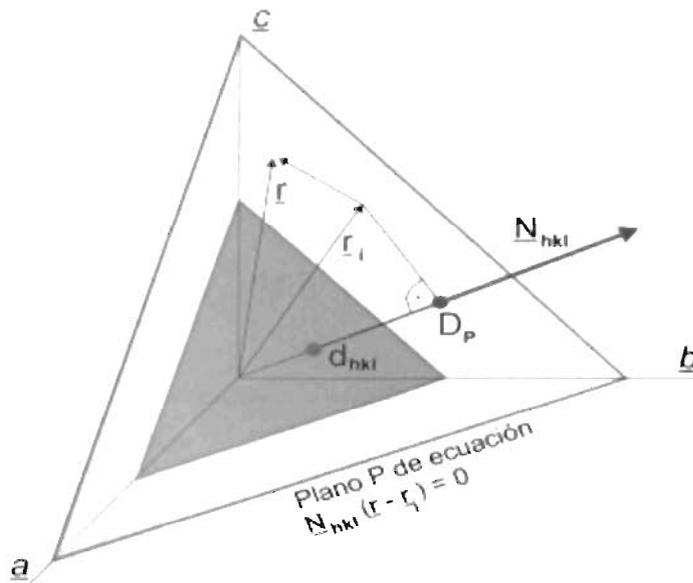


Figura 3.5 Descripción de red.

Empleando una construcción geométrica de la red cristalina, es posible demostrar que la distancia $d_{(hkl)}$ entre planos paralelos (hkl) con vector unitario normal $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|}$ esta dada como:

$$d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \mathbf{d}_{(hkl)} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad (3.6)$$

Utilizando la expresión para el vector como la ecuación 3.2 en términos de los vectores de la red real \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} .

Para encontrar los valores de distancia interplanar entre los planos (hkl) de algunos sistemas cristalinos comunes se emplean formulas ya tabuladas ^[19,20].

$$\text{Cúbica} \quad \frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.7)$$

$$\text{Hexagonal} \quad \frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.8)$$

$$\text{Ortorrómbica} \quad \frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.9)$$

3.3.2 Ley de Bragg

La interacción de los rayos X con los átomos de un cristal también produce difracción, debido a que la estructura del cristal consiste en un arreglo ordenado de átomos. En este caso nos interesan los haces dispersados elásticamente, debido a que esto nos asegura que la radiación electromagnética conserva su frecuencia ν y su longitud de onda λ durante la difracción y que el haz de luz solo cambio de dirección de tal forma que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción cuando estos son medidos a partir de el plano cristalino

Supóngase que se tiene un haz de rayos X monocromático que entra a un cristal con un ángulo θ respecto al plano de átomos como se muestra en la figura 3.6, donde el espaciamiento entre los planos de átomos es d . Unos de los rayos X se refleja en la superficie al mismo ángulo de entrada. Similarmente, un segundo rayo se refleja en un plano inferior al mismo ángulo θ , y este viaja al doble de distancia $2a$ que el primer rayo. Si la distancia $2a$ es igual a un numero entero de longitud de onda $n\lambda$, entonces el rayo 1 y 2 deberían estar en fase ϕ a la salida del cristal y ocurriría una interferencia constructiva o pico de difracción.

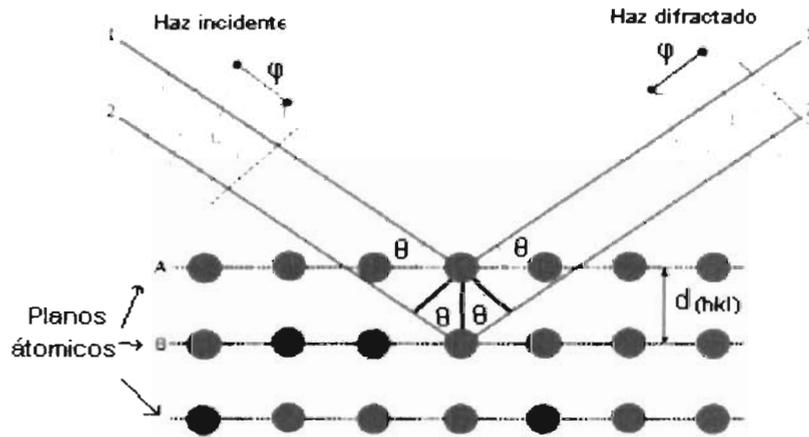


Figura 3.6 Ley de Bragg.

La condición para que exista una interferencia constructiva es:

$$n \lambda = 2a \quad (3.10)$$

Por trigonometría, la distancia $2a$ se puede representar en función del espaciamiento atómico d

$$a = d \sin \theta \quad (3.11)$$

Así que la ecuación 3.10 es:

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (3.12)$$

La ecuación anterior es conocida como la Ley de Bragg para la difracción de rayos X, la cual dice que si un haz de rayos X con una conocida longitud de onda λ entra a un cristal con ángulo θ , es posible conocer el espaciamiento atómico entre los planos de dicho cristal.

[19.20 ,35]

3.4 Métodos experimentales de difracción de rayos X

Algunos métodos experimentales más comunes en la técnica de difracción de rayos X se presentan en la tabla 3.1 ^[19]:

Método	Radiación	Muestra	Detector	Información obtenida
Laue	Policromática	Monocristal	Película fotográfica	Simetría cristalina
Difractómetro de monocristal	Monocromática	Monocristal	Contador electrónico	Simetría cristalina Parámetros cristalinos Intensidades difractadas (estructuras cristalinas) Identificación
Método de polvo cristalino (Debye-Scherrer)	Monocromática	Polvo cristalino	Película fotográfica	Parámetros cristalinos Identificación
Difractómetro de rayos X	Monocromática	Polvo cristalino Monocristal Policristales	Contador electrónico	Parámetros cristalinos Intensidades difractadas (análisis cuantitativo de fases cristalinas) Identificación

Tabla 3.1 Métodos experimentales de difracción de rayos X.

La técnica del difractómetro de rayos X es la más conveniente por las características tan favorables que presenta y por la información extensa que da.

3.5 Ventajas de la difracción de rayos X

Hoy en día existen diversas técnicas que se enfocan en el estudio de la estructura cristalina de la materia, tales técnicas son la difracción de rayos X, difracción de electrones ED, difracción de neutrones ND, microscopías electrónicas de transmisión TEM y barrido SEM, espectroscopía Raman. La mayoría de estas técnicas no son muy convenientes, debido a que algunos presentan en algunos casos altos costos de manejo, dañan a la muestra analizada, y no definen muy bien la estructura del material.

La técnica de difracción de rayos X tiene las siguientes ventajas con respecto a otras técnicas: es una técnica en la que los resultados obtenidos son confiables, no es destructiva y costo de empleo es moderable. En la tabla 3.2 se presentan la comparación de la difracción de rayos X con las técnicas de difracción de electrones y neutrones [35].

Características	Electrones	Neutrones	Rayos X
Absorción	alto	muy bajo	Bajo
Penetración en la muestra	$< 1 \mu m$	$\sim cm$	$\sim mm$
Ensanchamiento medio (FWHM)	grados	arc segundos	arc segundos
Sensibilidad a deformaciones	10^{-3}	10^{-7}	10^{-7}
Resolución espacial	$1 nm$	$30 \mu m$	$1 \mu m$
Daña a la muestra	si	no	no
Costo de empleo	alto	Muy alto	medio

Tabla 3.2 Características de las técnicas de difracción de rayos X, electrones y neutrones.

3.6 Difracción de rayos X de alta resolución HR-XRD

Con el advenimiento de nuevos y mejores equipos para la síntesis de materiales en especial en la rama de semiconductores, se han realizado también mejoras en la mayoría de los equipos de caracterización de materiales. Un ejemplo claro de este cambio es el caso del equipo de difracción de rayos-X.

El hecho que alentó a la modificación del difractómetro usual, fue la baja resolución que presentaba, siendo este defecto más notable en películas epitaxiales, en donde la diferencia del parámetro de red entre una capa y otra se encuentra en el rango de 10^{-4} y 10^{-5} , lo cual no es posible de discernir por un equipo de difracción de rayos X convencional. En general, los equipos de difracción de rayos X no son apropiados para observar variaciones tan pequeñas en los parámetros de red de un material y también en el ensanchamiento medio de la curva, debido a que el haz incidente es en general colimado únicamente a través de rejillas y en algunos casos tampoco es monocromático tal que el ensanchamiento en los picos difracción por la divergencia del haz impide tener resolución en un finísimo rango.

La difracción de rayos X, para cristales se encuentra determinada por la ley de Bragg (formula 3.12). Así las variaciones en la longitud de onda $\Delta\lambda$ y en el ángulo incidente $\Delta\theta$ para una determinada reflexión determinan la sensibilidad para resolver picos de difracción debido a pequeñas variaciones en los parámetros de red del cristal. La relación entre estas variaciones esta dada por la forma diferencial de la ley de Bragg:

$$2d\text{Sen}\theta = \lambda \rightarrow \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \frac{\Delta\theta}{\text{tang}\theta} \quad (3.13)$$

La difracción de Rayos X de Alta Resolución (HR-XRD) se basa en la definición de la dirección de los fotones de Rayos X y en la monocromaticidad de su energía.

Un difractor de rayos X de alta resolución requiere:

- a) Que la divergencia angular de los rayos X sea muy pequeña.
- b) Que el ensanchamiento debido a la dispersión espectral sea eliminado.

La divergencia angular ($\delta\theta$) del haz de rayos X es directamente proporcional a la suma de los valores del tamaño de la fuente h y el tamaño de la rejilla s , e inversamente proporcional a la distancia existente entre la fuente y la muestra a (formula 3.12), por lo que variando estas distancias es posible disminuir la divergencia angular .

$$\delta\theta = \frac{h+s}{a} \quad (3.14)$$

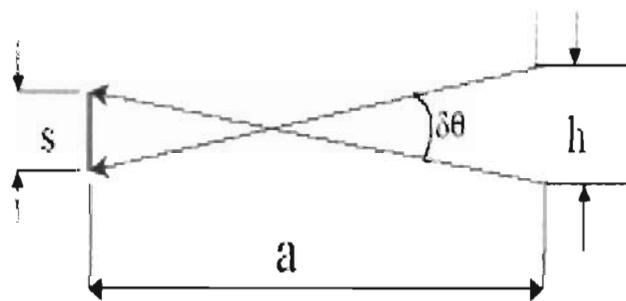


Figura 3.7 Esquema donde se muestra la obtención de la divergencia del haz

En otros equipos de difracción la disminución de la divergencia angular puede ser controlada con un monocromador. El monocromador empleado es generalmente un Bartels, el cual es descrito en el capítulo 4.

El problema del ensanchamiento espectral se resuelve por medio de combinaciones de elementos de difracción ^[21,34,35,36].

Algunos aspectos importantes que se mejoran con el equipo de difracción de rayos X de alta resolución son:

- a) La forma de línea de los picos de difracción es debida solamente al cristal o material analizado.
- b) El semiancho medio de las curvas (FWHM por sus siglas en ingles, *Full Width at Half Maximum*) el cual se calcula en la mitad del pico máximo de una curva de difracción solamente se debe a defectos en el cristal, ya que el ensanchamiento instrumental del equipo es muy pequeño.

En la tabla 3.3, se muestran los órdenes de magnitud característicos involucrados en difracción de rayos X.

Magnitud	Propiedad física	Resolución
10^{-7}	Perfección de cristales	$\Delta d/d \geq 10^{-7}$
10^{-6}	Coeficiente de expansión térmico	$\Delta T = 1^\circ\text{C}$
10^{-5}	Ensanchamiento natural de la difracción de rayos X	$\Delta\theta = 2''$
10^{-4}	Ancho natural de la línea del $\text{CuK}_{\alpha 1}$	$\Delta\lambda/\lambda = 3.0 \times 10^{-4}$
10^{-3}	Separación entre las líneas $\text{CuK}_{\alpha 1} - \text{CuK}_{\alpha 2}$	$\Delta\lambda/\lambda = 2.5 \times 10^{-4}$
10^{-2}	Colimación por rejillas	$\Delta\theta = 0.1^\circ$

Tabla 3.3 Sensibilidad en ordenes de magnitud para la difracción de rayos X

Capítulo 4

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y MATERIAL EMPLEADO

4.1 Difractómetro de rayos X de alta resolución (HR-XRD)

El equipo de difracción con el que se efectuaron la caracterización de los nanotubos de carbono es un difractor Philips MRD de alta resolución, el cual consta de cuatro partes esenciales, las cuales son:

- La unidad base o goniómetro
- La fuente de emisión de rayos X
- El monocromador tipo Bartels
- El detector de la radiación difractada

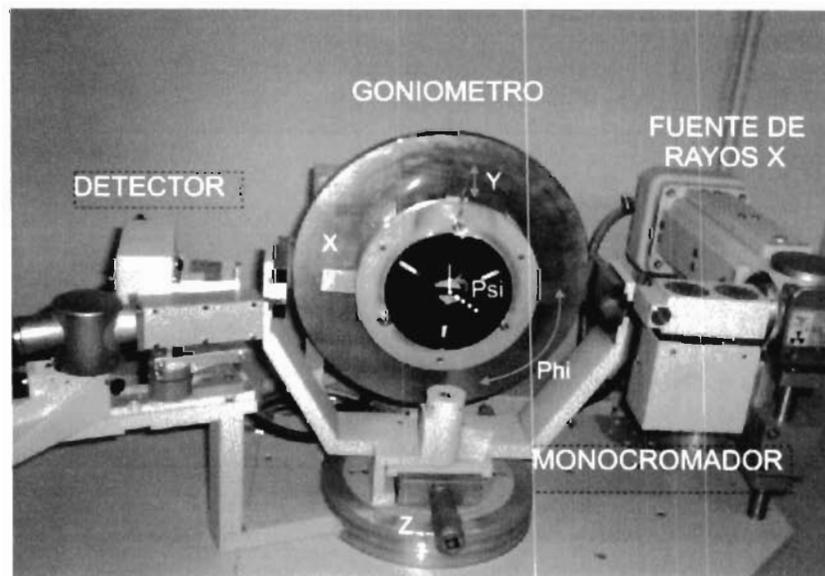


Figura 4.1 Arreglo experimental del difractor de alta resolución.

El goniómetro consiste de un plato base, en el cual se coloca la muestra a analizar, en este se encuentran montadas las unidades 2θ y ω , lo cual permite movimientos de rotación sobre el eje del difractor, también cuenta con otros movimientos, los cuales son:

- a) movimiento respecto a los ejes X y Y del goniómetro, la cual nos sirve para centrar la muestra.
- b) en la dirección Z, que permite hacer coincidir la muestra con el eje del difractor.
- c) la muestra y el goniómetro deben de estar paralelos uno del otro, esto garantiza la optimización del pico de difracción. La mayoría de las veces no se cumple esta condición, por lo que, es necesario efectuar movimiento sobre el eje horizontal del goniómetro, el cual es llamada Psi ψ .
- d) en Phi φ , este grado de libertad de los motores, nos permite rotar la muestra sobre su superficie normal con la finalidad de escoger una dirección en la superficie horizontal.

En la tabla 4.1 se muestra los valores permitidos para cada uno de los diferentes movimientos con los que cuenta el equipo de difracción.

Unidad de movimiento	Resolución	
	Paso mínimo	rango
ω	0.00025°	-180° a 180°
2θ	0.0005°	-150° a 150°
φ	0.1°	-180° a 180°
ψ	0.001°	-15° a 15°
X	1mm	-75mm a 75 mm
Y	1mm	-75mm a 75 mm

Tabla 4.1 Rango de movimiento de las diferentes unidades que posee el difractor Philips MRD.

La fuente de rayos X tiene una potencia de 2200 Watts y una corriente máxima de 55 mA. Esta consta de un tubo de rayos X LFF (Long Line Focus) con ánodo de cobre, el cual emite rayos X, tal y como se muestra en la fig 4.1 .

Al salir el haz de rayos X de la fuente que los genera son colimados hacia el monocromador tipo Bartels (ver figura 4.2), el cual consiste de cuatro monocristales de germanio con cortes en los planos (110) de alta calidad cristalina y pueden ser colocados en cuatro formas diferentes (la forma como sean orientados depende de las necesidades que se requieran), las cuales se presentan en la tabla 4.2 .

Modo	Plano de difracción	Divergencia aproximada (arcseg)	Intensidad relativa
4 cristales	(440)	5	0.08
4 cristales	(220)	12	1
2 cristales	(440)	600	0.3
2 cristales	(220)	250	3

Tabla 4.2 Características de los modos de difracción en un Monocromador Bartels

La función del monocromador en el difractómetro es reducir la dispersión espectral, es decir, que el haz de rayos X sea monocromático con muy poca divergencia. Este monocromador permite la alta resolución en el equipo de difracción de rayos X.

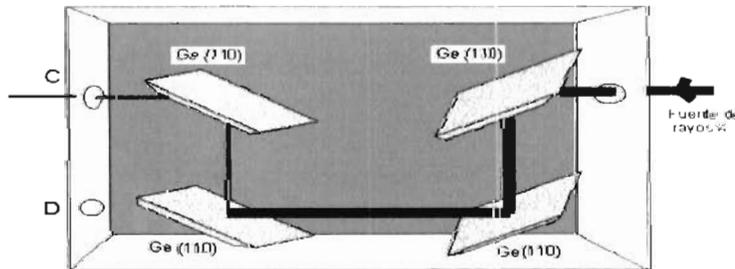


Figura 4.2 Esquema del monocromador Bartels

El detector empleado para el conteo de fotones es un detector de gas de argón (Ar) y se encuentra unido a la unidad 2 theta (2θ) en la base del goniómetro. Tiene un contador máximo de 500 000 cuentas. [21,34]

Para la caracterización de las muestras de nanotubos de carbono se aplicó a la fuente de rayos X un voltaje de 35kV y una corriente de 30mA. Se empleó la configuración de 4 cristales de Ge en la reflexión del plano (220) en el monocromador. La radiación resultante tiene una longitud de onda de 1.540597Å.

4.2 Muestras de Nanotubos de carbono

Las muestras utilizadas en este trabajo consisten en nanotubos de carbono de múltiples capas y de una sola capa. Las muestras de nanotubos de carbono de varias capas MWCNT, fueron sintetizadas en el laboratorio de Nanotecnología del Instituto Potosino de Investigación científica y tecnológica (IPYCyT) y los nanotubos de una sola capa SWCNT son crecimientos efectuados en la compañía NanoLab.

Todas las muestras han sido etiquetadas por MWCNT- n o SWCNT- n donde n es un número entero. Las características que presentan cada una de las muestras es descrita en las siguientes líneas.

SWCNT 0, de las especificaciones del vendedor se conoce que los nanotubos son de una sola capa no orientados, que han sido crecidos por medio de la técnica de arco eléctrico; ellos poseen diámetros de 1-1.5 nm y una longitud mayor de 10 μ m. Estos nanotubos se encuentran purificados en un porcentaje mayor del 90 % y sin dopaje.

Las muestras MWCNT1 y MWCNT4, consisten en nanotubos de carbono de múltiples capas crecidos mediante la técnica de deposición catalítica en fase de vapor (CVD) empleando como catalizador al ferroceno, los cuales se encuentran aglomerados y no

orientados; estos nanotubos no están purificados ni dopados; perteneciendo cada una a un diferente lote de nanotubos preparados.

MWCNT 3 son nanotubos de carbono de múltiples capas, los cuales se encuentran aglomerados y no orientados, no están purificados y se encuentran dopados con Nitrógeno.

Las muestras de nanotubos de varias capas fueron purificadas siguiendo el proceso empleado por Y. Li et al. ^[37], este consiste en mantener un flujo de ácido nítrico (HNO_3) concentrado entre los nanotubos de carbono durante 8 horas, posteriormente la mezcla resultante de ácido y nanotubos se diluye en agua destilada para después filtrar la parte líquida con un filtro Millipore de policarbonato, este paso se repite hasta que el valor de pH de la solución sea neutral.

La finalidad de la oxidación con ácido nítrico es remover los metales empleados durante el crecimiento de los nanotubos y el flujo de este es para separarlas de los nanotubos, así como también para arrastrar otro tipo de impurezas.

Para acelerar el proceso de secado de los nanotubos, después se agrega de forma continua a la solución neutral, alcohol etílico. Después de varias filtraciones queda una pequeña cantidad de alcohol con nanotubos. Finalmente, la mezcla es calentada a 75 grados centígrados para evaporar el alcohol.

Las muestras MWCNT 1, MWCNT3 y MWCNT 4 se mantuvieron durante 8 horas en el flujo de ácido nítrico. Las muestras MWCNT3 y MWCNT 4 además del tiempo de flujo de 8 horas, estuvieron 16 horas de reposo adicionales en este mismo ácido (tiempo efectivo de 24 horas dentro del ácido).

La tabla 4.3 resume los tiempos de purificación a los que fueron sometidas cada una de las muestras de nanotubos.

Muestras de nanotubos de carbono		
Nanotubos sin purificar	Nanotubos purificados con ácido nítrico	
	8 H	24 H
MWCNT1-SP	MWCNT1-P8H	
MWCNT3-SP	MWCNT3-P8H	MWCNT3-P24H
MWCNT4-SP	MWCNT4-P8H	MWCNT3-P24H

Tabla 4.3 Nombres para las muestras de nanotubos empleadas en el trabajo de tesis

En el caso de nanotubos de una pared SWCNT se le denominara como SWCNTO-P.

4.3 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de alta energía (del orden de 1 a 30 keV) incide sobre una muestra. Como consecuencia de esta interacción se producen en la superficie de la muestra diversos tipos de procesos, como electrones retrodispersados, secundarios, Auger, entre otros. Siendo los electrones retrodispersados y secundarios los que se utilizan comúnmente para la obtención de la imagen en el microscopio electrónico.

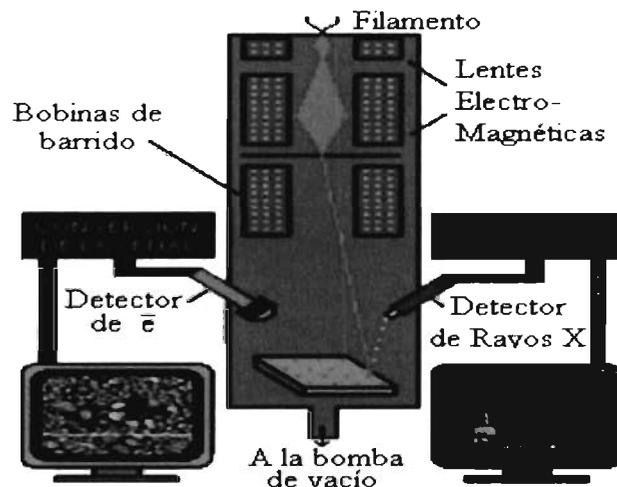


Figura 4.3 Esquema de un equipo de espectrometría de barrido electrónico SEM.

Las principales características del SEM son su alta resolución $\sim 100 \text{ \AA}$, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes de las muestras. La desventaja de esta técnica es que daña la región de la muestra a la que se le hace incidir el haz de electrones.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- a) Un cañón de electrones con un filamento que actúa como fuente de electrones.
- b) Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- c) Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra, punto por punto y línea por línea.
- d) Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- e). Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

En esta tesis se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) Phillips XL-30 SFEG instalado en el IPICYT.

4.4 Espectrometría Raman

El efecto Raman es un fenómeno inelástico de la dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones en materiales y moléculas.

El análisis mediante la espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática de frecuencia

ν_0 , una porción de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios en la frecuencia ν , que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz de incidencia. [22,15]

Un esquema representativo del equipo para el estudio de espectros Raman (figura 4.4) consiste en un láser que genera el haz de luz incidente sobre la muestra, que se enfoca por un objetivo convencional óptico en el área de interés. El mismo objetivo recolecta la luz reflejada y fotones dispersados Rayleigh y Raman. La radiación se descompone por un monocromador, se analiza con un foto-detector y se registra con un módulo de grabación

Las mediciones Raman obtenidas en este trabajo, fueron realizadas a temperatura ambiente, con una fuente de excitación del láser a 514.5 nm a una potencia de 2.5 mW sobre la muestra, la incidencia del láser es normal a la superficie de la muestra de nanotubos, en la geometría de retrodispersión $z(xy)z$.

Para el análisis se usó un espectrómetro triple, Jobin-Yvon T64000 y un detector un CCD (multichannel charge-coupled device detector), el cual es enfriado a una temperatura de 140 Kelvin usando nitrógeno líquido. En las figuras 4.4 se muestran los diagramas del espectrómetro Raman.

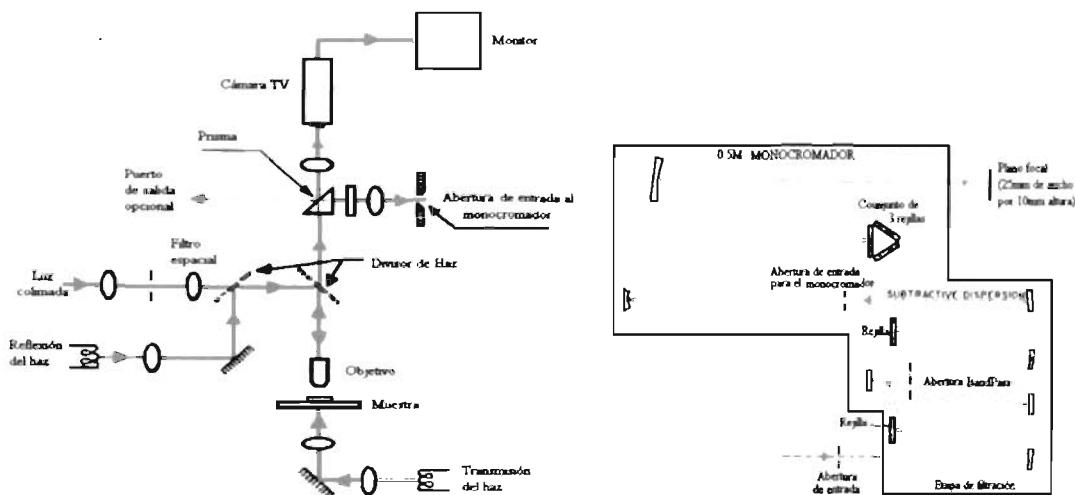


Figura 4.4 Diagrama del a) espectrómetro Raman y b) monocromador triple

Capítulo 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Introducción

En el presente capítulo se dan a conocer los resultados del análisis de los difractogramas obtenidos por medio de la técnica de difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD por sus siglas en inglés, *High Resolution X-Ray Diffraction*) para el plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono.

Los resultados obtenidos se correlacionan con la ayuda de las técnicas de espectroscopía Raman y microscopía de barrido electrónico SEM.

5.2 Procedimiento y análisis experimental

El proceso de obtención de las curvas de difracción o difractogramas para los nanotubos de carbono consiste en una serie de pasos ordenados, los cuales se enuncian en la continuación.

Basados en previos trabajos de difracción de rayos X en nanotubos de carbono ^[4,5,7] se caracterizó la difracción del plano (002) para todas las muestras de nanotubos; para el caso de otros planos de difracción como el plano (004), (100), (101), (110) y entre otros, no fue posible de encontrarlos con el equipo de difracción, debido a las bajas intensidades

que presentan, que para resolver con el difractómetro se necesitarían varios días de medición continua. Esto ocasionaría el deterioro de la fuente de rayos X.

La caracterización consistió en hacer incidir en diferentes zonas de la muestra de nanotubos (ver en la figura 5.1) el haz de rayos X monocromático con un diámetro del haz de aproximadamente 1 mm^2 . Esto con el objetivo de obtener valores representativos del estado estructural de las muestras.

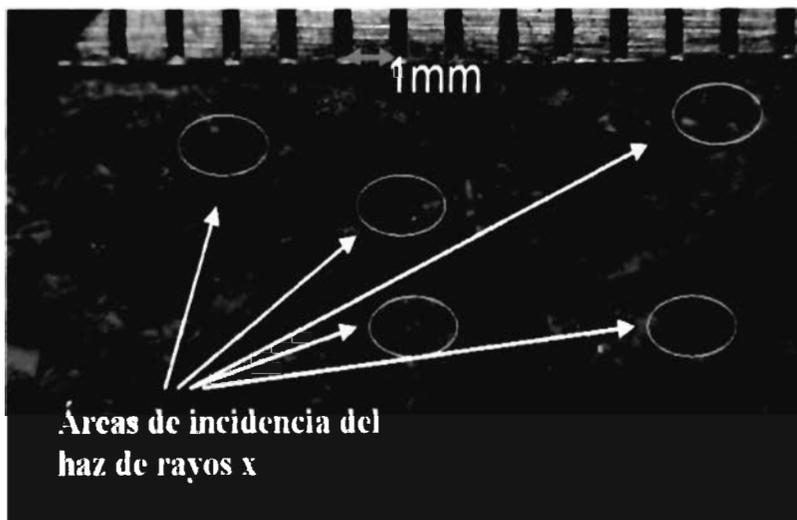


Figura 5.1 Imagen de nanotubos de carbono obtenidos con un microscopio óptico.

La preparación de las muestras de nanotubos para su caracterización, consiste en fijar los nanotubos de carbono (estos se encuentran en forma de “polvo”) a un sustrato monocristalino de GaAs (001) mediante una cinta adhesiva de doble cara (la cinta adhesiva no interfiere en la señal de difracción de los nanotubos para el plano (002) de difracción), el espesor aproximado de la capa de nanotubos puesta es de 0.5 a 1mm (para poder apreciar la intensidad del pico de difracción) con una área cubierta de nanotubos estimada de 1 cm^2 .

Debido a la existencia de errores en la posición angular de los picos de difracción, que son regularmente introducidos por el difractómetro, se calibran los difractogramas obtenidos, con respecto a la posición del pico de difracción del plano (002) del GaAs el cual tiene una posición angular de $2\theta_{(002)} = 31.627^\circ$ para un valor de constante de red a

$= 5.6535 \text{ \AA}$ (con una precisión hasta la cuarta cifra significativa). La cual no se encuentra muy próxima a la difracción del plano (002) de los nanotubos, por lo tanto no la apantalla.

La corrección de las posiciones angulares de los difractogramas correspondientes al pico de difracción (002) de los nanotubos de carbono, consiste en un desplazamiento horizontal de toda la curva experimental (línea de color negro) empleando como punto de partida la posición del pico de difracción del GaAs $2\theta_{1\text{GaAs}}$ (figura 5.2). El cual debe coincidir su posición angular con el valor teórico $2\theta_{0\text{GaAs}}$. Así que el desplazamiento está dado por $\Delta 2\theta_{\omega} = 2\theta_{0\text{GaAs}} - 2\theta_{1\text{GaAs}}$. En los posteriores difractogramas que se presentan ya viene efectuado la correspondiente calibración, por lo que solo se presentan la curva de difracción del plano (002) de los nanotubos.

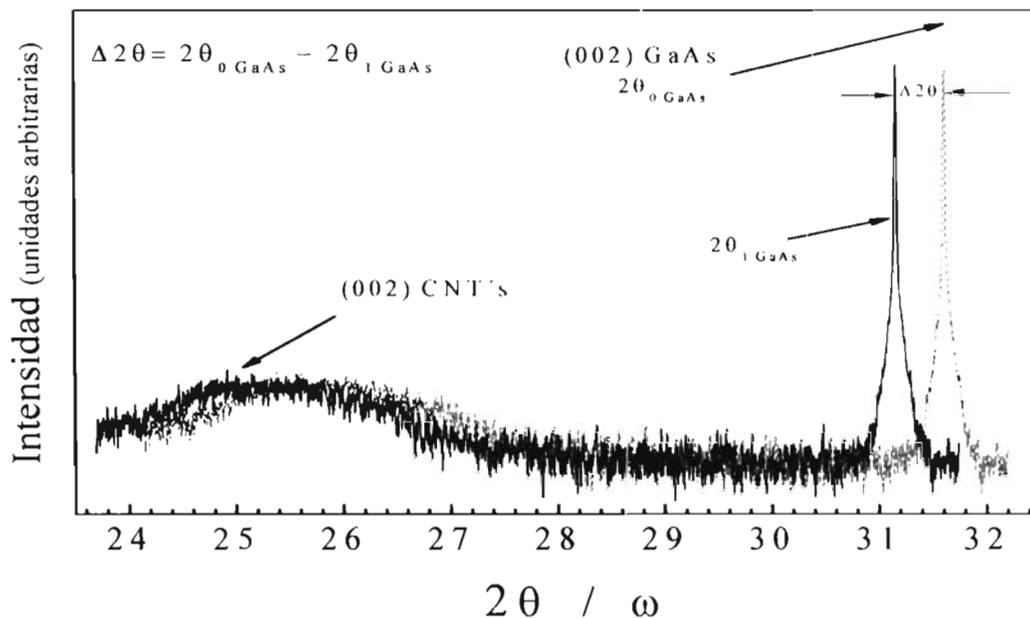


Figura 5.2 Difractograma correspondiente a una muestra de nanotubos de carbono en donde se muestra la forma de proceder la calibración de la curva de difracción; la línea continua negra representa la curva de difracción obtenida de la caracterización, y la curva punteada en azul representa la misma curva anterior pero después de la calibración.

Posteriormente a la curva que representa la difracción del plano (002) de los nanotubos de carbono se le ajusta a una línea Gaussiana (debido a la forma de la curva que

presenta la difracción para ese plano); a partir de este ajuste se obtienen valores representativos de la posición angular máxima 2θ y el valor ensanchamiento a la mitad de pico o FWHM.

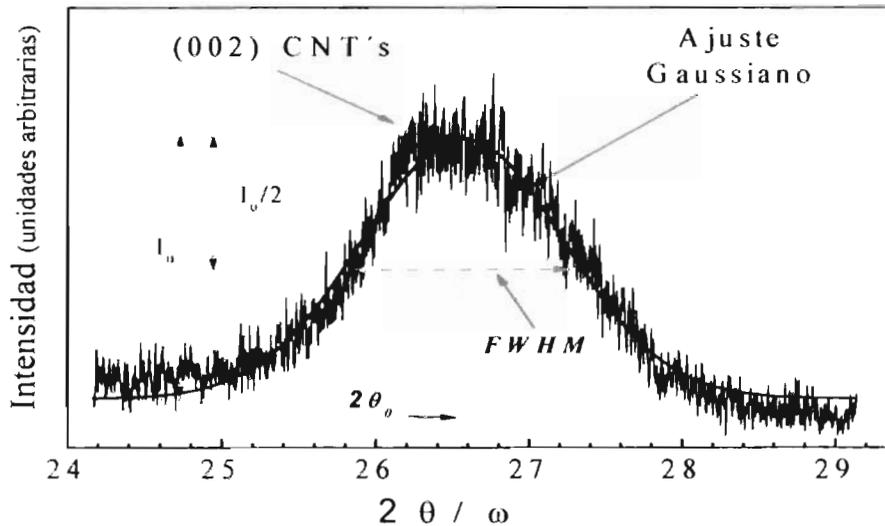


Figura 5.3 Modelo de la obtención del ángulo 2θ y FWHM, a partir de la curva de aproximación Gaussiana.

5.3 Curvas de difracción para el plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono.

En el capítulo 2 se mencionó que un nanotubo de carbono proviene de una lámina de grafeno, así que los cilindros de nanotubos tratan de mantener la distancia interplanar similar a la del grafito (3.354 \AA). Por lo que es de esperarse que la difracción para los planos permitidos, en particular para el plano de difracción (002), se encuentre próximo a la difracción de este mismo plano en el grafito ($2\theta = 26.5548^\circ$). La desigualdad en la posición angular para estas dos semejantes estructuras es causada por la curvatura que tiene el grafeno en los nanotubos de carbono, por deformaciones existentes en las capas cilíndricas de los nanotubos e impurezas.

De la figura 5.4 a la 5.12 se presentan las curvas de difracción obtenidas para cada una de las muestras de nanotubos de carbono, en donde la línea discontinua en color rojo

representa la posición angular del plano de difracción (002) del grafito altamente ordenado $2\theta = 26.5548^\circ$ para el valor de constante de red perpendicular de la red hexagonal $c = 6.7080 \text{ \AA}$.

Las líneas de difracción para las muestras MWCNT1-SP (sin purificar) y MWCNT1-P8H (purificadas por 8 horas en ácido nítrico) se presentan en las figuras 5.4 y 5.5 respectivamente, en la primera figura los máximos de las curvas de difracción se encuentran desplazados unos con respecto de otros, así mismo, estos están recorridos a menores ángulos con respecto a la referencia de la posición angular del grafito. La forma de línea es semejante en todos los casos. Para la muestra purificada (figura 5.5) se tienen los máximos de líneas se encuentran casi en la misma posición unas respecto de otras, y muy próxima a la posición del grafito; la forma de línea para esta muestra tiende a ser similar, pero en algunos casos se tiene una marcada línea asimétrica siendo esto representativo de la convolución de dos diferentes curvas y por lo tanto de dos tipos diferentes de separación de capas de nanotubos en la muestra (este análisis se incluye en la sección de anexo parte B).

Las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 son difractogramas correspondientes a las muestras MWCNT3-SP (estas muestras tienen impurezas de Fe y N) y MWCNT3-P8H, y MWCNT-P24H. El comportamiento de las líneas de difracción antes y después de ser purificadas presentan un comportamiento muy similar al caso de las muestras MWCNT1. También el mismo caso anterior para las muestras MWCNT4 (SP, P8H y P24H) figuras 5.9, 5.10 y 5.11. La diferencia de las curvas de difracción de las muestras MWCNT3 Y 4 con respecto a MWCNT1 es que después de purificar las muestras, las posiciones máximas de la curva se desplazan aun más hacia la izquierda (menores ángulos y por lo tanto mayor distancia interplanar).

Finalmente para la muestra SWCNT0-P (figura 5.12), los máximos de las líneas de difracción se encuentran casi en la misma posición unas respecto de otras, pero este valor esta se encuentra en recorrido hacia la derecha con respecto al grafito, así como para los nanotubos de múltiples capas. Siendo indicativo de la existencia de partículas o esfuerzos que están comprimiendo a estos nanotubos.

MWCNT1-SP Nanotubos de múltiples capas, contienen impurezas de Fe (no han sido sometidos a un proceso de purificación después del crecimiento).

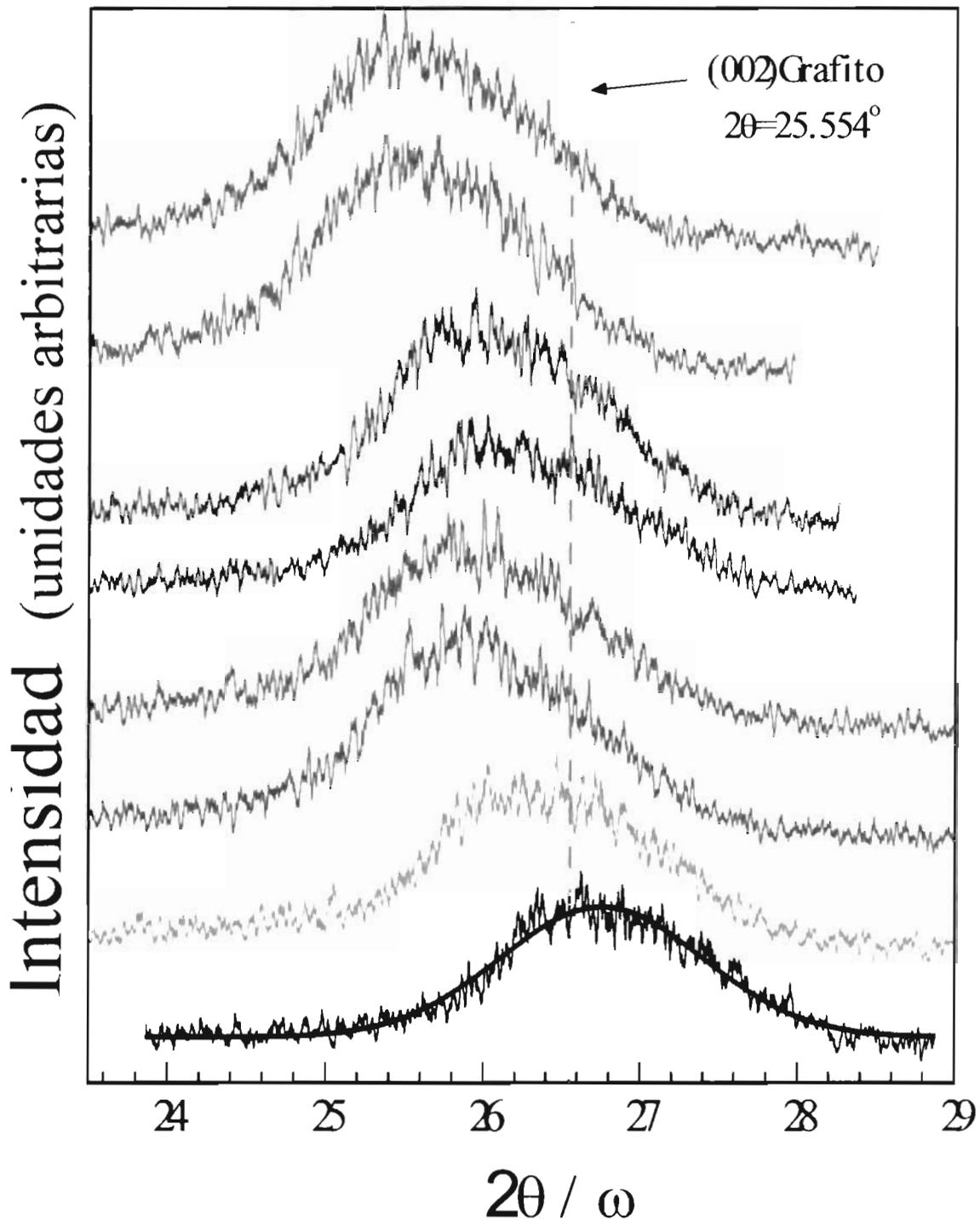


Figura 5.4 Difractograma obtenidos a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra MWCNT1-SP, en la cual los nanotubos están impurificados. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

MWCNT1-P8H Nanotubos de múltiples capas, que contenían impurezas de Fe antes de ser sometidos a un proceso de purificación con ácido nítrico durante 8 horas.

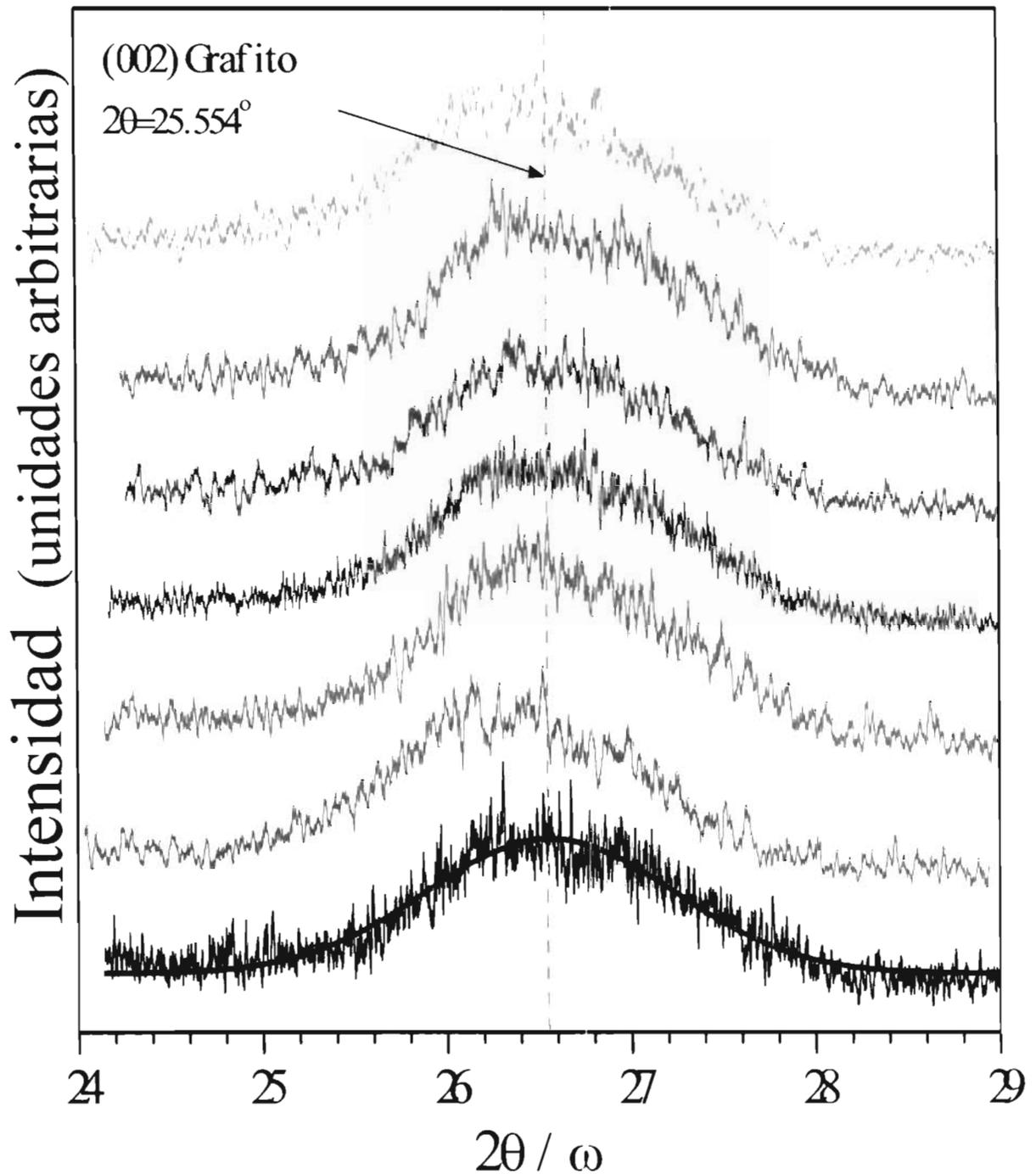


Figura 5.5 Difractogramas obtenidas a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra MWCNT1-P8H en la cual los nanotubos se encuentran purificados. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

MWCNT3- SP Nanotubos de múltiples capas, contienen impurezas de Fe y N. (no han sido sometidos a un proceso de purificación después del crecimiento).

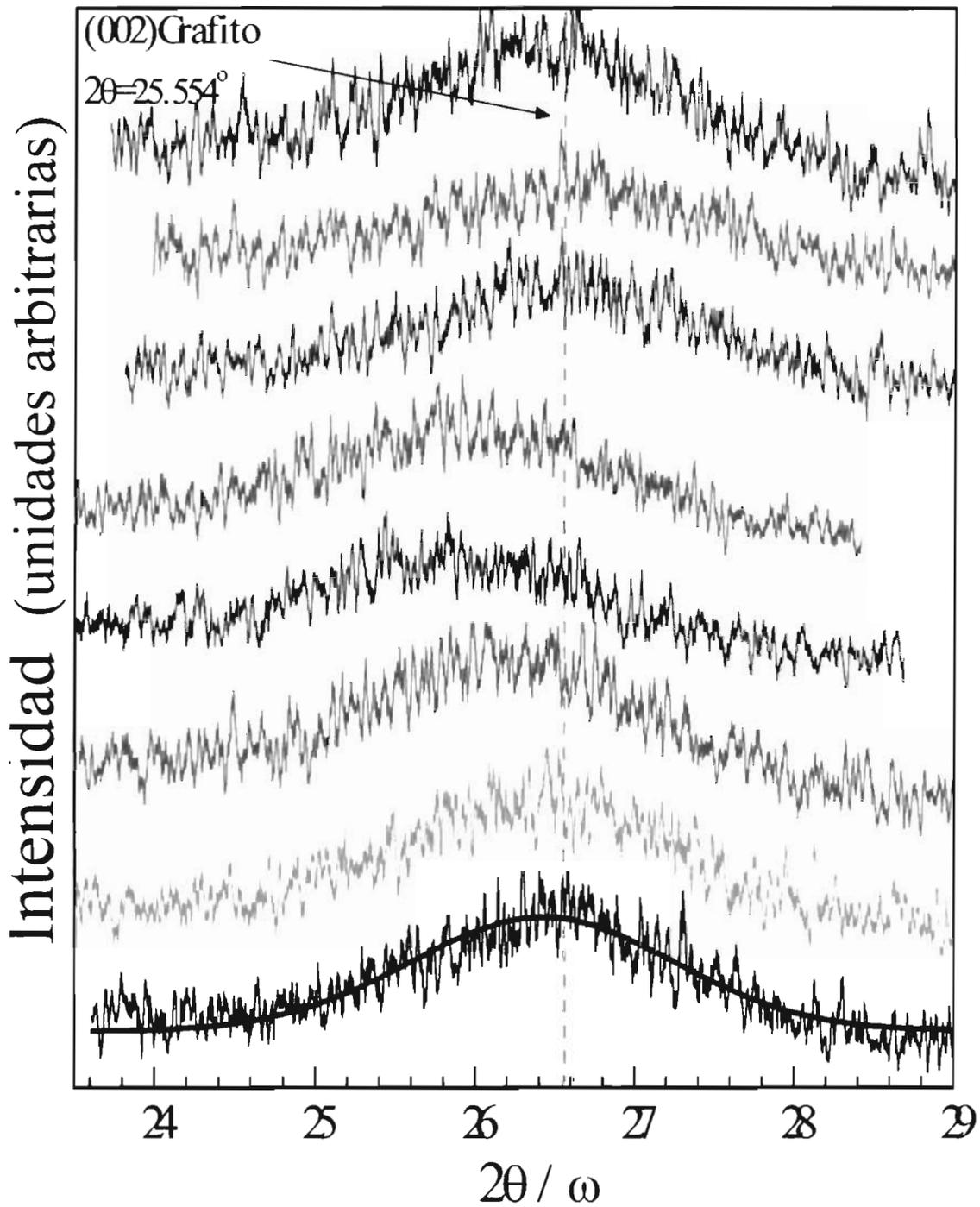


Figura 5.6 Difractó gramas obtenidas a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra MWCNT3-SP en la cual los nanotubos no están purificados y además contiene N. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

MWCNT3-P8H Nanotubos de múltiples capas, que contenían impurezas de Fe y N antes de ser sometidos a un proceso de purificación con ácido nítrico durante 8 horas.

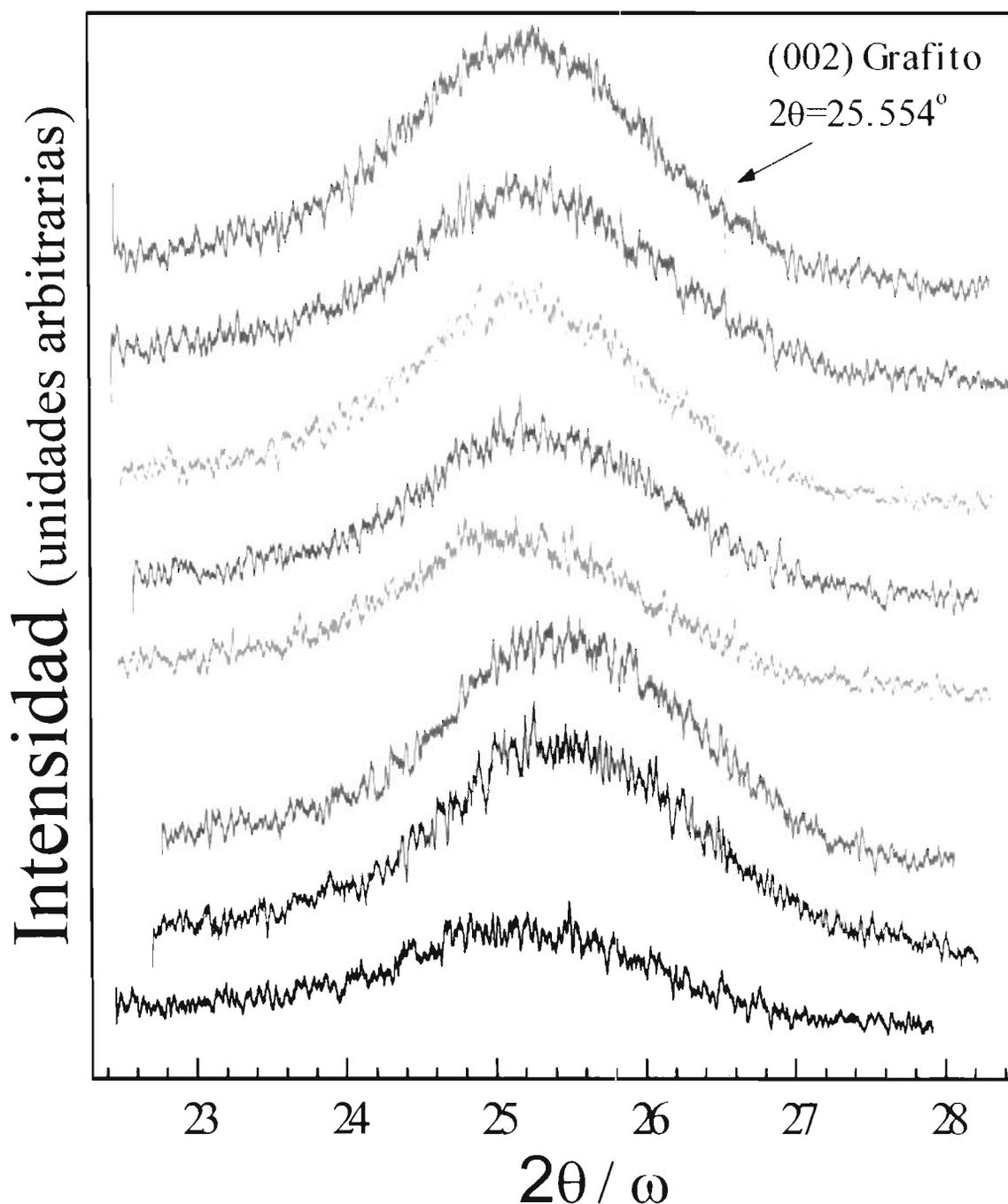


Figura 5.7 Difractogramas obtenidas a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra MWCNT3-P8H en la cual los nanotubos están purificados. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

MWCNT3-P24H Nanotubos de múltiples capas, que contenían impurezas de Fe y N antes de ser sometidos a un proceso de purificación con ácido nítrico durante 24 horas.

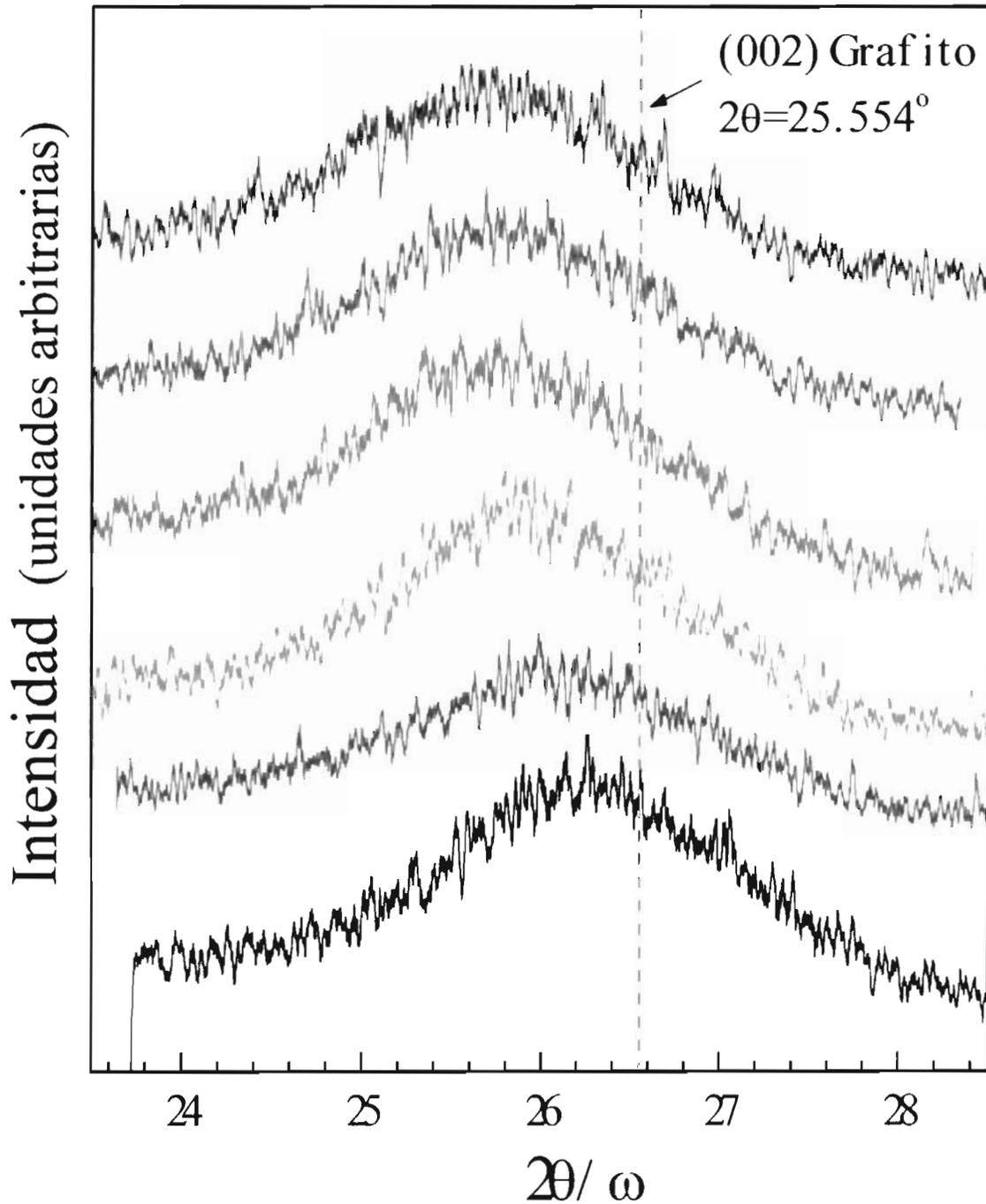


Figura 5.8 Difractogramas obtenidas a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra MWCNT3-P24H en la cual los nanotubos están purificados. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

MWCNT4-SP Nanotubos de múltiples capas, contienen impurezas de Fe (no han sido sometidos a un proceso de purificación después del crecimiento).

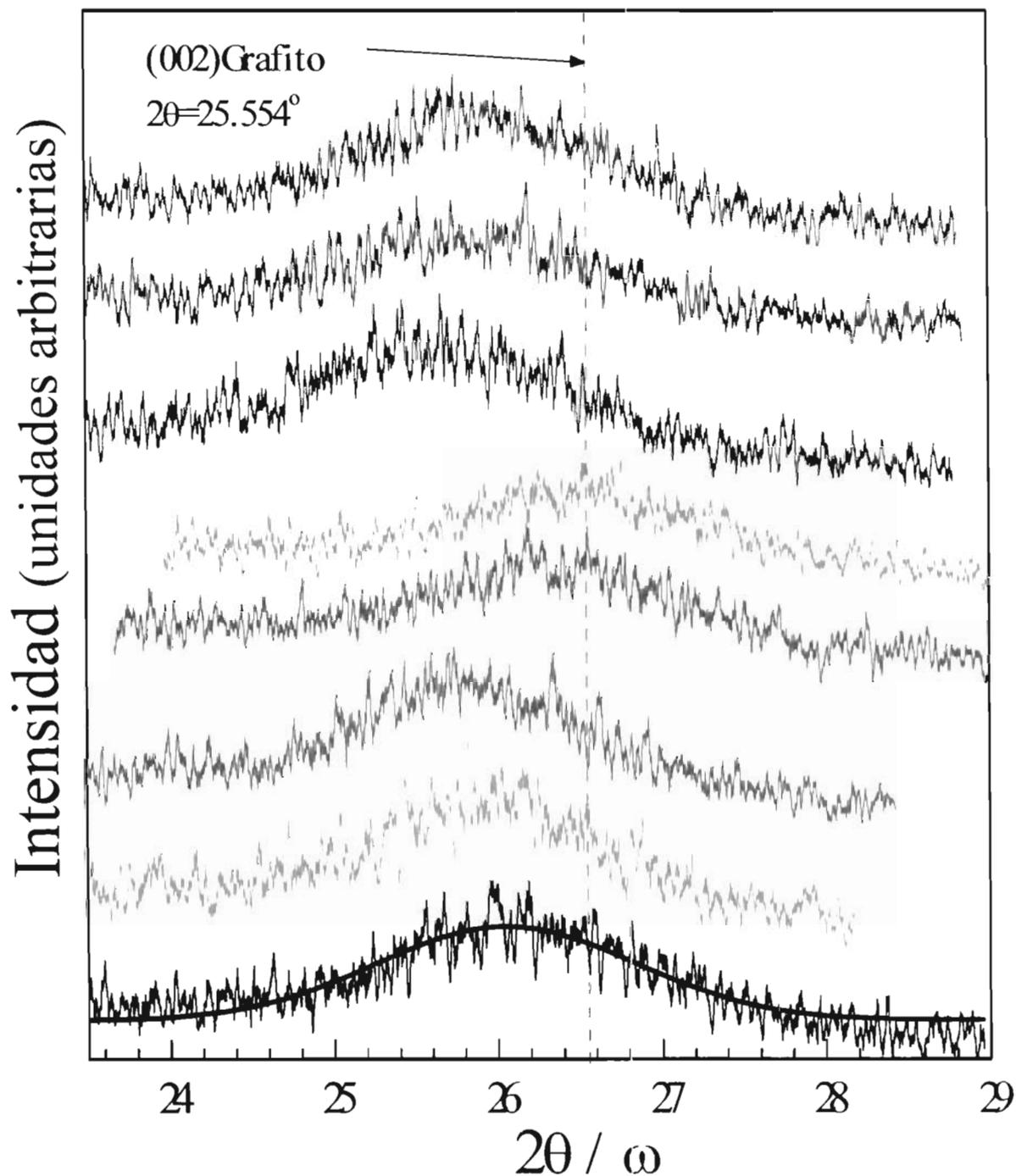


Figura 5.9 Difractograma obtenidas a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra MWCNT4-SP en la cual los nanotubos no están purificados. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

MWCNT4-P8H Nanotubos de múltiples capas, que contenían impurezas de Fe antes de ser sometidos a un proceso de purificación con ácido nítrico durante 8 horas.

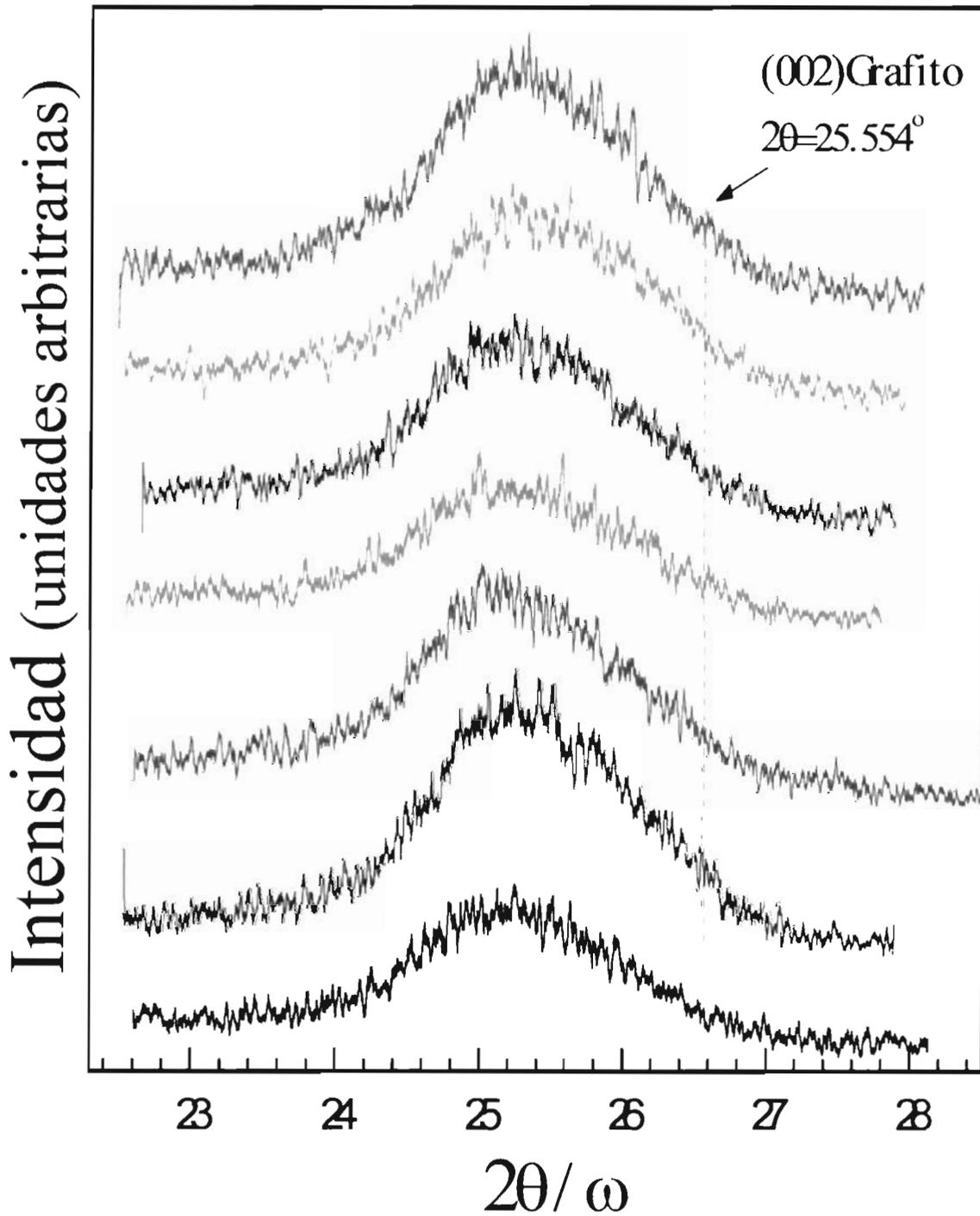


Figura 5.10 Difractograma obtenidas a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra MWCNT4-P8H en la cual los nanotubos están purificados. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

MWCNT4-P24H Nanotubos de múltiples capas, que contenían impurezas de Fe, antes de ser sometidos a un proceso de purificación con ácido nítrico durante 24 horas.

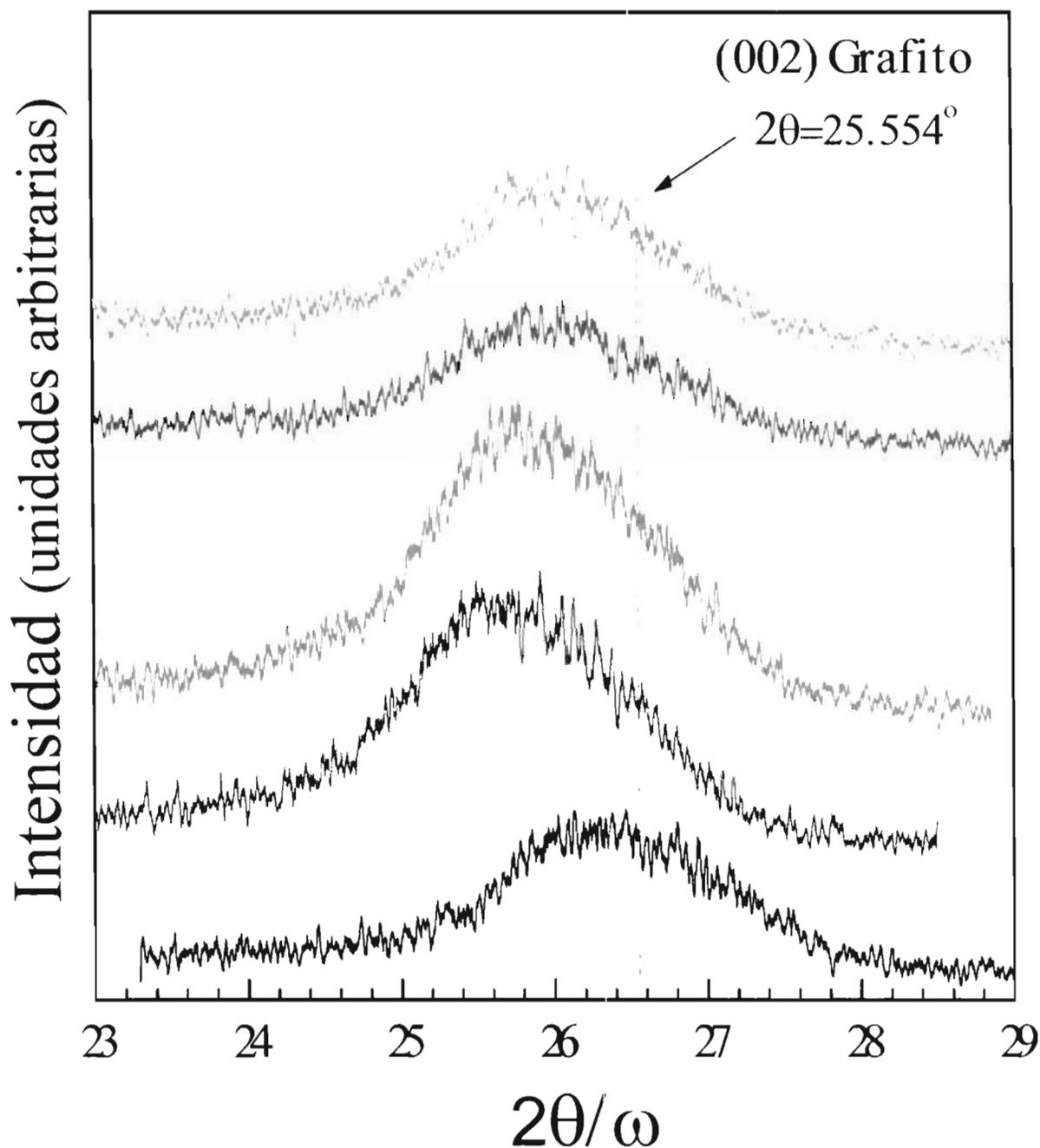


Figura 5.11 Difractograma obtenidas a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra MWCNT4-P24H en la cual los nanotubos están purificados. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

SWCNTS-P Nanotubos de una capa, purificados.

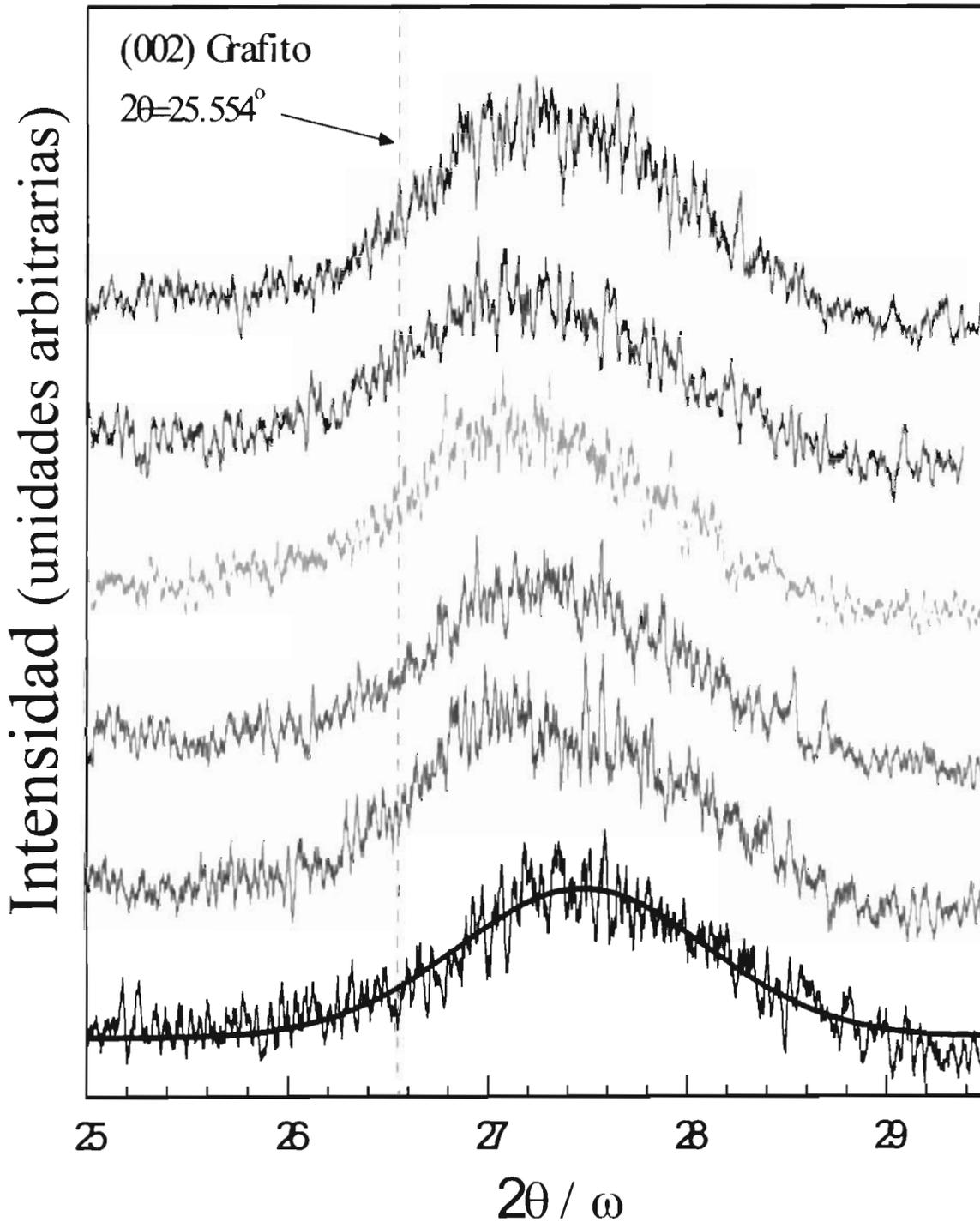


Figura 5.12 Difractograma obtenidas a partir del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono para la muestra SWCNT0-SP en la cual los nanotubos se encuentran purificados. Cada línea de difracción corresponde a diferentes zonas de la muestra.

De la figura 5.13 a la 5.18 se encuentran graficada en detalle, la información numérica de las posiciones angulares, las cuales se traduce a su vez, en distancia interplanar (obtenida mediante la ley de Bragg), ensanchamiento medio *FWHM* y la deformación ε respecto al grafito que se obtiene a partir de la ecuación siguiente

$$\varepsilon = \frac{d_{(002)B} - d_{(002)HOPG}}{d_{(002)HOPG}} \quad (5.1)$$

en donde $d_{(002)B}$ representan el valor de distancia interplanar del plano (002) de los nanotubos obtenida experimentalmente y $d_{(002)HOPG}$ el valor de distancia interplanar para el grafito del plano (002). Estos valores se obtuvieron de las curvas de difracción presentadas anteriormente. En la sección de anexos parte A se presentan las tablas de datos para cada muestra de nanotubos de carbono.

5.3.1 Posición angular

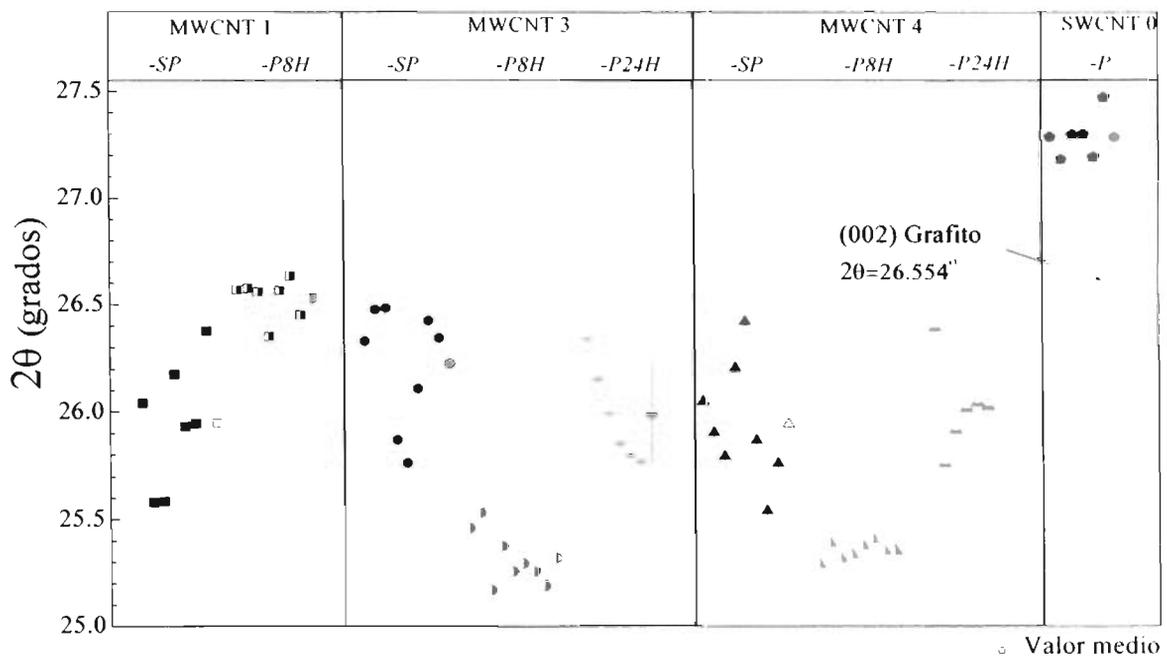


Figura 5.13 Gráfico de valores de posición angular para el plano de difracción (002) de los nanotubos.

En el gráfico 5.13 se tiene el valor angular para cada una de las muestras de nanotubos de carbón y para sus correspondientes purificaciones (representadas por las zonas en color gris), en donde la línea discontinua horizontal (color azul), indica el valor de la posición angular del plano (002) del grafito (la cual se emplea como referencia de datos). Así mismo para cada muestra se tiene un dato en color rojo que indica el promedio de todos los valores registrados para cada muestra, este valor viene acompañado con su respectiva desviación estándar.

Para el lote de muestras clasificadas como MWCNT1 existe una marcada diferencia entre los datos angulares; en el caso de MWCNT1-SP (no purificada) tiene un rango de dispersión de datos de 0.797° y un valor promedio en posición angular de 25.947 ± 0.292 grados muy cercano a la posición angular del grafito para ese mismo plano; mientras que en MWCNT1-P8H (purificadas con ácido) el rango de dispersión de datos es menor que el caso anterior con 0.287° y una media de $2\theta = 26.530 \pm 0.095$ grados.

El proceso de purificación aplicado a la muestra MWCNT1 influye en la obtención de una distribución homogénea de diámetros exteriores en los nanotubos. Y en este caso se tiene una reducción de los valores de distancia interplanar.

Los datos de la muestra MWCNT3-SP también tienen un amplio rango de dispersión de datos de 0.722° (obtenido a partir de la diferencia del valor mínimo y máximo registrados, el cual es similar a la desviación estándar) y un valor promedio de $2\theta = 26.224 \pm 0.279^\circ$; MWCNT3-P8H cuenta con un rango de dispersión menor al valor obtenido antes de la purificación por 8 horas 0.356° y $2\theta = 25.318 \pm 0.126$ grados. Cuando se purifican este lote de nanotubos por 24 horas aumenta el rango de dispersión 0.518° y el valor promedio $2\theta = 25.996 \pm 0.224^\circ$ con respecto a MWCNT3-P8H y es menor que MWCNT3-SP.

Para el lote de muestras MWCNT4 tiene el mismo comportamiento que MWCNT3, en donde para -SP tienen un rango de dispersión de datos 0.884° y $2\theta = 25.942 \pm 0.277^\circ$, -P8H 0.113° y $2\theta = 25.354 \pm 0.040^\circ$, y -P24H 0.626° y $2\theta = 26.030 \pm 0.230^\circ$.

Las muestras MWCNT1 y MWCNT4 son nanotubos con características similares de crecimiento. Cada una de ellas crecidas en diferente lote y aparentemente sintetizadas bajo las mismas condiciones. La distribución angular tiene un rango similar para ambas muestras y por lo tanto distancias interplanares entre las capas que son semejantes así como también su valor medio cuando las muestras no han sido purificadas. Cuando son purificadas por 8 horas disminuye la dispersión angular y por lo tanto la variación de distancias interplanares lo cual se interpreta como una mejora en la calidad cristalina de los nanotubos que se tienen debido a la eliminación casi completa de partículas metálicas y posibles contaminantes como nanopartículas, y de carbón amorfo. Se mencionó antes la distancia interplanar promedio de las dos muestras presenta un valor diferente a saber $d=3.357 \pm 0.011 \text{ \AA}$ y $3.510 \pm 0.005 \text{ \AA}$ lo cual muestra que a pesar de que las dos muestras son sintetizadas bajo los mismos parámetros, existe algo diferente entre muestras que provoca que bajo el proceso de purificación induzca estos resultados diferentes.

Para SWCNT0-P (nanotubos purificados) se observa también un pico en (002) el cual se interpreta como la separación que existe entre cada nanotubo, es decir la distancia que permite fuerzas de Van de Waals y cuenta con una dispersión de datos 0.284° que es pequeño con respecto a nanotubos de múltiples capas no purificados y este valor se encuentra en el orden de los nanotubos purificados por 8 horas; la posición para este tipo de nanotubos se encuentra en $2\theta = 27.292 \pm 0.103^\circ$ el cual es superior a la posición del grafito. La presencia de este pico de difracción para este tipo de nanotubos nos indica que los nanotubos se encuentran localizados en forma de ramilletes ver figura 5.14 (posiblemente de manera trenzada), surgiendo esfuerzos de compresión entre los nanotubos, que es lo que hace que la separación entre cada uno de ellos sea mas pequeña que el 3.354 \AA que es lo que se observa en curva de difracción.

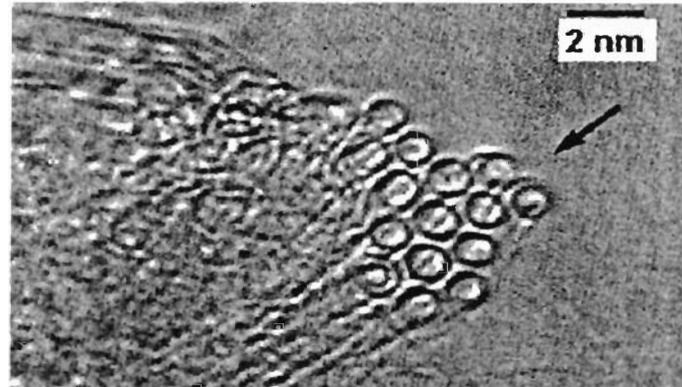


Figura 5.14 Imagen por HRTEM de nanotubos de una capa SWCNT^[44].

En la tabla 5.1 se presentan las posiciones angulares promedio de cada una de las muestras de nanotubos y su desviación estándar correspondiente.

Muestra de nanotubos		2θ (grados)
SWCNT0	-P	27.292 ± 0.103
MWCNT1	-SP	25.947 ± 0.292
	-P8H	26.530 ± 0.095
MWCNT3	-SP	26.224 ± 0.279
	-P8H	25.318 ± 0.126
	-P24H	25.996 ± 0.224
MWCNT4	-SP	25.942 ± 0.277
	-P8H	25.354 ± 0.040
	-P24H	26.030 ± 0.230

Tabla 5.1 Valores promedio de posición angular para las muestras de nanotubos de carbono analizadas.

5.3.2 Distancia interplanar

En el caso de la figura 5.15, se representa la distancia interplanar obtenida de la posición angular 2θ , mediante la ley de Bragg (ecuación 3.12). La interpretación de datos en este caso es muy similar al análisis hecho a la figura 5.13. Con base a los resultados calculados, los nanotubos de múltiples capas tienen valores mayores de separación entre las capas que en el caso de nanotubos de una sola capa y del grafito (3.354\AA).

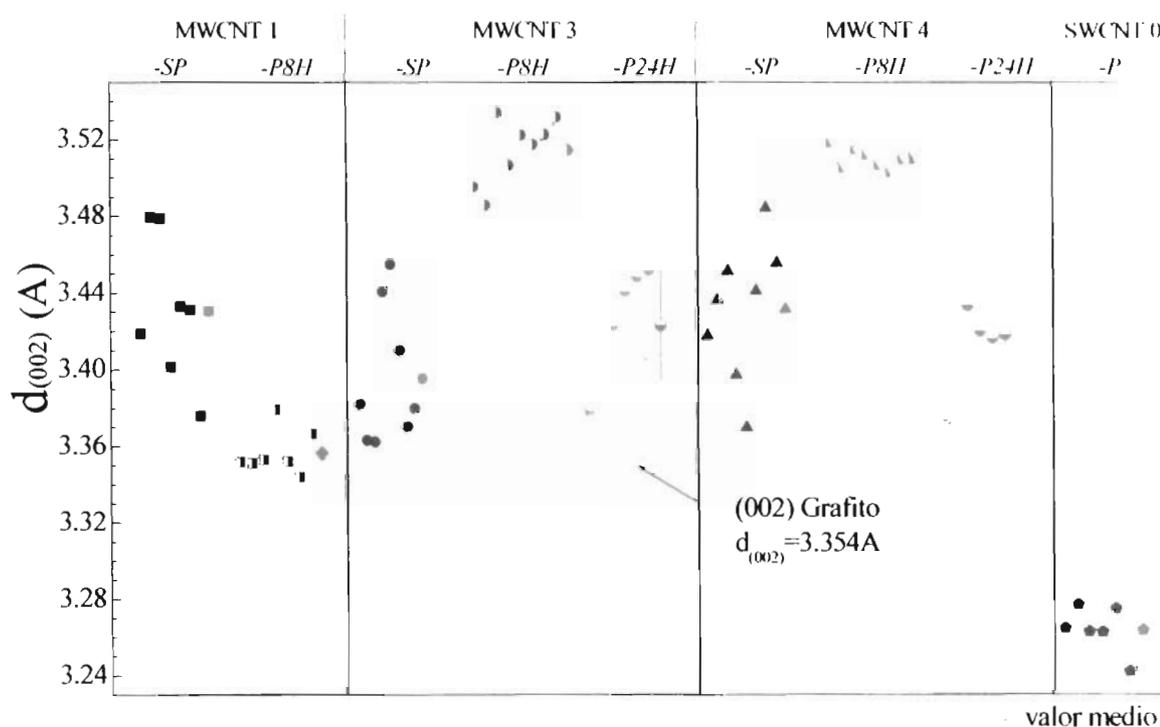


Figura 5.15 Gráfico de valores de distancia interplanar $d_{(002)}$ de los nanotubos.

La diferencia entre la distancia interplanar para el plano (002) de los nanotubos con respecto al mismo plano pero para el grafito, es indicativo de la distribución de impurezas y diámetros exteriores, así también esfuerzos tensión y compresión.

Los valores de distancia entre los planos (002) para cada muestra se encuentran en la tabla 5.2, con su respectiva desviación estándar.

Muestra de nanotubos	$d_{(002)}$ (Å)
SWCNT0 -P	3.265 ± 0.012
MWCNT1 -SP	3.431 ± 0.038
MWCNT1 -P8H	3.357 ± 0.011
MWCNT3 -SP	3.395 ± 0.035
MWCNT3 -P8H	3.515 ± 0.0172
MWCNT3 -P24H	3.424 ± 0.028
MWCNT4 -SP	3.432 ± 0.035
MWCNT4 -P8H	3.510 ± 0.005
MWCNT4 -P24H	3.420 ± 0.029

Tabla 5.2 Valores promedio de distancia interplanar correspondiente al plano (002) de las muestras nanotubos de carbono analizadas.

5.3.3 Deformación

En la figura 5.16 se muestra la deformación que presentan los nanotubos de carbono en relación con la separación que existe entre capas del grafito altamente ordenado. En muestras diferentes de nanotubos con cierto grado de purificación; estos valores han sido calculados con la formula 5.1. A partir del gráfico se tiene que los nanotubos de carbono de varias capas tienen valores positivos de deformación los cuales son el resultado de tensiones que surgen de posibles deformaciones existentes en los nanotubos o de impurezas. Por otro lado destaca la dependencia del valor en deformación en nanotubos impurificados y purificados, presentando una mayor dispersión para nanotubos no purificados.

Los nanotubos de una sola capa presentan mayor facilidad a ser deformados que los nanotubos de múltiples capas, por la influencia de la resistencia adicional de los átomos de las capas cilíndricas vecinas. Para la muestra SWCNT0-P la deformación obtenida es negativa es decir los nanotubos están bajo esfuerzo de compresión respecto al grafito.

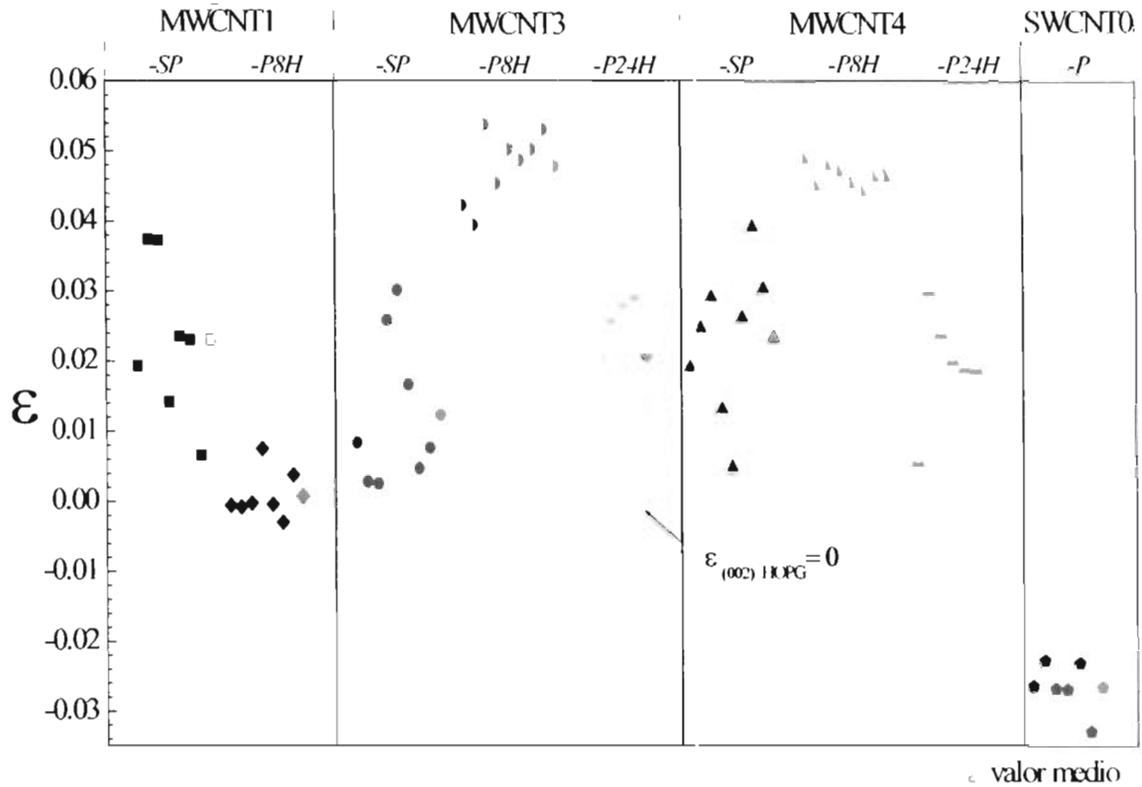


Figura 5.16 Representación grafica de la deformación de los nanotubos, calculado a partir de la formula 5.1.

En la tabla 5.3 se tienen los promedios del valor de deformación para cada muestra de nanotubos.

Muestra de nanotubos		ϵ
SWCNT0	-P	0.0265 ± 0.0036
MWCNT1	-SP	0.0230 ± 0.011
	-P8H	0.00093 ± 0.0035
MWCNT3	-SP	0.0124 ± 0.0107
	-P8H	0.048 ± 0.005
	-P24H	0.021 ± 0.008
MWCNT4	-SP	0.0233 ± 0.0107
	-P8H	0.0465 ± 0.001
	-P24H	0.0198 ± 0.0088

Tabla 5.3 Valores promedio de deformación de los nanotubos con respecto al grafito altamente orientado.

3.5.4 *Semiancho FWHM*

El valor FWHM de las curvas de difracción es más susceptible a defectos e impurezas (las cuales alteran la calidad cristalina de la muestra); en la figura 5.17 están representados los valores de FWHM para cada muestra de nanotubos.

El rango de valores de FWHM obtenidos para todas las curvas se encuentran dentro de $1.2 - 2.3^\circ/2\theta$, el cual es mayor al ancho medio instrumental, por lo que estos valores son debido a la calidad cristalina de las muestras de nanotubos que se tienen.

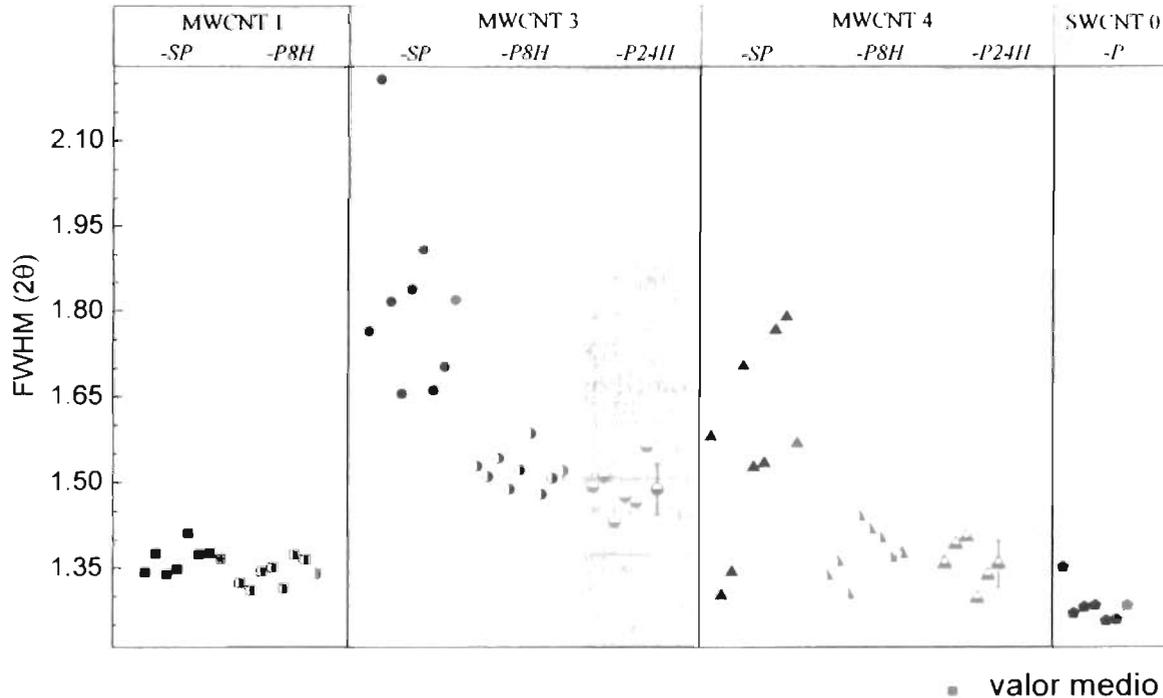


Figura 5.17 Gráfico de FWHM obtenido a partir de las curvas de difracción del plano (002) de los nanotubos.

Para la muestra MWCNT1 se tiene una distribución homogénea de defectos tanto para la muestra impurificada (SP) y purificada (P8H) así como un valor relativamente menor de FWHM de $1.367^\circ/2\theta$ y $1.340^\circ/2\theta$ respectivamente (muy cercanos en ambos

casos) con respecto a las otras muestras de nanotubos de varias capas; por lo que el proceso de purificación por ácido aplicado a estos nanotubos no dañó la estructura de los nanotubos, pero si eliminó las nanopartículas metálicas, de carbono, y carbono amorfo.

El valor promedio del ancho medio para MWCNT3-SP es mayor que en todas las muestras que se presentan $FWHM = 1.818^\circ/2\theta$. Este resultado esta de acuerdo con las características propias de dicha muestra, la cual además de contener impurezas de Fe (esta presente en las muestras impurificadas de nanotubos de varias capas) tiene incorporado también N.

En MWCNT4-SP se tiene también un rango amplio de distribución de anchos medios con un promedio de $1.567^\circ/2\theta$. Este lote de nanotubos tiene mayor cantidad de defectos e impurezas que la muestras MWCNT1, las cuales disminuyen cuando se purifican los nanotubos por 8 horas y 24 horas.

Finalmente en la muestra de SWCNT0-P existe una distribución homogénea de defectos y cuenta con un valor promedio $FWHM = 1.283^\circ/2\theta$.

Muestra de nanotubos		FWHM (grados)
SWCNT0	-P	1.283 ± 0.035
MWCNT1	-SP	1.367 ± 0.025
	-P8H	1.340 ± 0.024
MWCNT3	-SP	1.818 ± 0.180
	-P8H	1.520 ± 0.033
	-P24H	1.488 ± 0.044
MWCNT4	-SP	1.567 ± 0.181
	-P8H	1.374 ± 0.047
	-P24H	1.356 ± 0.042

Tabla 5.4 Valores promedio de ensanchamientos medios FWHM de las muestras de nanotubos.

5.3.5 Deformación versus FWHM

En la figura 5.18 se grafica la deformación ϵ contra el semiancho FWHM, en donde la línea punteada que tiene cada muestra representa la deformación del grafito, la cual es cero respecto a ella misma. En este grafico surge una peculiaridad que resaltan las diferencias entre muestras purificadas e impurificadas.

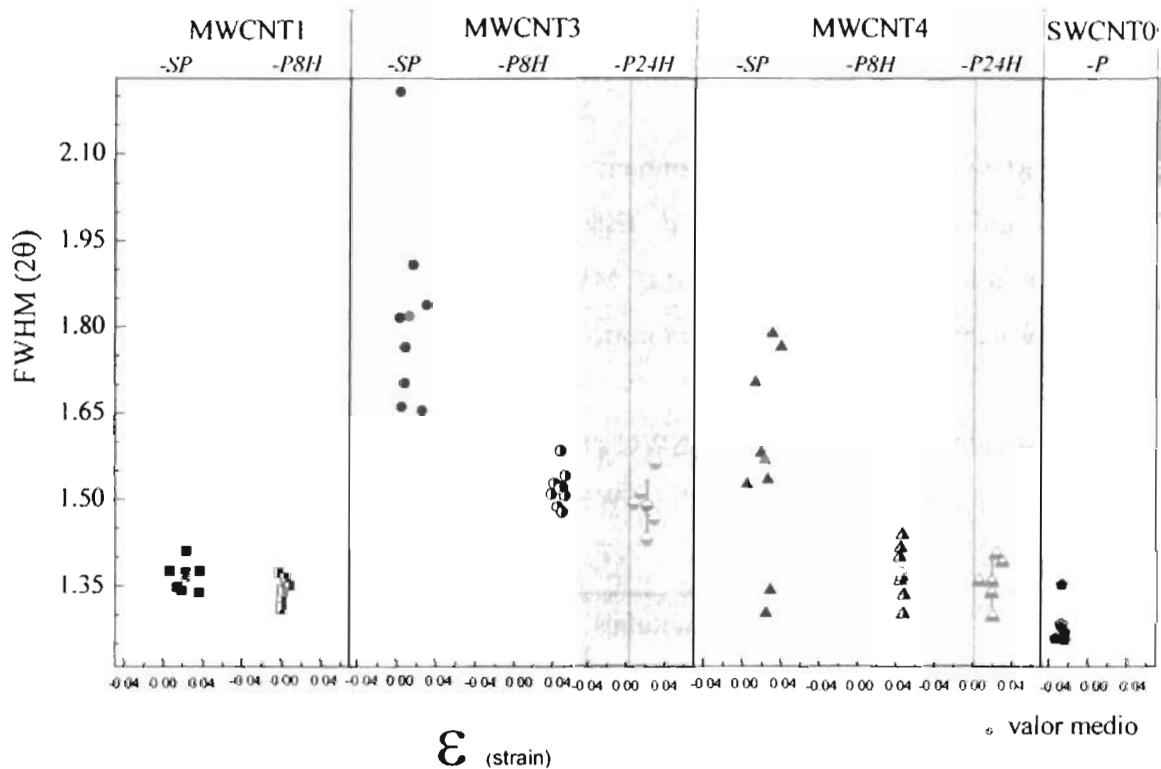


Figura 5.18 Gráfico de correlación entre deformación y FWHM obtenido a partir de las curvas de difracción del plano (002) de los nanotubos.

Para muestras purificadas la dispersión de datos es pequeña y estos tienden a aglomeran en un solo sitio, mostrando un comportamiento contrario antes de ser sometidas a un proceso de purificación (para estas mismas muestras).

En la tabla 5.5 se presenta el resumen los valores promedio posiciones angulares 2θ , distancia interplanares, FWHM y deformación para el plano de difracción (002) los cuales vienen acompañados con su respectiva desviación estándar.

Muestra de nanotubos		2θ (grados)	$d_{(002)}$ (Å)	FWHM (grados)	ϵ
SWCNT0	-P	27.292	3.265	1.283	-0.0265
		± 0.103	± 0.012	± 0.035	± 0.0036
MWCNT1	-SP	25.947	3.431	1.367	0.0230
		± 0.292	± 0.038	± 0.025	± 0.011
	-P8H	26.530	3.357	1.340	0.00093
		± 0.095	± 0.011	± 0.024	± 0.0035
MWCNT3	-SP	26.224	3.395	1.818	0.0124
		± 0.279	± 0.035	± 0.180	± 0.0107
	-P8H	25.318	3.515	1.520	0.048
		± 0.126	± 0.0172	± 0.033	± 0.005
	-P24H	25.996	3.424	1.488	0.021
		± 0.224	± 0.028	± 0.044	± 0.008
MWCNT4	-SP	25.942	3.432	1.567	0.0233
		± 0.277	± 0.035	± 0.181	± 0.0107
	-P8H	25.354	3.510	1.374	0.0465
		± 0.040	± 0.005	± 0.047	± 0.001
	-P24H	26.030	3.420	1.356	0.0198
		± 0.230	± 0.029	± 0.042	± 0.0088

Tabla 5.5 Valores promedio de características estructurales para las muestras de nanotubos de carbono.

Al igual que los resultados obtenidos por equipos de difracción de baja ^[10,15] y alta ^[2] resolución, nuestros valores para distancia interplanar (002) de nanotubos de múltiples capas que analizamos se encuentran en el rango de 3.4 – 3.5 Å (muy próximos a la difracción para el mismo plano de grafito).

Como resultado general, las muestras obtenidas después del crecimiento, no están libres de impurezas y defectos, además no se encuentran distribuidas homogéneamente en

los nanotubos, tampoco la distribución de la distancia interplanar. Lo anterior implica una modificación en las propiedades generales de la muestra de nanotubos, lo cual afectaría en procesos industriales donde se requiera grandes cantidades de nanotubos (nanotubos en bulto).

Para reducir los efectos anteriores se sugiere que los nanotubos deban ser sometidos a un proceso de purificación (en este caso se empleó ácido), teniendo como resultado distribuciones más homogéneas de distancia interplanar y semianchos medios, además la estructura de los nanotubos no se daña, este daño depende del tiempo que se emplea para purificar los nanotubos, en nuestro caso obtenemos buena calidad de nanotubos para un purificado por 8 horas en ácido nítrico.

Cabe señalar, que la calidad de nanotubos que se obtiene después de la purificación depende de la muestra de nanotubos de carbono que se tenga, ya que como se observó en los resultados anteriores, referentes a las muestras MWCNT1 y MWCNT4 que tienen similares características de crecimiento, los resultados por rayos X de alta resolución son diferentes, teniendo una mejor calidad de nanotubos en la muestra MWCNT1.

En la muestra SWCNT0, la difracción del plano de difracción (002) se da porque los nanotubos se encuentran muy juntos unos de otros (formando entre ellos manojos de nanotubos).

El estudio de nanotubos de carbono por la técnica de difracción de rayos X de alta resolución HR-XRD, solamente se ha hecho por Gu Xu et al. ^[2] (como se comentó en el capítulo 1), enfocando el tema de investigación a solo el estudio de estructuras de nanotubos de carbono de múltiples capas de alta pureza. Obtuvieron para el plano de difracción (002) valores de $2\theta = 25.87^\circ$ con $d_{(002)} = 3.441 \text{ \AA}$ y semiancho medio FWHM = 1.45° . Los resultados de nuestro trabajo son semejantes a los obtenidos por G. Xu.

5.4 Otras técnicas de caracterización por SEM y Raman

Como apoyo y confirmación de los resultados obtenidos por la técnica de HR-XRD se emplean dos técnicas de caracterización diferentes: espectroscopia Raman y microscopia de barrido electrónico SEM.

5.4.1 Microscopia de barrido electrónico SEM

El objetivo del empleo de esta técnica es verificar cualitativamente la uniformidad de la distribución de diámetros de los nanotubos de carbono, así como presencia de posibles impurezas y deformaciones. Las muestras que se analizaron son MWCNT1-SP y MWCNT-P8H, así como SWCNT0-P.

La imagen por SEM de la figura 5.19 corresponden a la muestra de nanotubos de una sola capa SWCNT-P, donde se pueden apreciar una considerable cantidad de impurezas entre los nanotubos, algunas de estas impurezas son de gran tamaño (la relación del tamaño del diámetro externo del nanotubo entre tamaño de la impureza $t_{dn} / t_i \approx 0.1$) y están relacionadas, con carbono amorfo (figuras 5.19 a y b), otras son pequeñas partículas las cuales están representadas como puntos luminosos en las imágenes de SEM ($t_{dn} / t_i \approx 1$). También se ve una aglomeración mayor de nanotubos, es decir que la densidad de nanotubos en un área determinada es grande. De estas observaciones se puede concluir que la pureza de los nanotubos de SWCNT0-P es menor al especificado (90 %); por lo que el proceso de purificación al que fueron sometidos no removió del todo estas las impurezas (sobre todo estructuraras de carbono: nanopartículas, carbono amorfo).

También se precia que el diámetro exterior de los nanotubos es aproximadamente 25nm, el cual es grande respecto a los valores de 0.4 – 2.5 nm típico de este tipo de nanotubos^[16,17], así que en realidad se tienen varios nanotubos muy juntos unos de otros formando ramilletes como se mencionó antes.

Lo dicho anteriormente se relaciona con el valor de distancia interplanar encontrado por rayos X el cual es aproximadamente de 3.265 \AA valor inferior al de grafito.

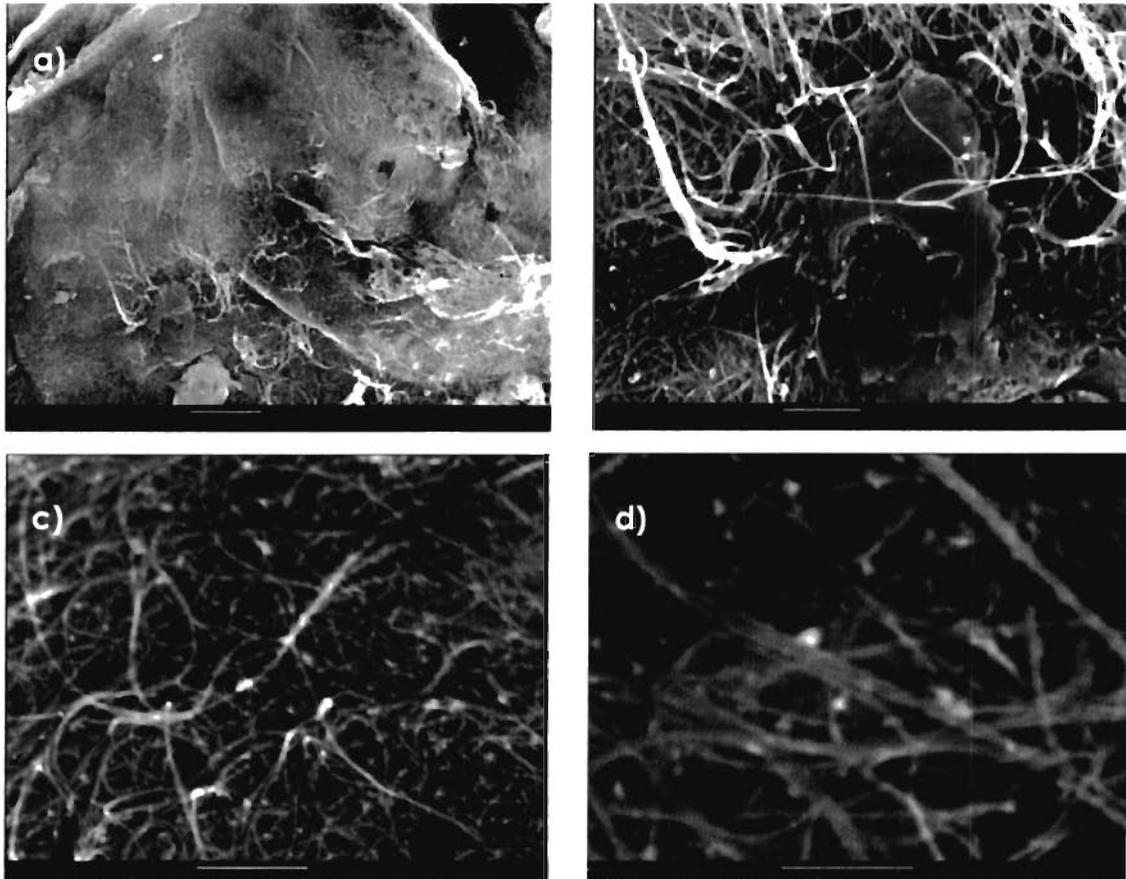


Figura 5.19 Imagen SEM de la muestra SWCNT0-P, tomada a diferentes magnificaciones a) $2 \mu\text{m}$, b) 500nm , c) 500nm y d) 200nm .

Las imágenes de MWCNT1-SP y P8H obtenidas por SEM muestran claramente la influencia del proceso de purificación aplicado sobre estos nanotubos, el cual se describió de forma general el capítulo 4; en donde la figura 5.21 corresponde a los nanotubos de carbono MWCNT1-SP y la figura 5.20 a los mismo nanotubos anteriores pero purificados (MWCNT1-P8H).

En la imágenes de nanotubos de MWCNT1-SP se aprecian partículas pequeñas así como nanotubos en forma de espiral (lo cual esta relacionado con tipo de deformaciones

existentes en los nanotubos); también se aprecia una distribución no homogénea de diámetros exteriores.

En las imágenes de MWCNT1-P8H se ve la ausencia de pequeñas partículas, una mejor uniformidad de diámetros exteriores, y una mayor aglomeración de nanotubos con respecto a la muestra MWCNT1-SP. Sin embargo, también se pueden observar la presencia de escasas partículas de tamaño grande como la que se ve en la figura 5.20 inciso a) y prácticamente ninguna partícula pequeña en ellos (caso contrario que en la muestra SWCNT).

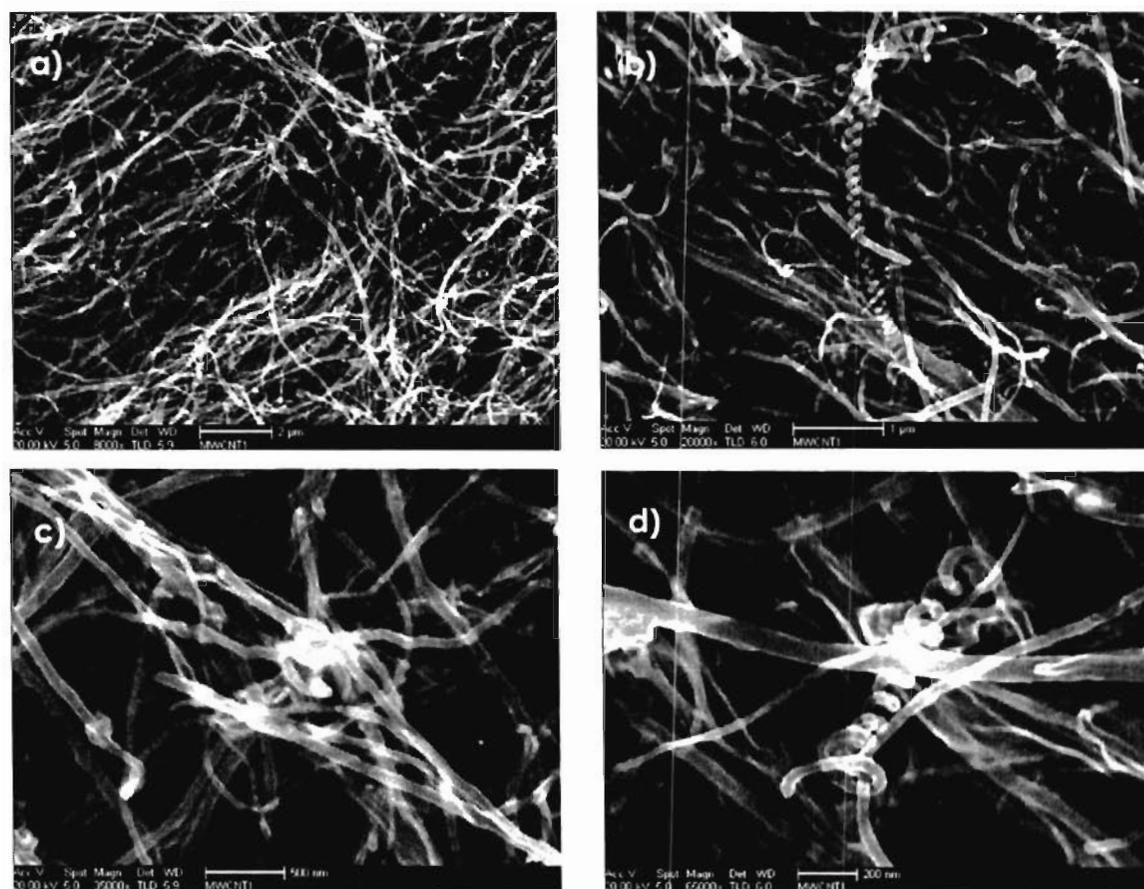


Figura 5.20 Imagen SEM de la muestra MWCNT1-SP, tomada a diferentes magnificaciones: a) $2 \mu\text{m}$, b) $1 \mu\text{m}$, c) 500nm y d) 200nm .

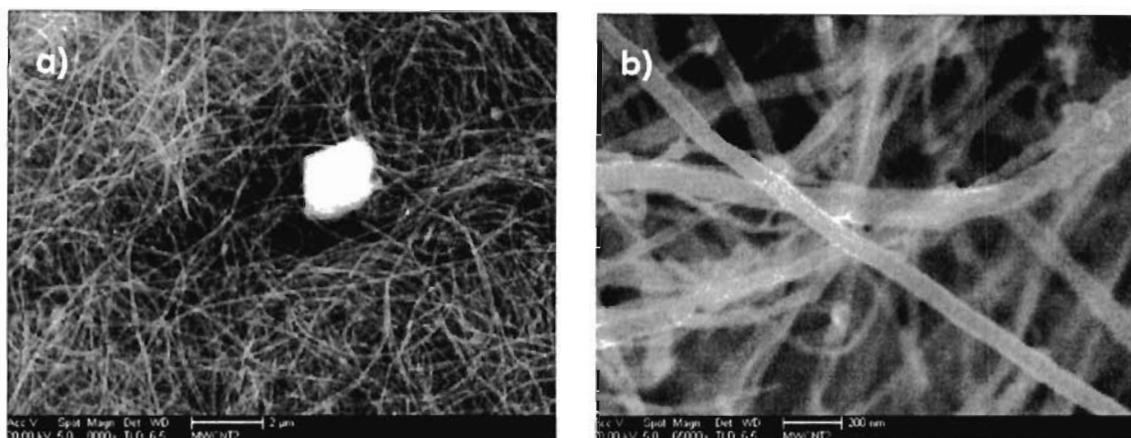


Figura 5.21 Imagen SEM de la muestra MWCNT1-P8H, tomada a diferentes magnificaciones a) $2 \mu\text{m}$, b) 200nm.

De la figuras 5.22 a la 5.27 se encuentran las imágenes correspondientes a las muestras MWCNT3 y 4 antes y después de ser purificadas.

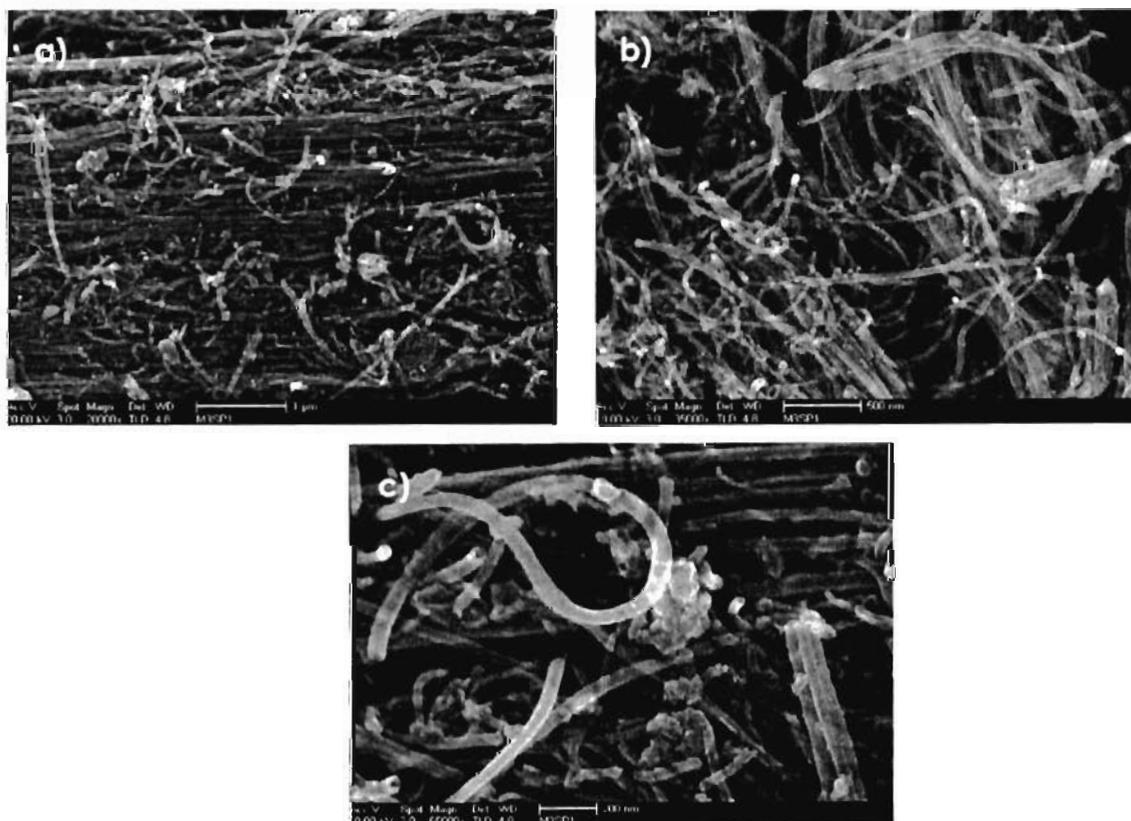


Figura 5.22 Imagen SEM de la muestra MWCNT3-SP, tomadas a diferentes magnificaciones a) $1 \mu\text{m}$, b) 500nm, c) 200nm.

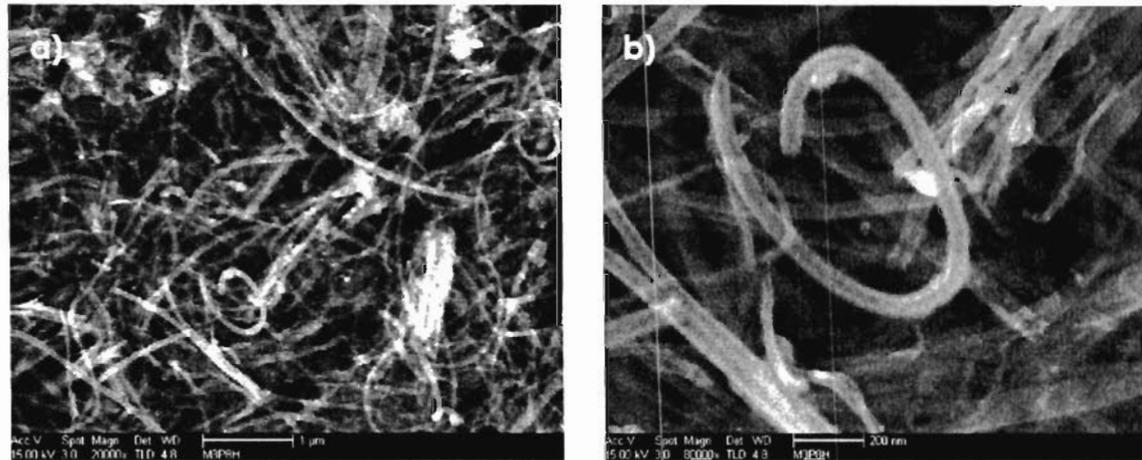


Figura 5.23 Imagen SEM de la muestra MWCNT3-P8H, tomadas a diferentes magnificaciones a) $1 \mu\text{m}$, b) 200nm.

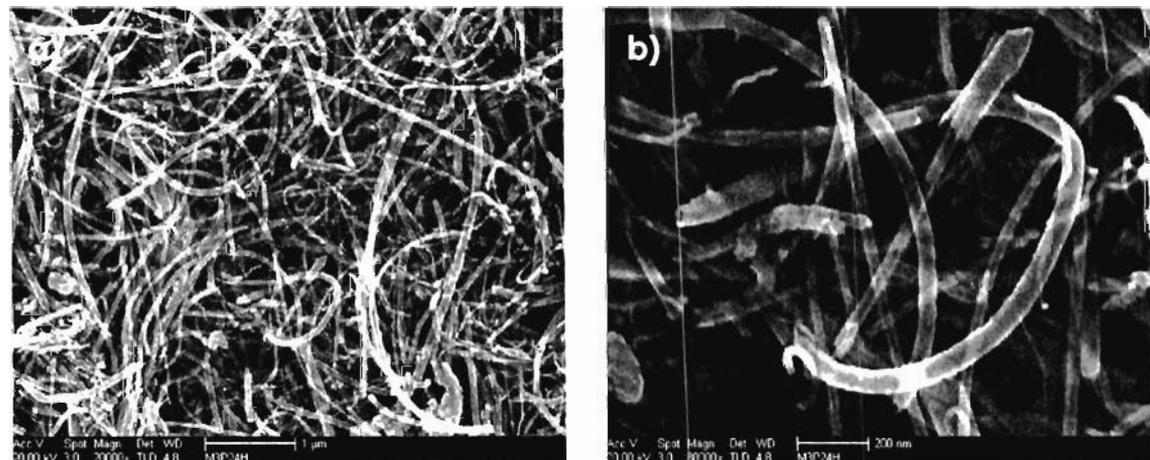


Figura 5.24 Imagen SEM de la muestra MWCNT3-P24H, tomadas a diferentes magnificaciones a) $1 \mu\text{m}$, b) 200nm.

En estas imágenes correspondientes a la muestra MWCNT3 y 4 se observa al igual que el análisis para la muestra MWCNT1, que el proceso de purificación removió las impurezas.

En el caso de MWCNT3, después del proceso de purificación seguido, hubo una tendencia de ordenación de los nanotubos de carbono en una dirección preferente.

Esta técnica de caracterización no revela el posible daño causado a la estructura de los nanotubos de carbono después de ser purificados (en el caso de purificación por 8 horas y 24 horas a la misma muestra).

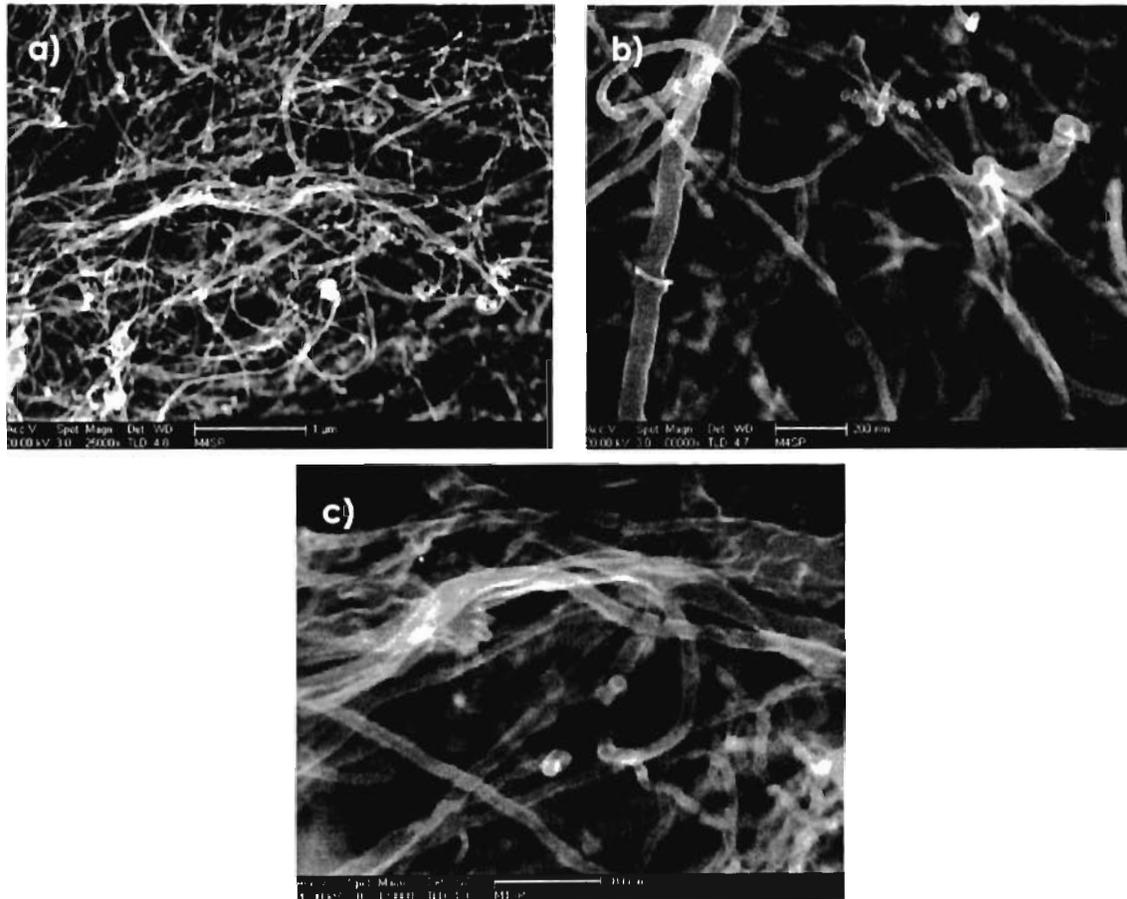


Figura 5.25 Imagen SEM de la muestra MWCNT4-SP, tomadas a diferentes magnificaciones a) $1 \mu\text{m}$, b) 200nm, c) 200nm.

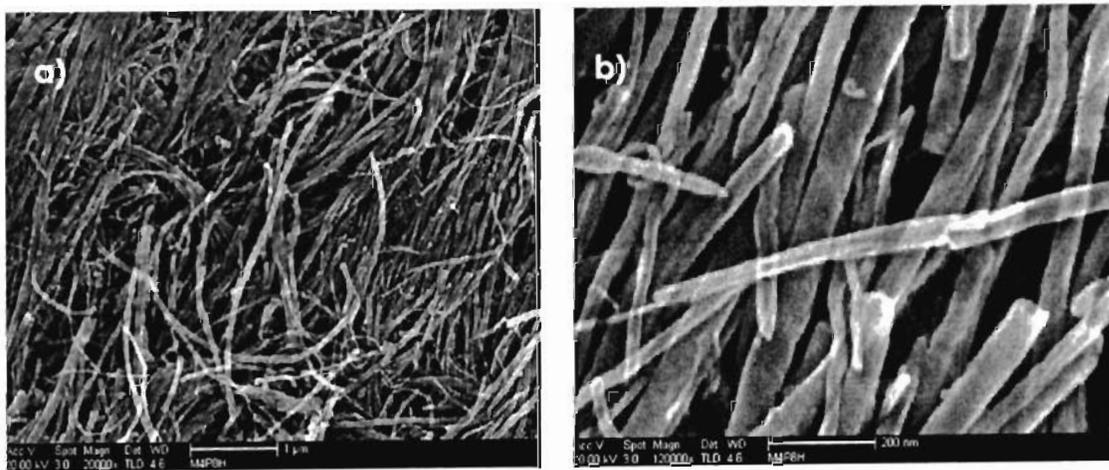


Figura 5.26 Imagen SEM de la muestra MWCNT4-P8H, tomadas a diferentes magnificaciones a) $1 \mu\text{m}$, b) 200nm.

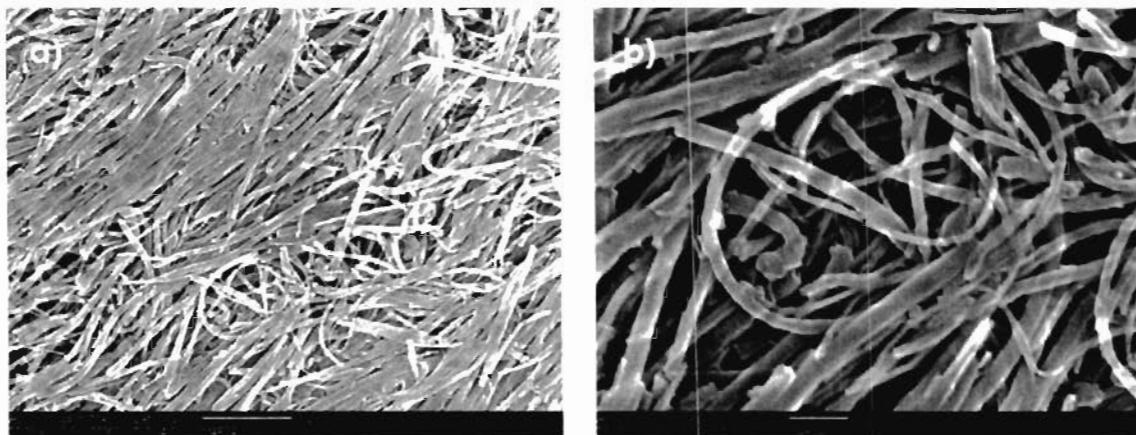


Figura 5.27 Imagen SEM de la muestra MWCNT4-P24H, tomadas a diferentes magnificaciones a) $1 \mu\text{m}$, b) 200nm .

Las características que presentan las imágenes de SEM de las figuras 5.19 a la 5.27, están de cierta manera relacionadas a los resultados obtenidos por rayos X, ya que las muestras que presentan casi ninguna impurezas y mayor densidad de nanotubos tienen una menor dispersión de datos de distancia interplanar.

El proceso de purificación que se aplicó a las muestras de nanotubos (excepto a la muestra SWCNT0-P) es óptimo para remover la mayor cantidad de impurezas no deseadas y homogenizar la distribución de diámetros de los nanotubos, así como un aumento en la densidad. Surgiendo este efecto en los difractogramas en la distribución homogénea de valores de distancia interplanar y semianchos medios FWHM, así como también en una mejor definición en las curvas de difracción.

La existencia de defectos en los nanotubos de carbono no es muy apreciable con esta técnica, por lo que se requiere el apoyo de otra técnica como la microscopía de transmisión de electrones. En Rayos X de alta resolución proporciona esta característica por medio del ancho medio de las curvas de difracción.

5.4.2 Espectroscopia Raman

El tiempo de adquisición de datos por Raman fue de 60 segundos, esto para disminuir los efectos de calentamiento de la muestra. Se calibra la posición espectral absoluta tomando como referencia la línea del Si (521 cm^{-1}).

Se efectuaron medidas de dispersión Raman en las frecuencias de $75\text{-}300\text{cm}^{-1}$ correspondientes a modos de respiración radial RBM (frecuencia que es inversamente proporcional al diámetro de los nanotubos) características en nanotubos de una sola capa, en el rango de $1330\text{ - }1600\text{cm}^{-1}$ se encuentran los modos vibracionales característicos para los nanotubos de múltiples capas (reportados en la literatura):

- a) D ($\approx 1347\text{ cm}^{-1}$), este modo se observa cuando se pierde la simetría traslacional de la red 2D del grafito. Cuando aparece el modo vibracional indica la presencia de defectos en las paredes de los nanotubos.
- b) El modo tangencial G ($\approx 1578\text{ cm}^{-1}$) corresponde a estiramientos tangenciales de los átomos de carbono en una red hexagonal en segunda dimensión; independiente del radio de los nanotubos ^[15,16,22,37,38].

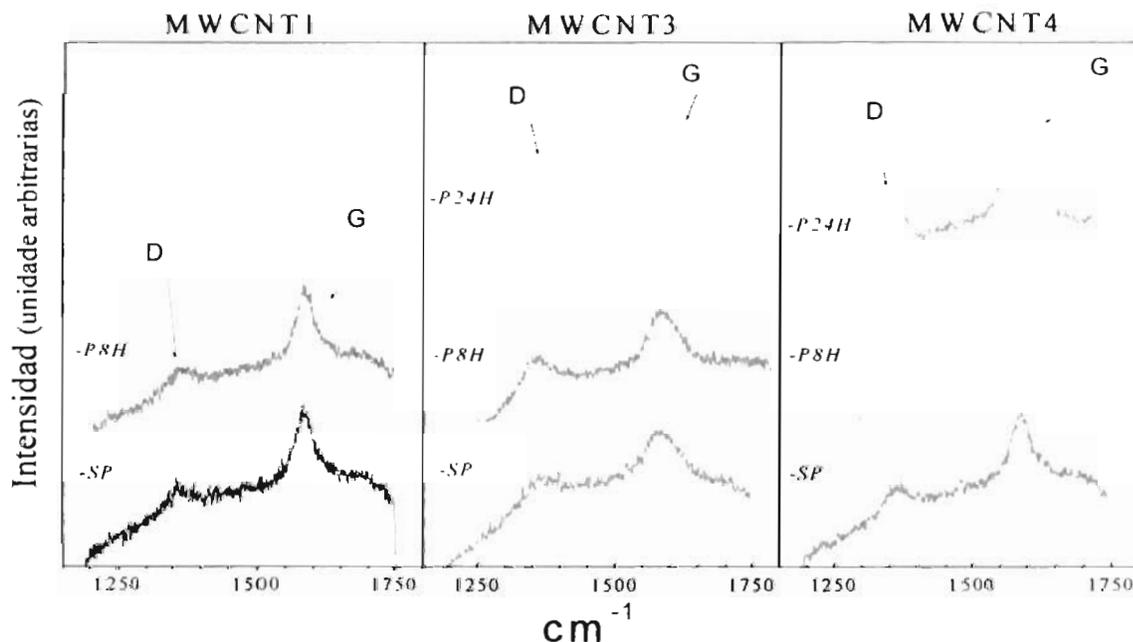


Figura 5.28 Espectro Raman para las diferentes muestras nanotubos de carbono de múltiples capas, en donde se presentan los modos vibraciones D y G.

Con base en los resultados obtenidos de algunas publicaciones de caracterización de nanotubos por espectroscopia Raman ^[15,24,37,38]. En las figuras 5.29 y 5.30 se grafican los valores de frecuencia para los modos vibracionales D y G de cada una de las muestras de nanotubos, así mismo la relación de sus intensidades.

El diagrama de la figura 5.29, se representan las posiciones de los modos vibracionales D y G, obtenidos a partir de los espectros Raman para cada muestra;

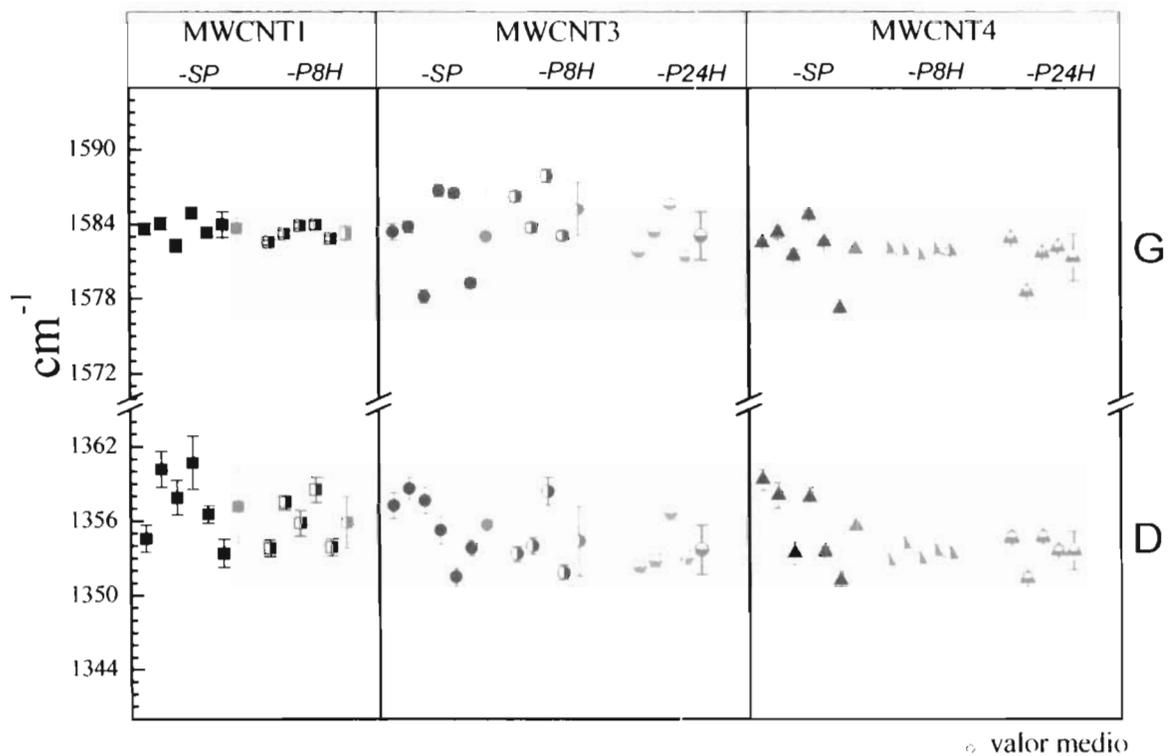


Figura 5.29 Gráfico donde se representan los modos D y G correspondientes para cada muestra de nanotubos de múltiples capas.

Con la presencia del modo D en todas las muestras de nanotubos de múltiples capas se sabe que los nanotubos tienen defectos en su estructura.

En la muestra MWCNT1 el modo vibracional G permanece invariante de posición tanto para la muestra purificada (P8H) y para la no purificada (SP) con un valor promedio

en frecuencia para ambas de 1583 cm^{-1} , aunque para la muestra purificada se tiene una dispersión de datos menor que el caso de la no purificada. En la banda D también ocurre una menor dispersión de datos para la muestra purificada; las posiciones de las bandas se encuentran en 1355 y 1357 cm^{-1} para MWCNT1-P8H y MWCNT1-SP respectivamente.

En MWCNT3 existe una dispersión de datos mayor en los modos vibraciones correspondiente para la muestra impurificada (-SP); el modo vibracional G de 1583 cm^{-1} para P24H y S, y para P8H de 1585 cm^{-1} ; en el caso de la banda D se tienen una media de 1353 cm^{-1} para la muestra purificada MWCNT3-P24H, 1354 cm^{-1} para MWCNT3-P8H y 1355 cm^{-1} para MWCNT3-SP.

Para MWCNT4 al igual que los casos anteriores se tienen el mismo comportamiento en una mayor dispersión de datos para nanotubos sin purificar. El modo vibracional G es 1581 cm^{-1} aproximado para las tres diferentes muestras y para el modo D se tiene 1353 , 1353 y 1355 cm^{-1} para P24H, P8H y SP respectivamente.

En general se encontró que para las muestras no purificadas la dispersión de datos de la frecuencia de los modos vibracionales D y G es mayor y esta se reduce en menor grado cuando la muestra es purificada con ácido. La posición de la banda G después de purificar las muestras no presentan, en promedio cambios, sin embargo el modo vibracional D se mueve a frecuencias menores cuando la muestra es purificada.

Una característica para conocer el grado de desorden estructural de los nanotubos por Raman, es la relación numérica entre las intensidades de los modos D y G ^[16,37,38] (relacionado estrechamente a defectos, daños en la estructura), entre menor sea esta relación, menor es la estimación de la cantidad de defectos existentes en los nanotubos. En la figura 5.23 se representa esta característica obtenida partir de los resultados experimentales.

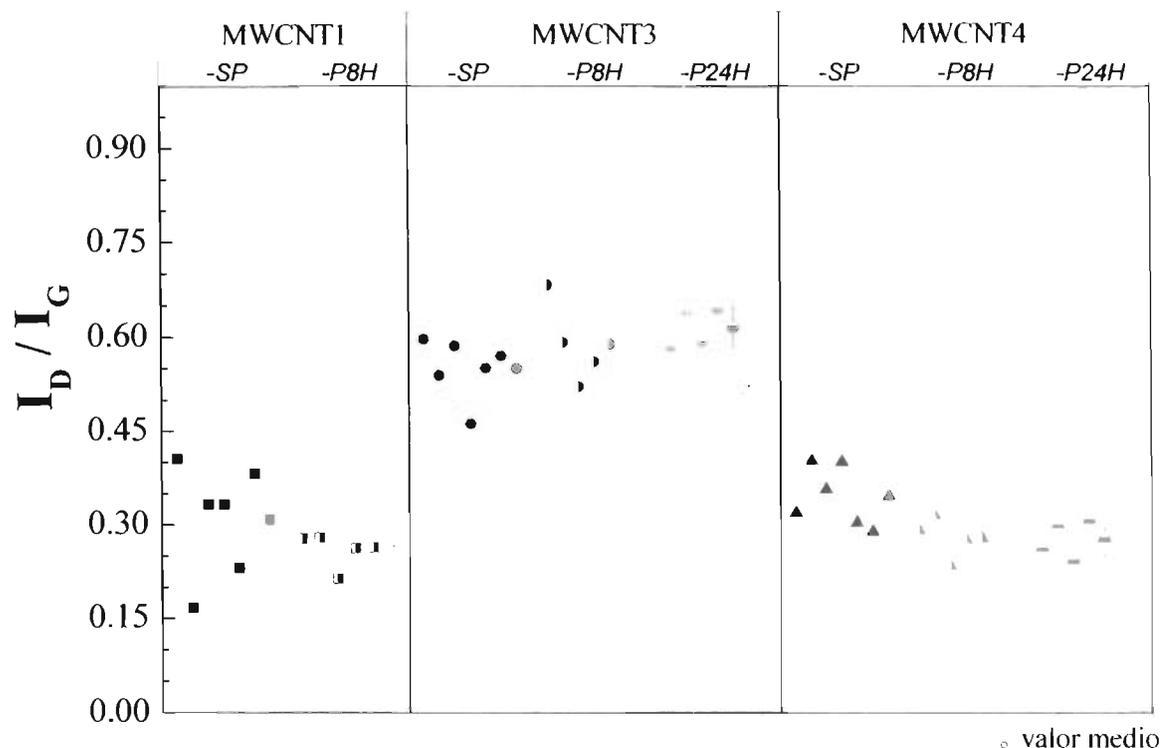


Figura 5.30 Valores de relación de intensidades de los modos vibracionales D y G, para las muestras de los nanotubos MWCNT.

La dispersión de valores de radio entre intensidades depende de la purificación de los nanotubos, así que para nanotubos purificados la dispersión es menor (esta característica ha estado presente también en la caracterización de estas mismas muestras por difracción de rayos X de alta resolución HR-XRD). El proceso de purificación aplicado a los nanotubos reduce en un bajo grado los defectos en las muestras MWCNT1 y MWCNT4.

En MWCNT3 el valor promedio del conjunto de valores para la muestra purificada P24H y P8H es mayor que el caso de nanotubos sin purificación SP (para este mismo lote), esto se debe a que esta clase de nanotubos antes de ser purificados tienen impurezas de nitrógeno las cuales en algunos casos se encuentran ocupando sitios de átomos de carbono y después de la purificación dejan estos sitios y disminuyen la calidad cristalina de los nanotubos.

En resumen, los nanotubos dopados con nitrógeno MWCNT3-SP tienen una mayor cantidad de defectos que los nanotubos que solamente contiene impurezas de Fe, al aplicarle el proceso de purificación por ácido a la muestra citada anteriormente se aumentan los defectos en los nanotubos; siendo el caso contrario para las otras muestras.

Muestra de nanotubos	Modos vibraciones		$\frac{I_D}{I_G}$	
	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})		
MWCNT1	-SP	1357.221 ± 2.947	1583.686 ± 0.876	0.308±0.091
	-P8H	1355.935 ± 2.111	1583.306 ± 0.622	0.259±0.026
MWCNT3	-SP	1355.724 ± 2.681	1583.023 ± 3.618	0.550±0.048
	-P8H	1354.530 ± 2.807	1583.097 ± 1.935	0.589±0.068
	-P24H	1353.746 ± 1.995	1585.296 ± 2.217	0.617±0.031
MWCNT4	-SP	1355.610 ± 3.286	1581.993 ± 2.568	0.346±0.048
	-P8H	1353.375 ± 0.636	1581.850 ± 0.231	0.281±0.033
	-P24H	1353.664 ± 1.552	1581.347 ± 1.894	0.281±0.030

Tabla 5.5 Valores promedio de los modos vibracionales D y G para las muestras de nanotubos de carbono.

En espectro Raman para los nanotubos de una sola capa se encuentra en la figura 5.31 de donde se puede observar altas intensidades para el modo vibracional G y los modos vibracionales RBM.

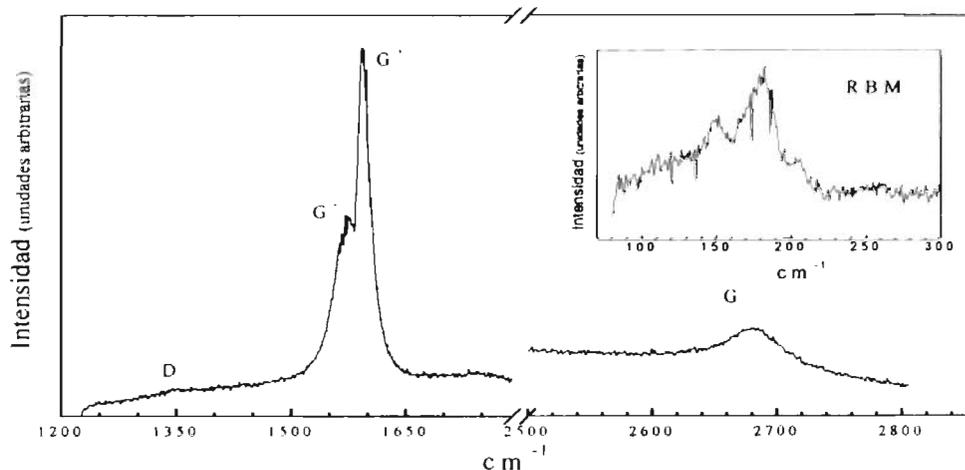


Figura 5.31 Espectro Raman para la muestra de nanotubos de una capa (SWCNT0-P).

La muestra SWNT0-P se caracterizó por Raman, donde se calcularon radios externos de 1.192 nm-1.78 nm, empleando la relación

$$\nu(cm^{-1}) = \frac{248}{d_r(nm)} \quad (5.2)$$

obtenida a partir del artículo de C. Domingo et al. ^[38] ;

Capítulo 6

CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación puede servir como una técnica alternativa de caracterización estructural de nanotubos de carbono. Obteniendo resultados favorables y de gran interés. Así como también, puede ser la guía para profundizar el análisis de la estructura de los nanotubos por medio de la caracterización de rayos X de alta resolución (HR-XRD).

Los resultados obtenidos muestran que el empleo de esta técnica de alta resolución, pueden proporcionar características estructurales de muestras de nanotubos de carbono con buena confiabilidad. De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

Nanotubos de múltiples capas (MWCNT)

- En la muestra MWCNT1, antes de ser purificada (-SP) tiene una distribución inhomogénea de distancias interplanares correspondientes al plano (002). Cuando es sometida al proceso de purificación con ácido nítrico (-P8H) la distancia interplanar es similar en las diferentes zonas de la muestra, es decir las distancias se homogenizan. La reducción de la inhomogeneidad es aproximadamente de 30%; así también el valor medio de la distancia interplanar, reduciendo de 3.431 a 3.357Å. Lo anterior se debe a que la purificación con ácido oxida las partículas metálicas en toda la muestra, revelando con más profundidad la calidad cristalina de la muestra.

- En esta misma muestra MWCNT1 se tiene prácticamente la misma calidad de los nanotubos antes y después de la purificación; indicando que este proceso de purificación no daña la estructura de los nanotubos.
- La muestra MWCNT4 impurificada (-SP) donde el proceso de crecimiento fue similar a MWCNT1, se tiene una distribución inhomogénea de diámetros y con un valor medio similar de distancia interplanar de 3.432 Å. Sin embargo la calidad cristalina de los nanotubos es menor.
- La muestra de nanotubos MWCNT3-SP (dopada con nitrógeno) tiene una calidad cristalina menor con respecto a las otras muestras de nanotubos de varias paredes sin purificar (no contienen este tipo de impureza) que se analizaron. El proceso de purificación por ácido aplicado daña la estructura de los nanotubos.
- Parte de los resultados anteriores son corroborados cualitativamente con las mediciones de SEM y cuantitativo con Raman para las muestras MWCNT1, en donde se tienen resultados que concuerdan con los obtenidos por difracción de rayos X.
- En las imágenes por SEM de la muestra MWCNT1-SP (no purificados) se tiene distribución inhomogénea de diámetro, así como la presencia de partículas pequeñas, y estructuras de nanotubos en forma de espiral. La imagen de MWCNT1-P8H (purificados) muestra distribución de diámetros más uniforme, una mayor densificación de nanotubos y no existe la presencia de partículas.
- La espectroscopía Raman para estos nanotubos muestra una menor calidad de las muestras para los nanotubos que están dopados con nitrógeno (MWCNT3). Cuando las muestras de nanotubos son purificadas con ácido aumenta su calidad cristalina y MWCNT3-SP es dañada. Estos resultados también concuerdan con los de rayos X.

Nanotubos de una capa (SWCNT)

- En la muestra purificada SWCNT0-P, los valores para distancia interplanar de los nanotubos presentan una dispersión de datos pequeña, lo cual indica una distribución homogénea de la distancia interplanar en toda la muestra.

- Se encontró que el valor estadístico del valor medio de distancia interplanar (002) de los nanotubos SWCNT0-P es de $d_{(002)} = 3.265 \text{ \AA}$, el cual es inferior al valor calculado para el grafito ($d_{(002)HOPG} = 3.354 \text{ \AA}$). Esto se debe a una deformación por esfuerzos de compresión, ocasionados por la tendencia de los nanotubos a juntarse en formar ramilletes.
- El valor medio d FWHM es $1.283^\circ/2\theta$ y la dispersión de datos son pequeños en comparación con muestras de nanotubos impurificadas (en referencia a los nanotubos de múltiples capas); lo anterior da referencia de que el proceso de purificación empleado para estos nanotubos influye en el aumento de la calidad cristalina (dependiendo el proceso de purificación que se emplea).
- De el estudio de dispersión Raman se obtuvieron a partir de los modos vibracionales distribuciones de diámetros de 1.192nm a 1.780nm.
- Las imágenes obtenidas por microscopia de barrido electrónico (SEM) muestran para los nanotubos SWCNT0-P la existencia de impurezas y de diámetros muy superiores a los valores comunes para este tipo de nanotubos, lo que confirma que los nanotubos se encuentran muy aglomerados (formando ramilletes) comprimiéndose entre ellos, lo cual coincide con los resultados de rayos X.

Del análisis de la distancia interplanar del plano (002) de los nanotubos de carbono por medio de la técnica de difracción de rayos X de alta resolución, se encontraron valores diferentes de distancia interplanar correspondiente a diferentes zonas de una muestra de nanotubos no purificados; la dispersión de este valor se presentó en menor grado para las muestras de nanotubos que pasaron por el proceso de purificación.

La distribución de impurezas dentro o entre los nanotubos de carbono, así como los defectos existentes entre las paredes, no se encuentran distribuidos de manera uniforme en toda la muestra de nanotubo, por lo que no es suficiente el análisis hecho a una sola curva de difracción de rayos X de alta resolución para el estudio general estructural de una

muestra de nanotubos de carbono. En general grandes cantidades de nanotubos, no necesariamente tienen las mismas características estructurales.

Con la caracterización por HRXRD del plano de difracción (002) de los nanotubos de carbono se desarrolló un método para conocer la pureza de los nanotubos de carbono. Esto indica que los nanotubos no son necesariamente homogéneos estructuralmente, ya sea porque tienen defectos, impurezas o por que están sometidos a deformaciones producidas por esfuerzos los cuales habría que identificar. Así mismo dos muestras que contengan nanotubos con similares características de crecimiento, no necesariamente tienen las mismas características estructurales.

ANEXOS

A. Tablas de los valores de las curvas de difracción del plano (002)

En esta sección se presentan las tablas que contienen los valores numéricos de posiciones angulares, anchos medios FWHM correspondiente a las curvas de rotación de las figuras 5.4 a la 5.10. Cada tabla tiene su correspondiente valor medio con su desviación estándar.

MWCNT1

	2θ (grados) ±0.001	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ±0.004	ε (deformación)
1	26.041	3.418	1.342	0.019
2	25.579	3.479	1.376	0.037
3	25.583	3.479	1.339	0.037
4	26.175	3.401	1.348	0.014
5	25.931	3.433	1.411	0.023
6	25.945	3.431	1.374	0.023
7	26.376	3.376	1.376	0.006
Promedio	25.9477 ± 0.110	3.431 ± 0.014	1.367 ± 0.009	0.0230 ± 0.004

Tabla A1 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra MWCNT 1-SP.

	2θ (grados) ± 0.002	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ± 0.005	ϵ (deformación)
1	26.569	3.352	1.323	-5.2E-4
2	26.576	3.351	1.311	-7.8E-4
3	26.561	3.353	1.344	-2.3E-4
4	26.352	3.379	1.351	0.0075
5	26.566	3.352	1.314	-4.1E-4
6	26.634	3.344	1.373	-0.0029
7	26.452	3.366	1.365	0.0038
Promedio	26.530 ± 0.036	3.357 ± 0.004	1.340 ± 0.009	0.0009 ± 0.0013

Tabla A 2 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra MWCNT 1-P8H.

MWCNT3

	2θ (grados) ± 0.004	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ± 0.019	ϵ (deformación)
1	26.328	3.382	1.764	0.0084
2	26.476	3.363	2.207	0.0029
3	26.483	3.3628	1.815	0.0026
4	25.870	3.441	1.654	0.0259
5	25.761	3.455	1.838	0.0302
6	26.108	3.410	1.908	0.0168
7	26.424	3.370	1.660	0.0048
8	26.344	3.380	1.702	0.0078
Promedio	26.224 ± 0.098	3.395 ± 0.012	1.818 ± 0.063	0.012 ± 0.003

Tabla A3 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra MWCNT 3-SP.

	2θ (grados) ± 0.001	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ± 0.004	ε (deformación)
1	25.459	3.495	1.528	0.042
2	25.530	3.486	1.510	0.039
3	25.174	3.534	1.542	0.053
4	25.376	3.507	1.488	0.045
5	25.260	3.522	1.522	0.050
6	25.296	3.517	1.55	0.048
7	25.259	3.523	1.479	0.050
8	25.192	3.532	1.507	0.053
Promedio	25.318 ± 0.126	3.515 ± 0.017	1.520 ± 0.033	0.048 ± 0.005

Tabla A4 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra MWCNT 3-P8H.

	2θ (grados) ± 0.002	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ± 0.007	ε (deformación)
1	26.351	3.379	1.492	0.0075
2	26.164	3.403	1.510	0.0146
3	26.004	3.423	1.430	0.0208
4	25.866	3.441	1.474	0.0261
5	25.809	3.449	1.465	0.0283
6	25.783	3.452	1.562	0.0294
Promedio	25.996 ± 0.224	3.424 ± 0.028	1.488 ± 0.044	0.0211 ± 0.008

Tabla A5 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra MWCNT 3-P24H.

MWCNT4

	2θ (grados) ±0.005	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ±0.015	ε (deformación)
1	26.048	3.417	1.580	0.0190
2	25.904	3.436	1.301	0.0246
3	25.790	3.451	1.342	0.0291
4	26.204	3.398	1.703	0.0130
5	26.423	3.370	1.526	0.0048
6	25.865	3.441	1.533	0.0261
7	25.539	3.485	1.765	0.0390
8	25.759	3.455	1.788	0.0303
Promedio	25.942 ± 0.097	3.432 ± 0.012	1.567 ± 0.064	0.023 ± 0.003

Tabla A6 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra MWCNT 4-SP.

	2θ (grados) ± 0.001	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ± 0.004	ε (deformación)
1	25.294	3.518	1.335	0.048
2	25.389	3.505	1.360	0.045
3	25.318	3.514	1.302	0.047
4	25.338	3.512	1.439	0.047
5	25.379	3.506	1.416	0.045
6	25.407	3.502	1.401	0.044
7	25.356	3.509	1.367	0.046
Promedio	25.354 ± 0.040	3.510 ± 0.005	1.374 ± 0.040	0.046 ± 0.001

Tabla A7 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra MWCNT 4-P8H.

	2θ (grados) ± 0.002	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ± 0.004	ϵ (deformación)
1	26.394	3.374	1.357	0.0059
2	25.768	3.454	1.390	0.0299
3	25.922	3.434	1.403	0.0239
4	26.020	3.421	1.296	0.0201
5	26.047	3.418	1.336	0.0191
Promedio	26.030 ± 0.230	3.420 ± 0.029	1.356 ± 0.042	0.0197 ± 0.008

Tabla A8 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra MWCNT 4-P24H.

SWCNT0

	2θ (grados) ± 0.003	d(002)B (Å)	FWHM (grados) ± 0.007	ϵ (deformación)
1	27.292	3.2650	1.3519	-0.026
2	27.188	3.2773	1.2698	-0.022
3	27.299	3.2642	1.281	-0.026
4	27.301	3.2639	1.2842	-0.026
5	27.199	3.2760	1.2571	-0.023
6	27.475	3.2437	1.2593	-0.032
Promedio	27.292 ± 0.042	3.265 ± 0.004	1.283 ± 0.014	-0.026 ± 0.001

Tabla A9 Valores representativos de cada curva de difracción para la muestra SWCNT0-P.

B. Análisis de las curvas de difracción de la muestras MWCNT1-P8H. Efectuando un ajuste a dos curvas gaussianas.

Aplicado el proceso de purificación de 8 horas a la muestra MWCNT1, se define en algunos picos de difracción del plano (002) la forma asimétrica en las curvas (figura 5.5), en donde se pueden ajustar dos curvas gaussianas, las cuales convolucionan para formar la línea de difracción. Las posiciones angulares de estas curvas están relacionadas con dos valores diferentes de espaciamiento entre las capas de los nanotubos de carbono distribuidos en la muestra.

En la figura B1 se presentan el ajuste de dos curvas efectuado a los picos de difracción del plano (002). En donde las líneas en colores azul y verde son las curvas de ajuste, y la convolución de estas esta representada por la curva en color rojo. La línea discontinua corresponde al valor angular del grafito para el plano (002).

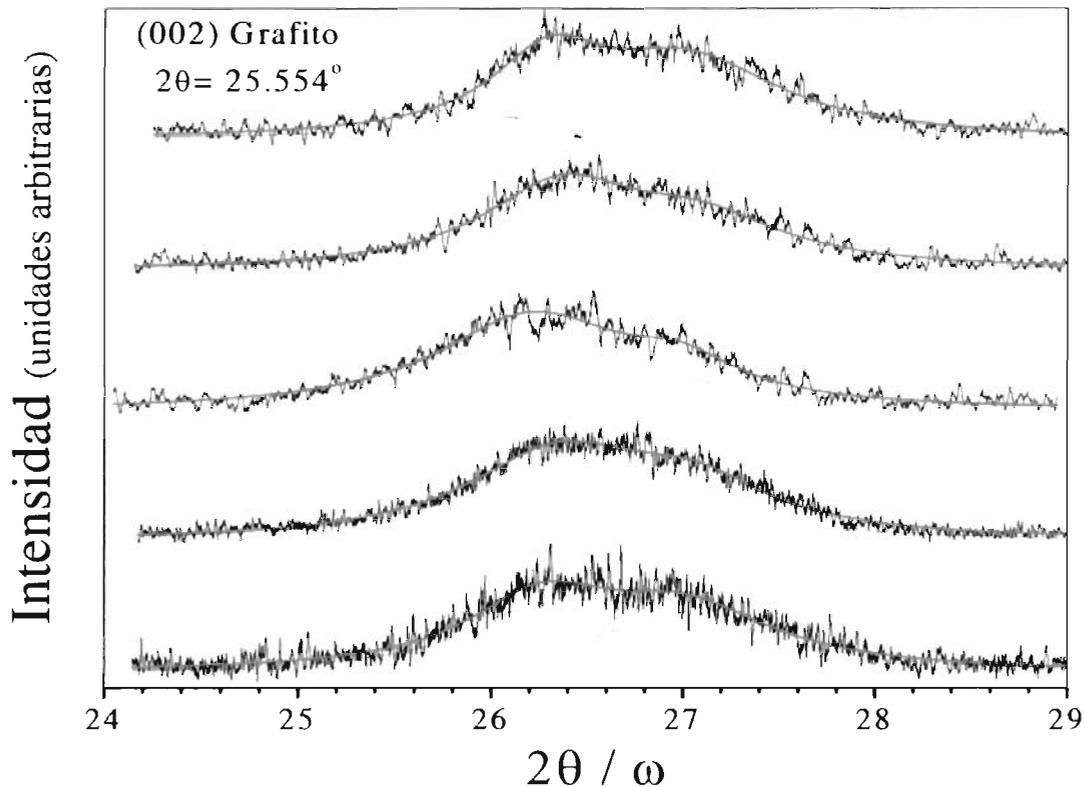


Figura B1 Curvas de difracción para el plano (002), correspondientes a la muestra MWCNT1-P8H.

En la figura B2 se muestran el valor de la posición angular correspondiente a cada curva de difracción. En donde las figuras rellenas de color rojo y azul representan los datos numéricos obtenidos de cada curva, las figuras rellenas representan el valor promedio de las posiciones angulares de cada curva. El dato en color rojo es el valor medio obtenido de ajustar a estas curvas una gaussiana (análisis efectuado en el capítulo 5).

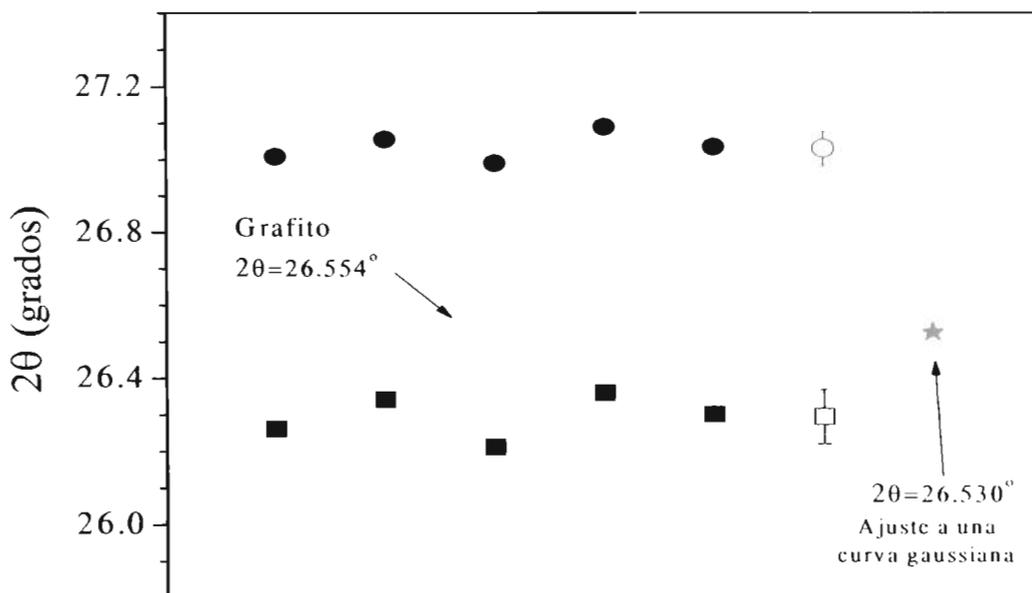


Figura B2 Datos e posiciones angulares para las curvas de difracción del plano (002) .

Con el ajuste a dos curvas gaussianas a cada línea de difracción, se encontró que las posiciones angulares se encuentran por encima y por debajo de línea que representa la posición angular del grafito altamente orientado para ese mismo plano.

Los valores medios de posición angular son $2\theta=26.295^\circ$ y 27.035° , indicando la existencia deformaciones de tensión y compresión en los nanotubos, localizados de forma uniforme en la muestra de nanotubos.

Los semianchos FWHM para las dos curvas de ajuste son aproximadamente $1^\circ/2\theta$, en todas las líneas de difracción analizadas. Se tienen estructuras libres de mayor parte de defectos, esto a base de los resultados obtenidos previamente a esta muestra antes de ser sometida al proceso de purificación ($\approx 1.367^\circ/2\theta$).

En la tabla B1 se encuentran los valores numéricos del ajuste a las gaussianas así como resultados representativos. Los datos con fondo gris, representan el promedio de los valores de posiciones angulares, distancia entre el plano (002), semianchos FWHM y deformación ε .

	MWCNT1-P8H							
	1				2			
	2θ (grados) ± 0.010	$d_{(002)}$ (Å)	FWHM ± 0.012	ε	2θ (grados) ± 0.019	$d_{(002)}$ (Å)	FWHM ± 0.022	ε
1	26.261	3.390	0.936	0.010	27.009	3.298	1.138	-0.016
2	26.342	3.380	1.168	0.007	27.055	3.293	1.001	-0.018
3	26.212	3.397	1.243	0.012	26.99	3.300	0.705	-0.015
4	26.361	3.378	1.005	0.007	27.089	3.289	1.056	0.019
5	26.302	3.385	0.744	0.009	27.034	3.295	1.195	0.017
Pro me dio	26.295 ± 0.060	3.386 ± 0.007	1.019 ± 0.196	0.009 ± 0.002	27.034 ± 0.038	3.295 ± 0.004	1.019 ± 0.190	0.0174 ± 0.001

Tabla B1 Datos representativos de las curvas de difracción para el plano (002) de la muestra SWCNT0-P.

C. Tablas de datos correspondientes a los espectros de Raman

Las siguientes tablas de datos corresponden a las medidas efectuadas con el equipo de espectroscopía Raman a las diferentes muestras de nanotubos. Estos datos fueron presentados en el capítulo 5 de forma de un gráfico representativo.

MWCNT1					
Muestra de nanotubos	D (cm^{-1}) ± 1.050	I _D (u.a.)	G (cm^{-1}) ± 0.411	I _G (u.a.)	I _D / I _G
-SP	1354.573	0.854	1583.630	1.372	0.406
	1360.192	0.497	1584.041	0.895	0.167
	1357.891	0.487	1582.260	1.448	0.333
	1360.709	0.343	1584.898	1.448	0.333
	1356.557	1.323	1583.323	0.518	0.231
	1353.409	0.918	2583.964	1.552	0.382
Promedio/sd	1357.221 ± 2.947		1583.686 ± 0.876		0.30867 ± 0.091
-P8H	1353.831	1.206	1582.554	4.332	0.278
	1357.509	1.117	1583.245	3.985	0.280
	1355.869	0.615	1583.911	2.864	0.214
	1358.551	0.785	1583.956	2.980	0.263
	1353.915	1.311	1582.867	4.956	0.264
	1355.395		1583.306		0.259
Promedio/sd	± 2.111		± 0.622		± 0.026

Tabla C1 Valores representativos de cada espectro Raman, para la muestra MWCNT1.

MWCNT3					
Muestra de nanotubos	D (cm^{-1}) ± 0.720	I_D (a.u.)	G (cm^{-1}) ± 0.411	I_G (a.u.)	I_D / I_G
-SP	1357.300	0.780	1583.401	1.305	0.597
	1358.642	1.005	1583.801	1.863	0.539
	1357.696	0.831	1578.215	1.418	0.586
	1355.302	0.749	1586.831	1.619	0.462
	1351.555	1.286	1586.628	2.331	0.551
	1353.582	1.191	1579.267	2.086	0.570
	Promedio/sd	1355.724 ± 2.681		1583.0.23 ± 3.618	
-P8H	1353.383	1.481	1586.365	2.168	0.683
	1354.017	1.305	1583.743	2.205	0.591
	1358.425	0.968	1587.977	1.855	0.521
	1351.896	1.418	1583.101	2.528	0.560
	1354.430		1585.296		0.589
	Promedio/sd	± 2.807		± 1.138	
-P24H	1352.367	2.275	1581.820	3.881	0.586
	1352.834	2.032	1583.437	3.157	0.643
	1356.707	1.667	1585.694	2.806	0.594
	1353.077	1.540	1581.440	2.379	0.647
	1353.746		1583.097		0.617
	Promedio/sd	± 1.995		± 1.935	

Tabla C2 Valores representativos de cada espectrograma Raman para la muestra MWCNT3.

WCNT4					
Muestra de nanotubos	D (cm^{-1}) ± 0.500	I _D (a.u.)	G (cm^{-1}) ± 0.260	I _G (a.u.)	I _D / I _G
-SP	1359.373	0.888	1582.513	2.767	0.320
	1358.122	0.690	1583.375	1.711	0.403
	1353.430	1.005	1581.518	2.806	0.358
	1357.934	1.061	1584.755	2.635	0.402
	1353.581	1.847	1582.565	6.043	0.305
	1351.220	0.999	1577.237	3.427	0.291
Promedio/sd	1355.610 ± 3.286		1581.993 ± 2.568		0.346 ± 0.048
-P8H	1352.781	1.526	1582.049	5.210	0.292
	1354.165	1.733	1581.880	5.476	0.316
	1352.947	1.487	1581.518	6.296	0.236
	1353.608	1.771	1581.953	6.351	0.278
	1353.375		1581.850		0.281
Promedio/sd	± 0.636		± 0.231		± 0.033
-P24H	1354.731	1.961	1582.881	7.368	0.266
	1351.469	2.170	1578.598	7.145	0.303
	1354.793	2.094	1581.710	8.446	0.247
	1353.663	2.193	1582.199	7.050	0.311
	1353.664		1581.347		0.281
Promedio/sd	± 1.664		± 1.894		± 0.030

Tabla C3 Valores representativos de cada espectro Raman de la muestra MWCNT4.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Iijima; *Nature* **354**, 264 (1991).
- [2] G. Xu, Z.-C. FENA, Z. Popovic, J.-Y. Lin, J. J. Vittal; *Adv. Mater.* **13**, 4 (2001).
- [3] A. Burian, J. C. Dore, H. E. Fischer, J. Sloan; *Phys. Rev. B* **59**, 1665 (1999).
- [4] E. Pasqualini; *Phys. Rev. B : Cond. Matter* **56**, 7751 (1997).
- [5] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi; *Phys. Rev. B* **48**, 1907 (1993).
- [6] J. T. Drotar, B. Q. Wei, Y.-P Zhao, G. Ramanath, P. M. Ajayan, T.-M. Lu, G.-C. Wang; *Phys. Rev. B* **64**, 125417 (2001).
- [7] D. Reznik, C. H. Olk, D. A. Neumann, J. R. D. Copley; *Phys. Rev. B* **52**, 116 (1995).
- [8] M. Abe, H. Kataura, H. Kira, T. Kodama, S. Suzuki, Y. Achiba, K.-I. Kato, M. Takata, A. Fujiwara, K. Matsuda, Y. Maniwa; *Phys. Rev. B* **68**, 041405 (2003).
- [9] F. Y. Wu, H. M. Cheng; *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38**, 4302 (2005).
- [10] Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, X. Zhao, S. Iijima, Y. Ando; *Phys. Rev. B* **64**, 073105 (2001).
- [11] Y. Maniwa, Y. Kamazawa, Y. Saito, H. Tou, H. Kataura, H. Ishii, S. Suzuki, Y. Achiba, A. Fujiwara, H. Suematsu ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L668 (1999).
- [12] O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez, S. H. Glarum; *Science* **263**, 1744 (1994).
- [13] S. Amelinckx, D. Bernaerts, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt; *Science* **267**, 1334 (1995).
- [14] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley; *Science* **273**, 483 (1996).
- [15] T. Belin, F. Epron; *Materials Science and Engineering B* **119**, 105 (2005).

-
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M. G. Dresselhaus; *Physical Properties of carbon nanotubes*. London, Imperial Press 1998.
- [17] Harris Peter J. F.; *Carbon nanotubes and related structures: new material for the twenty-first century*. Cambridge, Cambridge University 1999.
- [18] Tesis de Maestría, Mariela Bravo Sánchez; *Caracterización de nanoestructuras por espectroscopias de fuerzas*. UASLP, IICO (2006).
- [19] Cullity B. D. (1956); *Elements of X- ray Diffraction*. Reading M. A. Addison-Wesley.
- [20] B. E. Warren; *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley.
- [21] M.A. Vidal, B. Salazar, M. E. Constantino; *Elementos de Difracción de Rayos X de alta resolución*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, México D.F. 1997.
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio; *Phys. Reports* **409**, 47 (2005)
- [23] Harol P. Klug, Leroy E. Alexander; *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley- Interscience. Second Edition.
- [24] J. P. Lu; *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1297 (1997).
- [25] C.-H. Kiang, M. Endo, P. M. Ajayan, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus; *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1869 (1998).
- [26] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
- [27] F. Fisher, C. Brison; "Carbon Nanotubes literature review", Department of Mechanical Engineering, Northwestern University (2001).
- [28] R. S. Ruó, D. Qian, W. K. Liu; *Comptes Rendus Physique* **4**, 993 (2003).
- [29] A. H. Barber, R. Andrews, L. S. Schandler, H.D. Wagner; *Appl. Phys. Lett.* **87**, 203106 (2005).
- [30] T. Chang, J. Geng, X. Guo; *Appl. Phys. Lett.* **87**, 251929 (2005).
- [31] S. Gupta, K. Dharamvir, V. K. Jindal; *Phys. Rev. B* **72**, 165428 (2005).
- [32] B. Lukic, J. W. Seo, R. R. Bacsa, S. Delpeux, F. Beguin, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Kis, S. Jenny, A. J. Kulik, L. Forro; *Nanoletters* **5**,2074 (2005).
- [33] W. J. Prince, S. A. Leigh, S. M. Hsu, T. E. Patten, G. Liu; *J. Phys. Chem. A* **110**, 1382 (2006).
- [34] *Material Research Diffractometer, Systems Installation Manual*. PHILLIPS.

- [35] D. Keith Bowen, Brian K. Tanner; "High Resolution X-ray Diffractometry and Topology". Taylor & Francis (2001).
- [36] Dr. Manfred Schuster, Dr. Nikolaus Herres; "An introduction to High-Resolution X-Ray Diffractometry". Siemens Spectramex.
- [37] Y. Li, X. B. Zhang, X.Y. Tao, J. M. Xu, F. Liu, G. L. Xu; *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* **18**, 389 (2005).
- [38] Concepción Domingo y Gonzalo Santoro, "Espectroscopia Raman aplicada a nanotubos de carbono". *Opt. Pura Apl.* **40**, 175 (2007).
- [39] J. Yan, L. F. Yi and W. R. Zhong; *J. Serb. Chem Soc* **70**, 227 (2005).
- [40] J. Y. Huang, F. Ding and B. I. Yakobson; *Phys. Rev. Lett.* **100**, 035503 (2008).
- [41] M. Terrones and H. Terrones; *Appl. Phys. Lett.* **75**,3932 (1999).
- [42] D. Srivastava, M. Menon, C. Daraio, S. Jin, B. Sadanadan and A. M. Rao; *Phys. Rev. B* **69**, 153414 (2004).
- [43] M.T. Martínez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Couchet, T. Scoger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet and W.K. Maser; *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio*. "Cambios inducidos en nanotubos de carbono de capa única durante los procesos de purificación".
- [44] M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, H. -C. Charlie and P. M. Ajayan. *Science* **288**, 1226 (2000).

