

# ANÁLISIS DE NANOESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES DE CARBONO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

M. Estrada<sup>1</sup>, C. Reza San Germán<sup>1\*</sup>, P. Santiago<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ESIQIE-IPN, Ed. 8-UPALM, 07738 México D.F

<sup>2</sup>I.Física, UNAM, A.P. 20-364, 01000 México D.F.

[\\*creza@ipn.mx](mailto:creza@ipn.mx)

## RESUMEN

Estructuras unidimensionales de carbono fueron analizadas por medio de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia por pérdida de energía de electrones (EELS) y patrones de difracción de electrones en haz nanométrico (NBEDP), revelando por medio de la difracción de electrones los efectos de la baja dimensionalidad de los materiales cristalinos sobre la estabilidad estructural y las propiedades fisicoquímicas así como el tipo de patrones de difracción que se obtienen para estos casos (materiales unidimensionales huecos). Las estructuras unidimensionales exhibieron diferentes morfologías tales como tubos rectos y torcidos, ambos con irregularidades estructurales. Los resultados obtenidos abren la posibilidad de utilizar nanotubos de MoS<sub>2</sub> como moldes para la síntesis de sistemas en fase binaria en estructuras unidimensionales. En el trabajo se muestran también que las técnicas de alta resolución proporcionan información directa sobre la simetría de los arreglos unidimensionales, defectos y variaciones estructurales a pequeña escala.

## INTRODUCCIÓN

Las técnicas de análisis en microscopía electrónica son destructivas pero tienen asociados varios métodos de caracterización tanto de estructura como analítica. Por ejemplo, toma de imágenes de baja y alta resolución, análisis elemental, difracción de electrones, análisis de contraste por peso atómico, entre otros.

El comportamiento físico de las estructuras unidimensionales, en este caso nanotubos, depende de su ordenamiento estructural, dimensiones y defectos, lo que da como resultado una variación en sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas<sup>1</sup>. Los nanotubos pueden sintetizarse con metales en sus cavidades internas, también con compuestos orgánicos o inorgánicos, dichos nanotubos además pueden ser utilizados en catálisis<sup>2</sup>, nanoelectrónica y fotoelectrónica entre otros.

El alcance y manipulación de los materiales nanoestructurados involucra un extenso estudio de la distribución atómica y electrónica que determina las propiedades químicas, electrónicas y fotónicas de los materiales nanoestructurados<sup>3,4,5,6</sup>. Así, el uso de datos de caracterización de alta resolución, además de métodos de simulación molecular, permite el estudio de nanoestructuras con bastante detalle con respecto a los efectos de distribución básica sobre las características fisicoquímicas, que alternadamente, proporcionan los datos necesarios para el diseño y soporte de materiales<sup>7,8,9</sup>. Estos métodos se han utilizado en un esfuerzo por mejorar la comprensión del análisis en estructuras unidimensionales como son los nanotubos coaxiales sintetizados y de sus correspondientes características.

## ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

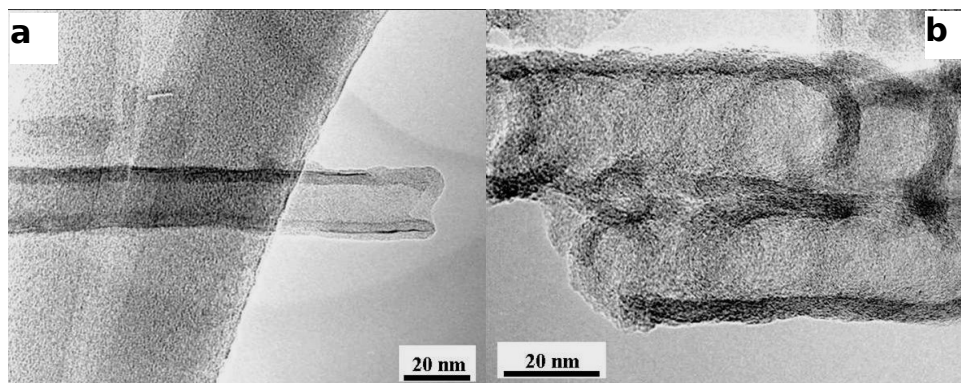
Se sintetizaron nanotubos de carbono vía descomposición térmica por medio del método del molde, de la misma manera en que fueron sintetizados los nanotubos de MoS<sub>2</sub>. A través de este mecanismo, se promovió la síntesis de nanotubos a partir de capas de carbono, el proceso de grafitización con el flujo del gas de propileno generó los nanotubos de carbono dentro del molde. Para observar en microscopía electrónica los nanotubos de carbono, se aislaron y fueron disueltos en una solución de NaOH 1M, utilizando una bomba de digestión ácida al elevar la temperatura a 120°C durante 12 horas. La solución de NaOH fue removida con una jeringa y sustituida con agua destilada, hasta

eliminar el NaOH y el remanente del molde disuelto. Finalmente se formó una suspensión con etanol y se depositó una gota en una rejilla de cobre.

La microscopía electrónica fue llevada a cabo en los microscopios JEOL-4000EX y en un analítico JEM 2010F FasTem. El microscopio 4000EX tiene un voltaje de aceleración de 400 kV y una resolución punto a punto de 0.17 nm. El microscopio 2010F es de tipo FEG (Field Emission Gun) el cual utiliza un cañón de electrones de emisión de campo  $ZrO_2/W$  Schottky, con un voltaje de aceleración de 200 kV, resolución punto a punto de 0.19 nm. Las imágenes en alta resolución fueron obtenidas en condición óptima de enfoque (condición de Scherzer)<sup>10</sup>.

En el modo imagen de un MET, cuando se observan los nanotubos en proyección horizontal, las paredes del tubo se observan con un alto contraste exhibiéndose como líneas rectas continuas, de una imagen se puede examinar el diámetro y longitud del tubo; también puede observarse la morfología la cual proporciona datos de helicidad cuando la magnificación del microscopio electrónico tiene una buena calibración.

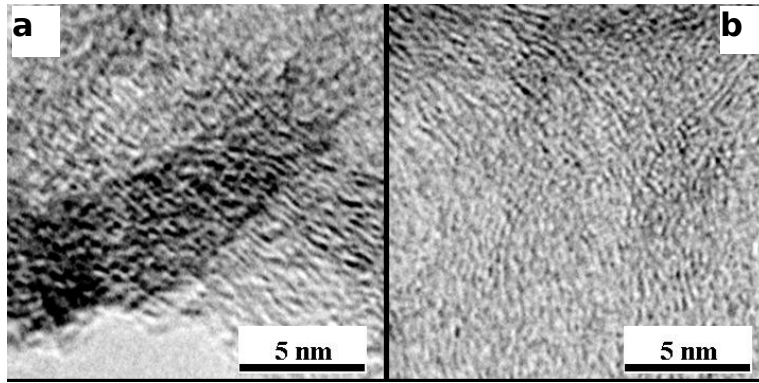
Buscando el contraste de estructuras tubulares se encontraron dos tipos bien definidos para nanotubos de carbono. La Figura 1a presenta una micrografía de un nanotubo de carbono a baja magnificación. Las estructuras tubulares muestran una disposición muy recta, distinguiéndose la rigidez de este tipo de nanotubos. El diámetro interno de los tubos fue desde 25 a 35 nm y la longitud promedio se encuentra en el intervalo de 400 a 900 nm. La figura 1b muestra otra forma de nanotubo de carbono. Se pueden distinguir segmentos rectos y curvos, siendo una característica de las estructuras de carbono. El diámetro interno de los tubos osciló desde 25 a 40 nm, mientras que la longitud promedio se encuentra en el intervalo de 500 a 900 nm.



**Fig. 1.** Micrografías a baja amplificación un nanotubo de Carbono. (modo imagen)

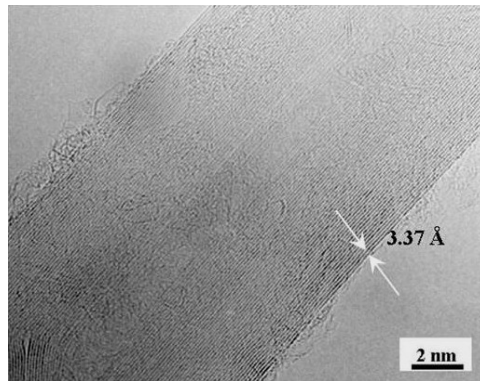
Cuando existen fuerzas y esfuerzos sobre los nanotubos, estos se deforman de manera cilíndrica; cada deformación corresponde a un esfuerzo elástico que tiende a restaurar el nanotubo. El resultado final es que los nanotubos cambian de forma bajo esfuerzos de torsión, compresión, etc. o simplemente al generar vacancias. Los nanotubos de carbono no se rompen al aplicarles fuerza, pero se acomodan a los esfuerzos dando entonces nanotubos torcidos o doblados, esto es lo que sucede para este tipo de nanotubos cuando se aplica temperatura para realizar la síntesis.

La Figura 2a ilustra imágenes a altas amplificaciones por METAR de nanotubos de carbono torcidos, se llegan a distinguir los contrastes característicos de las estructuras de carbono. En la Figura 2a se señala el contraste de los bordes de un tubo de carbono. La Figura 2b es una micrografía de la parte central del tubo, donde se observan patrones de franjas tipo Moiré, las cuales son producidas por el traslape de las zonas de la superficie y del fondo del tubo. Además, puede observarse en ambas figuras los contrastes curvos típicos que llegan a presentarse en estructuras tubulares torcidas.



**Fig. 2.** Micrografías a alta amplificación de un nanotubos de Carbono. a) paredes del tubo, b) interior del tubo

La Figura 3 ilustra un nanotubo de carbono, en ella se muestra la estructura laminar típica de las estructuras de carbono, siendo el contraste de otro tipo de estructura de carbono. La imagen fue tomada a altas amplificaciones. Se midieron las distancias entre láminas en 10 diferentes regiones delgadas para cada nanotubo, de un muestreo de 5 tubos. La distancia promedio fue de  $3.37 \text{ \AA}$ , cercano a la distancia interlamina reportada para el grafito ( $3.39 \text{ \AA}$ ), el cual se encuentra localizado en las franjas externas del tubo pertenecientes al plano (002).



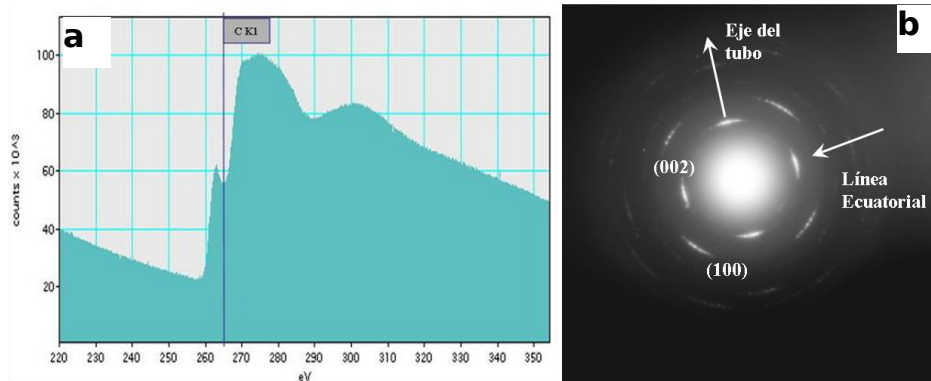
**Fig. 3** Micrografía a alta amplificación de un arreglo laminar de carbono.

La presencia del carbono en los tubos sintetizados fue verificada utilizando espectroscopía EEL en modo difracción. El espectro de EELS obtenido el cual se muestra en la Figura 4a reveló el perfil característico del C (K-edge) a 265 eV.

La muestra también fue analizada por medio de difracción de electrones. En la Figura 4b se muestra la imagen del patrón de difracción de electrones en donde se observan algunas de sus principales características -cuatro puntos simétricos con forma de media luna casi en el punto central del haz (000) dos perpendiculares al eje del tubo y dos a la línea ecuatorial, indicando que se trata evidentemente de un tubo; - y cuatro puntos simétricos más cuyo foco se encuentra localizado en el punto central del haz pero un poco alejadas del centro, estas características juntas fueron determinantes para conocer el compuesto bajo estudio. Se midieron las distancias entre medias lunas y aplicando la ley de Bragg se obtuvieron las distancias planares, la longitud de onda aplicada fue de  $0.0254 \text{ \AA}$  y la longitud de cámara de 60 cm.

Después de obtener las distancias entre planos y verificar las tablas de difracción de rayos X, el radio de los círculos concéntricos formados por 4 lunas para cada círculo son consistentes con la longitud de los vectores de difracción para el Carbono, con reflexiones en (002) para un  $d$  de  $0.337 \text{ nm}$ , (100) para un  $d$  de  $0.211 \text{ nm}$ , quedando dentro del 5% de las distancias reportadas para el C por

los archivos Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) del International Centre for Diffraction Data.



**Fig. 4a** Zona ampliada del espectro EEL mostrando la posición típica del C (265 eV). **4b.** Imagen del patrón de difracción de electrones de un nanotubo de Carbono.

## CONCLUSIONES

El trabajo proporciona una perspectiva de análisis por microscopía electrónica de transmisión para estructuras unidimensionales en especial nanotubos de grafito tanto en imágenes como en microscopía analítica, identificando las diferencias entre cada tipo de estudio utilizando la parte analítica del microscopio electrónico de transmisión con los nanotubos de carbono. También se observa la necesidad de utilizar técnicas de caracterización por microscopía electrónica como una herramienta para comprender en su profundidad algunos de los diversos aspectos involucrados en este método de caracterización.

- <sup>1</sup> Arcon, D.; Zorko, A.; Cevc, P.; Mrzel, A.; Remskar, M.; Dominko, R.; Gaberscek, M.; Mihailovic, D.; *Physical Review*, **2003**, B **67**, 125423.
- <sup>2</sup> Jong, W.J.; Lai, S.H.; Hong, K.H.; Lin, H.N.; Shih, H.C.; *Diamond and Related Materials*, **2002**, 11, 1019.
- <sup>3</sup> Helveg, S.; Lopez-Cartes, C.; Sehested, J.; Hansen, P. L.; Clausen, B. S.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Abild-Pedersen, F.; Norskov, J. K. *Nature* **2004**, 427, (6973), 426.
- <sup>4</sup> Grenzer, J.; Zeimer, U.; Grigorian, S. A.; Feranchuk, S.; Pietsch, U.; Fricke, J.; Kissel, H.; Knauer, A.; Weyers, M. *Physical Review B* **2004**, 69, (12), 125316.
- <sup>5</sup> Natsuki, T.; Tantrakarn, K.; Endo, M. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **2004**, 79, (1), 117
- <sup>6</sup> Abe, H.; Shimizu, T.; Ando, A.; Tokumoto, H. *Phys E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2004**, 24 (1-2), 42.
- <sup>7</sup> Maiti, A. *CMES-Computer Modeling in Engineering & Sciences*, **2002**, 3 (5), 589.
- <sup>8</sup> Shibutani, Y.; Ogata, S. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2004**, 12 (4), 599.
- <sup>9</sup> Deaton, R.; Kim, J.; Chen, W. J. *Applied Physics Letters*, **2003**, 82 (8), 1305.
- <sup>10</sup> Cowley, J.M, *Diffraction Physics*, 2<sup>nd</sup> edn, Elsevier, **1996**