



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 293 897**

(51) Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)

C30B 23/00 (2006.01)

C01G 1/12 (2006.01)

C01B 19/00 (2006.01)

C01B 17/20 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00921021 .2**

(86) Fecha de presentación : **02.05.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1177153**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **06.02.2002**

(54)

Título: **Síntesis en masa de nanotubos largos de calcogenuros de metales de transición.**

(30)

Prioridad: **02.05.1999 IL 129718**

(73)

Titular/es:
YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT Co., Ltd.
The Weizmann Institute of Science, P.O. Box 95
Rehovot 76100, IL

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

(72)

Inventor/es: **Tenne, Reshef;**
Rothschild, Aude y
Homyonfer, Moshe

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

(74)

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Síntesis en masa de nanotubos largos de calcogenuros de metales de transición.

5 La presente invención se refiere a los métodos para la síntesis en masa de nanotubos largos de calcogenuros de metales de transición y a los métodos para la preparación de puntas para microscopía de sonda de exploración a partir de dichos nanotubos largos.

10 El descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 (Iijima, 1991) ha generado un intenso interés experimental y teórico en los últimos años debido a sus propiedades físicas y geometría inusuales. Además de la estructura de carbono original, también han surgido estructuras inorgánicas similares: BN (Chopra *et al.*, 1995), V_2O_5 (Ajayan *et al.*, 1995), MoS_2 (Feldman *et al.*, 1995; Remskar *et al.*, 1998 y 1999a; Zelensky *et al.*, 1998); y WS_2 (Tenne *et al.*, 1992; Remskar *et al.*, 1998, 1999a y 1999b). La razón para tal analogía entre las estructuras de carbono puro y las estructuras inorgánicas se basa en el hecho de que todas ellas son el resultado de compuestos laminares (2D).

15 El caso de los dicalcogenuros de metales de transición estratificados (WS_2 y MoS_2) fue el primer ejemplo de tal analogía. De hecho, en 1992, se informó de estructuras tipo *IF* (del inglés, inorganic fullerene-like) (del tipo, fullereno inorgánico) y de nanotubos de WS_2 por el laboratorio de los autores de la presente invención (Tenne *et al.*, 1992; Documento de Patente Europea de número EP 0580019; Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.958.358), seguido en breve por resultados similares para el MoS_2 (Margulis *et al.*, 1993) y los respectivos seleniuros (Hershinkel *et al.*, 1994). Sin embargo, es significativo subrayar que las muestras contenían cantidades mínimas de partículas con estructura del tipo *IF*. En su lugar, la mayoría de las muestras consistían en plaquetas de WS_2 (2H- WS_2). Los nanotubos eran relativamente raros e incluso constituían una fracción pequeña del total de la composición. Además de este dato estadístico, la reproducibilidad del crecimiento de los nanotubos era algo pobre. Por lo tanto, 25 recientemente se ha dedicado mucho esfuerzo al estudio de los nanotubos a partir de otros elementos relacionados nuevos.

El Documento de Patente de número WO 98/23796 describe un método para la preparación de nanopartículas o nanocilindros de un óxido de metal I dopado con un metal II, en donde dicho metal I se elige de In, Ga, Sn y un metal de transición y en donde dicho metal II es cualquier metal, en el que el método comprende:

(i) calentar un material de metal I con agua en un aparato de vacío a una presión base de $133 \cdot 10^{-3}$ a $133 \cdot 10^{-5}$ Pa (10^{-3} a 10^{-5} Torr) o con un haz de electrones evaporar un material de metal I con agua o con un disolvente volátil que contiene oxígeno en un aparato de vacío a una presión base de $133 \cdot 10^{-3}$ a $133 \cdot 10^{-6}$ Pa (10^{-5} a 10^{-6} Torr), en presencia de una sal de metal II; y

(ii) recuperar el polvo de óxido de metal I dopado con el metal II de las paredes del aparato de vacío.

40 Ningunos de los métodos descritos recientemente para la síntesis de nanotubos de WS_2 y de MoS_2 mencionados anteriormente permite la síntesis de grandes cantidades en una única fase de nanotubos inorgánicos y la síntesis de nanotubos inorgánicos mayoritariamente perfectos.

Es un objeto de la presente invención proporcionar métodos para la síntesis en masa de nanotubos inorgánicos, particularmente de nanotubos largos de calcogenuros de metales de transición.

45 En las rutas alternativas, para obtener nanotubos largos, bien se calienta una lámina de metal de transición en condiciones de vacío pobre (por ejemplo 133 Pa (1 Torr)) o bien, se alargan de forma adicional las nanopartículas de óxido de metal de transición tan largas como 0,3 micrómetros de la etapa (a) tal como se describe a continuación, para obtener nanopartículas/cilindros de óxidos de metales de transición tan largas como 10 - 20 micrómetros o más, que después se recuecen con H_2X gas o con H_2 gas y X vapor.

Así, la invención se refiere a un método para la síntesis en masa de nanotubos largos de un calcogenuro de metal de transición a partir de un material de metal de transición, vapor de agua y H_2X gas o con H_2 gas y X vapor, en donde X es S, Se o Te, comprendiendo dicho método:

55 1) Llevar a cabo

a) o calentar un material de metal de transición en presencia de vapor de agua en un aparato de vacío o, con un haz de electrones evaporar un material de metal de transición en presencia de vapor de agua, a una presión adecuada, para obtener nanopartículas de óxido de metal de transición tan largas como 0,3 micrómetros, y

b) alargar las nanopartículas de óxido de metal de transición tan largas como 0,3 micrómetros de la etapa (a) para obtener nanopartículas tan largas como 20 micrómetros o mas; o

65 c) calentar una lámina de metal de transición en condiciones de vacío pobre; y

2) recocer las nanopartículas alargadas de óxido de metal de transición obtenidas en la etapa (b) o (c) en una atmósfera reductora suave con H_2X gas o con H_2 gas y X vapor, en donde X es S, Se o Te, a una temperatura adecuada,

para obtener nanotubos largos de calcogenuro de metal de transición, siendo dichos tubos tan largos como 0,3 - 20 μm o más.

El alargamiento de las nanopartículas de óxido de metal de transición en la etapa (b) se lleva a cabo mediante cualquier método conocido y adecuado calentando el óxido bajo condiciones reductoras suaves durante algunos minutos tal como durante 5 - 30, preferiblemente, 10 minutos, o por irradiación del óxido con haz de electrones en condiciones de alto vacío.

Cuando se desea una mezcla de nanotubos de dos calcogenuros de metal diferentes, por ejemplo sulfuro de metal y seleniuro de metal, la etapa de recocido se lleva a cabo alternando la atmósfera de recocido, por ejemplo, alternando H_2S y H_2Se gas o alternando los vapores de S y de Se en presencia de H_2 .

Los nanotubos obtenidos mediante los métodos de la invención son perfectos en forma y de alta cristalinidad y pueden ser de 0,2 - 20 micrómetros de longitud o más. Por comodidad, los nanotubos de la invención más cortos de 0,5 micrómetros se refieren a veces en la presente descripción como nanotubos "cortos" para distinguirlos de los nanotubos más largos.

El material de metal puede ser el metal de transición como tal, una mezcla de o una aleación de dos o más metales de transición, una sustancia que comprenda un metal de transición, por ejemplo un óxido, y una mezcla de sustancias que comprenda dos o más metales de transición. Los ejemplos de metales de transición incluyen, aunque no están limitados a, Mo, W, V, Zr, Hf, Pt, Re, Nb, Ta, Ti, y Ru. La realización de evaporación con haz de electrones es más adecuada para los metales de transición refractarios, por ejemplo Nb, V, Ta, Ti.

Un método de dos etapas para la síntesis en masa de nanotubos largos de WS_2 y/o de WSe_2 comprende:

- a) o calentar W en presencia de vapor de agua en un aparato de vacío, o con un haz de electrones evaporar W o WO_3 en presencia de vapor de agua, a una presión de 0,13 - 2,67, preferiblemente 1,06 - 2,40 kPa (1 - 20, preferiblemente 8 - 12, Torr), para así obtener nanopartículas de WO_3 tan largas como 0,3 micrómetros; y
- b) recocer las nanopartículas de WO_3 obtenidas en la etapa (a) en una atmósfera reductora suave con H_2S o H_2Se gas o con H_2 y vapor de S o de Se, o alternando la atmósfera de recocido con H_2S y H_2Se o con H_2 y vapor de S o de Se, a 800 - 850°C, preferiblemente a 835 - 840°C, para así obtener nanotubos relativamente largos y huecos de WS_2 y/o de WSe_2 tan largos como 10 micrómetros o más.

Los nanotubos largos de WS_2 y de WSe_2 se pueden obtener cuando en la etapa (a) se calienta una lámina de W en condiciones de vacío pobres, por ejemplo de 133 Pa (1 Torr), y después se recuecen los cilindros largos de óxido de tungsteno obtenidos con azufre o selenio.

En otra realización preferente, la invención se refiere a un método de tres etapas para la síntesis en masa de nanotubos largos de WS_2 y de WSe_2 que comprende:

- 1) a) calentar W en presencia de vapor de agua en un aparato de vacío, o bien, con un haz de electrones evaporar W o WO_3 en presencia de vapor de agua, a una presión de 0,13 - 2,67, preferiblemente 1,06 - 2,40 kPa (1 - 20, preferiblemente 8 - 12, Torr), para así obtener nanopartículas de WO_3 tan largas como 0,3 micrómetros;
- b) calentar las nanopartículas de WO_3 tan largas como 0,3 micrómetros bajo condiciones reductoras suaves a 800 - 850°C, preferiblemente a 835 - 840°C, durante aproximadamente 10 minutos para obtener nanocilindros de WO_3 tan largos como 10 micrómetros; y
- 2) recocer las nanopartículas de WO_3 obtenidas en la etapa (b) en una atmósfera reductora suave con H_2S o H_2Se gas o con H_2 y vapor de S o de Se, o alternando la atmósfera de recocido con H_2S y H_2Se o con H_2 y vapor de S o de Se, a 800 - 850°C, preferiblemente a 835 - 840°C, para así obtener nanotubos relativamente largos y huecos de WS_2 y/o de WSe_2 tan largos como 10 micrómetros o más.

Las condiciones reductoras suaves para el alargamiento de las nanopartículas de óxido en la etapa (b) del método de tres etapas incluyen, por ejemplo, calentar las nanopartículas de óxido bajo un caudal de corriente gaseosa de H_2 (0,05 - 1,0%)/ N_2 (99,95 - 99%) - 110 ml/min durante hasta 10 minutos. Bajo estas condiciones, se obtiene el alargamiento de las nanopartículas de óxido. Con cantidades más altas de H_2 , por ejemplo por encima del 5% de H_2 , no se obtiene alargamiento.

La atmósfera reductora suave para recocer las nanopartículas de óxido incluye, por ejemplo, la sulfurización o selenización bajo caudal de H_2 (1%)/ N_2 (99%) - 110 ml/min y H_2S - 1 ml/min. Si el caudal de H_2S es más bajo de 1 ml/min, entonces se obtienen nanotubos largos de calcogenuro de metal de transición.

La invención además se refiere a nanotubos largos de calcogenuros de metal de transición tan largos como 20 micrómetros o más obtenidos por un método de la invención. En una realización, dicho calcogenuro de metal de transición es WS_2 y/o WSe_2 .

La invención además se refiere a puntas para microscopía de sonda de exploración (STM y FTM) y a los métodos para la preparación de tales puntas a partir los nanotubos largos de calcogenuros de metales de transición obtenidos por los métodos de la invención, que comprenden:

- a) transferir adhesivo desde una cinta de carbono a una punta de Si microfabricada; y
- b) retirar agrupaciones de dichos nanotubos largos de calcogenuros de metales de transición preparados tal como se indica anteriormente con esta punta desde una esterilla de nanotubos preparado sobre una superficie diferente de la cinta.

La Fig. 1a es una imagen TEM típica de las agujas de WO_{3-x} de 40 nm de longitud (la línea de escala representa 100 nm); la Fig. 1b muestra los nanotubos huecos de WS_2 obtenidos a partir de las nanopartículas asimétricas de óxido mostradas en Fig. 1a (la línea de escala representa 20 nm).

Las Figs. 2A-2B son micrografías SEM de una esterilla de nanotubos de WS_2 (6 -7 capas de sulfuro) con un núcleo de óxido a 2 aumentos diferentes (2A - 50 μm ; 2B - 10 μm). El recuadro en la Fig. 2A muestra un nanotubo hueco típico obtenido después de la terminación del proceso de sulfurización (la línea de escala representa 20 nm). La distancia entre dos capas de WS_2 (franjas) es 0,62 nm.

La Fig. 3 muestra el espectro Raman de: curva A. WO_3 ; curva B. Nanocilindros largos de $\text{WO}_{2.9}$; curva C. Polvo de WO_2 ; curva D. Nanotubos de WS_2 . Fuente de excitación usada: haz láser de 632,8 nm y 1 mW.

Las Figs. 4a-c muestran micrografías TEM y los correspondientes patrones ED de las partículas de óxido de tungsteno (WO_3) sintetizadas a diferentes presiones de vapor de agua: (a) $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,67 \text{ kPa}$ (5 Torr) (línea de escala - 50 nm); (b) $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,60 \text{ kPa}$ (12 Torr) (línea de escala - 50 nm); (c) $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,67 \text{ kPa}$ (20 Torr) (línea de escala - 20 nm).

La Fig. 5 muestra una micrografía TEM de nanotubos “cortos” de WS_2 con óxido en el núcleo.

La Fig. 6a muestra micrografías SEM de nanotubos largos y huecos de WS_2 o libres de óxido a dos aumentos diferentes (figura superior - 2 μm ; figura inferior - 500 nm). La Fig. 6b muestra una micrografía TEM de nanotubos largos de WS_2 (línea de escala - 1 μm).

La Fig. 7 muestra micrografías TEM de: (7a) vértice de un nanotubo de WS_2 sintetizado por el “método de tres etapas”; (7b) paredes de un nanotubo, conteniendo varios defectos.

Las Figs. 8A - 8C representan una ilustración esquemática del proceso del crecimiento del nanocilindro de óxido/sulfuro encapsulado. 8A. Inicialización del proceso de sulfurización de la nanopartícula asimétrica de óxido; 8B. Crecimiento de un nanocilindro largo de óxido/sulfuro encapsulado; 8C. [010] es el eje de crecimiento de los cilindros de óxido.

Las Figs. 9A - 9D muestran una comparación de la punta afilada de Si microfabricada (NT-MDT) y la punta del nanotubo de WS_2 para la medida de estructuras profundas (670 nm nominal) de ancho de la cadena variable. 9A y 9B -puntas de nanotubo de WS_2 y de Si microfabricada, respectivamente, sobre una estructura de ancho de cadena de 350 nm; 9C y 9D - estructura de ancho de cadena de 600 nm. Nótese que en el caso de la Fig. 9A, la punta de Si no puede alcanzar el extremo inferior del surco, mientras que el nanotubo en la Fig. 9B es capaz de seguir fielmente el contorno del surco.

Según la presente invención, se consigue la síntesis de una fase pura de nanotubos muy largos y huecos de WS_2 a partir de nanopartículas cortas pero asimétricas de óxido. En este proceso, la nanopartícula de óxido crece a lo largo de su eje más largo; y posteriormente es su capa más externa la que se sulfuriza, mientras que la punta del óxido que crece permanece sin ser recubierta a medida que el nanocilindro continúa creciendo. Después de eso, se forma una super-red de corte de cristal $\{001\}_R$ en el núcleo de óxido, y la sulfurización del núcleo de óxido controlada por la difusión se finaliza en el plazo de 60 - 120 min.

La síntesis de los nanotubos de WS_2 implica dos etapas, cada una de ellas llevada a cabo en un reactor por separado: primero, se calienta W en presencia de vapor de agua en un aparato de vacío o se evapora W o WO_3 con un haz de electrones en presencia de vapor de agua, a una presión de 0,13 - 2,67 kPa (1 - 20 Torr), y después, a las nanopartículas de WO_3 tan grandes como 0,3 micrómetros así obtenidas se las hacen reaccionar con H_2S gas bajo condiciones reductoras suaves.

Para obtener nanotubos largos de WS_2 , se lleva a cabo un método de tres etapas en el cuál se añade una etapa intermedia para el alargamiento de las nanopartículas de WO_3 tan grandes como 0,3 micrómetros antes de hacerlas reaccionar con H_2S gas bajo condiciones reductoras suaves.

Las reacciones simultáneas de reducción y de sulfurización resultaron ser esenciales para el proceso de encapsulación, que es la etapa clave en la formación de estructuras de WS_2 del tipo fullereno-1 anidado a partir de nanopartículas de óxido (Feldman *et al.*, 1998). Mientras procede la sulfurización de la nanopartícula del material compuesto de sulfuro/óxido, se van añadiendo más capas de sulfuro desde el lado exterior hacia el interior. Concomitante, el núcleo

de óxido restante se reduce adicionalmente y gradualmente transformándose en una super-red ordenada de planos CS $\{001\}_R$. Estos planos, que se extienden a lo largo del eje de crecimiento del cilindro se pueden observar fácilmente por TEM ya que presentan una fuerte modulación de contraste. Esta estructura microscópica es una manifestación directa del proceso de reducción, que afecta a las series homólogas de las fases de subóxidos de tungsteno - W_nO_{3n-1} (Miyano *et al.*, 1983).

Una gran ventaja del proceso de la presente invención es la ausencia de casi cualquier contaminante o subproducto. También es notable que en el proceso actual no es necesario catalizador alguno, que deba ser separado y eliminado de la esterilla de nanotubos al final del crecimiento. Por lo tanto, una vez finalizado el proceso no se requieren tediosas etapas de purificación para aislar los nanotubos, que desperdician tiempo y resultan caras.

Condiciones semejantes a las descritas en la presente invención para la síntesis en masa de nanotubos largos de WS_2 se pueden usar para llevar a cabo la síntesis en masa de diferentes nanotubos de calcogenuros de metales de transición.

Los nanotubos de calcogenuros de metales de transición de la invención se pueden usar para la preparación de puntas para microscopía de sonda de barrido mediante métodos bien conocidos en la técnica tal como el procedimiento de Dai *et al.*, 1996. Utilizando estas puntas, son posibles imágenes de alta relación de aspecto y reproducción de láminas de Ti evaporado con profundas irregularidades y que no se podrían conseguir con las puntas de Si agudas comercialmente disponibles.

Seguidamente, la invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos no limitantes. En los Ejemplos 1 Torr = 133 Pa; 5 Torr = 0,67 kPa; 8 Torr = 1,06 kPa; 12 Torr = 2,40 kPa; 20 Torr = 2,67 kPa.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de nanotubos de WS_2 (Experimento A)

1a. Síntesis del precursor de nanopartículas de $WO_{2,9}$

En la primera etapa (fase I), se produce un polvo consistente en nanopartículas asimétricas de óxido de 10 - 30 nm de diámetro y de una longitud de 40 - 300 nm en un evaporador de alto vacío. Después de bombear a 0,0133 - (10^{-4} Torr), vapor de agua desde un depósito externo se introduce éste a través de una válvula de aguja, mientras se bombea con una bomba rotativa de aleta de modo que la presión se pueda regular a cualquier valor deseado hasta la presión de vapor del agua a la temperatura ambiente, ca. 20 Torr. Se calienta un filamento de tungsteno a $1600 \pm 20^\circ\text{C}$. Las moléculas de agua reaccionan con el filamento caliente de tungsteno y producen agregados de $(WO_3)_n$ que condensan en las paredes del recipiente con forma de campana o, alternativamente, sobre una superficie de cobre refrigerada por agua. Si la presión de vapor de agua se mantiene en el intervalo de presión 8 - 12 Torr, se producen nanopartículas de óxido cristalinas con una forma asimétrica. En la Fig. 1a se muestra una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM, del inglés Transmission Electron Microscope) de un lote típico de nanopartículas producidas a 12 Torr. Presiones de vapor más bajas (< 5 Torr) producen nanopartículas amorfas de una forma esférica o no definida (tipo espagueti). También se observa que el color del polvo varía con la presión del vapor de agua y es un excelente indicador de la desviación de la estequiometría de la fase de WO_3 de color verde-amarillo. Mientras que a una alta presión de vapor (~ 20 Torr) se obtiene un polvo de color azul claro, que se identifica por difracción de electrones (ED, del inglés Electrón Diffraction) como una mezcla de WO_3 y de $WO_{2,9}$, en condiciones de una baja presión de vapor de agua se acumula una fase de $WO_{2,9}$ de azul marino.

1b. Síntesis de nanotubos largos de WS_2 (método de dos etapas) (no incluido en las reivindicaciones)

Se recoge el polvo de óxido de tungsteno del Ejemplo 1a y 50 mg del mismo se transfieren a otro reactor, en el cual tiene lugar la sulfurización bajo temperatura controlada ($835 - 840^\circ\text{C}$), y flujo de gas de N_2/H_2+H_2S controlado. La sulfurización de los nanotubos de óxido de ca. 40 nm de longitud bajo condiciones reductoras suaves, es decir, N_2 (99%)/ H_2 (1%) - 110 ml/min y H_2S - 1 ml/min, tiene como resultado la formación (ca. 40 mg) de nanotubos "cortos" o relativamente largos de WS_2 ($\sim 0,2 - 0,5 \mu\text{m}$), tal como se muestra en la Fig. 1b.

Cuando el óxido precursor consiste en nanopartículas de 100 - 300 nm de longitud (Fig. 1a), se obtienen nanotubos tan largos como 10 micrómetros. La Fig. 2 muestra imágenes típicas de microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscope) de esta fase a dos aumentos diferentes, mostrando una esterilla de nanotubos que consiste en 6 capas de sulfuro con un núcleo de óxido. La formación de los nanotubos huecos de WS_2 a partir de nanocilindros de óxido se sigue mediante la toma de imágenes SEM y TEM. Mientras que no se pueden observar cambios perceptibles en la forma general de las nanopartículas por el SEM, los cambios microscópicos detallados se pueden seguir fácilmente por el trabajo con TEM, durante la conversión del óxido a sulfuro.

En la Fig. 2 A, se muestra la micrografía TEM del vértice de un nanotubo largo y hueco de WS₂, obtenida con este método. Mientras que el corte transversal de los nanotubos es bastante semejante al de las nanopartículas del precursor, su longitud aumenta en un factor de 20 - 40 durante la etapa del sulfurización. Sin embargo, nótese que aproximadamente el 10% de los nanotubos tienen un diámetro de la sección transversal aumentado de aproximadamente 100 nm.

1c. Alargamiento de las nanopartículas precursoras de WO_{2,9} (fase II del método de tres etapas)

En otra serie de experimentos (fase II), aproximadamente 5 mg de nanopartículas de óxido amorfas tipo espagueti, se calientan a 835 - 840°C bajo un caudal de corriente gaseosa de H₂ (1%)/N₂ (99%) - 110 ml/min durante 10 min. Este proceso produce una esterilla de nanocilindros de óxido, típicamente 10 µm de longitud y 20 -50 nm de espesor. Aproximadamente el 80% de los nanocilindros de óxido obtenidos de esta forma, son delgados (ca. 30 nm) y con forma cilíndrica. El resto no tiene una sección circular sino rectangular (ca. 10 x 100 nm). Además, son totalmente cristalinos y la fase predominante de óxido se identifica por ED como WO_{2,9}. TEM de los nanocilindros revela planos de corte de cristal (CS, del inglés Crystal Shear) {100} = {001}_R a lo largo del eje de crecimiento [010] de los nanocilindros, pero los planos CS no están equidistantes. Sin embargo, de vez en cuando, se tienen agujas con una super-red CS ordenada. Si el proceso se extiende demasiado, se observa la completa reducción del óxido a nanocilindros de metal de tungsteno.

1d. Síntesis de nanotubos largos de WS₂ (fase III del método de tres etapas)

En la siguiente etapa (fase III), los nanocilindros alargados de óxido del epígrafe 1c de arriba se calientan a 835 - 840°C bajo el caudal de una mezcla gaseosa que consiste en H₂S (2 ml/min) y N₂ (110 ml/min) durante 120 minutos para producir aproximadamente 4 mg de nanotubos de WS₂ con características muy semejantes a los presentados en la Fig. 2. No obstante, una fracción sustancial (ca. 20%) del material obtenido de esta forma, produce nanotubos no cerrados perfectamente. La selenización de los mismos nanocilindros de óxido tiene como resultado la formación de nanotubos muy largos de WSe₂, y también se preparan nanotubos mixtos de WS₂/WSe₂ alternando la atmósfera de recocido con H₂S y H₂Se.

1e. Caracterización del precursor de WO_{2,9} y de WS₂ por espectro Raman

Se mide el espectro Raman en las diferentes fases del crecimiento y de la reducción del nanocilindro de óxido y se muestran en la Fig. 3. El espectro de un polvo de WO₃ puro (curva A) está en buena concordancia con los estudios previos (Horsley *et al.*, 1987). La señal de los precursores de WO_{2,9}, que son amorfos según rayos-X, consisten en una línea base intensa, lo que indica que estas nanopartículas de óxido son de hecho amorfas. Desafortunadamente, la fuerte absorción y difusión Raman de la envoltura de sulfuro oculta el patrón Raman para el núcleo de óxido, en los nanocilindros parcialmente sulfurizados. Para aportar algún conocimiento sobre la estructura de los nanocilindros de óxido reducidos se mide su espectro Raman. La curva B muestra un espectro de nanocilindros de óxido de 3 - 10 µm de longitud (preparados en la fase II), que tienen una estructura de corte parcialmente ordenada {001}_R. El espectro Raman para el WO₂, que no se ha informado hasta ahora, se muestra en la curva C. Finalmente, el espectro Raman de los nanotubos de WS₂ (preparados en la fase III) coincide con el del 2H-WS₂ cristalino (curva D) (Frey *et al.*, 1998).

La ausencia de datos en la bibliografía para el Raman de las fases reducidas del WO_{3-x} (0 < x ≤ 1) refleja probablemente la dificultad para preparar las fases puras de los diferentes subóxidos (al menos *vide infra*). Es importante señalar, que aunque el subóxido tiene una composición no estequiométrica, produce un espectro Raman claro. La aparición de nuevos picos en el espectro Raman para el subóxido (curva B) refleja la apreciable distorsión en los octaedros del WO₆ en esta fase. Usando una fórmula empírica descrita por Hardcastle *et al.*, 1995, es posible asociar el modo a 870 cm⁻¹ en la curva b con el modo de estiramiento de un enlace W-O (1,78 Å) a 0,178 nm. Este valor se compara favorablemente con el calculado a 0,177 nm (1,77 Å) para una de las longitudes del enlace W-O en la estructura W₃O₈. Las nuevas bandas en la región de flexión del W-O (200 - 400 cm⁻¹) se atribuyen al efecto de que cada nanocilindro contiene al menos uno de los posibles componentes diferentes de la serie homóloga W_nO_{3n-1}, con distancia CS diferente. El pico más intenso en el espectro Raman para el WO₂ (curva C) aparece a 285 cm⁻¹, y se asigna al modo de flexión del W-O-W, que aparece en 275 cm⁻¹ para el WO₃ (curva A). Así, el desplazamiento de esta banda a una frecuencia más alta se atribuye a la flexión del W-O-W constreñida en la estructura de rutilo-distorsionada más compacta del WO₂. También es importante señalar que no existen bandas Raman alrededor de 950 cm⁻¹, indicativo de que se podrían discernir agrupaciones hidratadas.

Por lo tanto, las presentes medidas Raman indican claramente la formación de planos CS parcialmente ordenados en los nanocilindros de óxido reducidos (fase II). Esta superestructura es probablemente una etapa intermedia importante en la formación de los nanotubos de WS₂.

Ejemplo 2

Síntesis de nanotubos de WS₂ (Experimento B)

5 2a. Sección experimental

(i) *Síntesis de partículas de WO_{3-x}*

Las partículas de subóxido de tungsteno (WO_{3-x}) se producen calentando un filamento de tungsteno (modelo ME11 de R. D. Mathis Company) en presencia de vapor de agua dentro de una cámara de vacío, mediante el siguiente procedimiento: una vez que en el recipiente con forma de campana se ha alcanzado un vacío con un valor de 0,013 Pa (10⁻⁴ Torr); se calienta el filamento durante algunos minutos para eliminar la capa de óxido superficial. Después, se permite que el vapor de agua se difunda en la cámara de vacío a través de un orificio de entrada, hasta que se alcanza la presión deseada. El filamento se calienta a alrededor de 1600 ± 20°C, mientras que la presión en la cámara se mantiene constante durante el proceso de evaporación (algunos Torr). Después de algunos minutos de evaporación, condensa un polvo azul en las paredes del recipiente con forma de campana. Bajo una presión específica de vapor de agua, el polvo acumulado consiste en partículas aciculares de WO_{3-x} (ca. 50 nm de longitud y 15 nm de diámetro).

Se disuelven sales de NiCl₂ o CoCl₂ (2x10⁻³ M) en el depósito de agua antes de cada evaporación. Las nanopartículas producidas en presencia de la sal del metal de transición parecen ser más cristalinas que las obtenidas sin la adición de una sal, tal como se muestra por el ED (Difracción de Electrones, del inglés Electron Diffraction).

(ii) *Síntesis de nanotubos de WS₂ a partir de las nanopartículas de WO_{3-x}*

La síntesis de los nanotubos de WS₂ a partir de las partículas aciculares de WO_{3-x} se realiza en un reactor semejante al usado para la síntesis de las partículas de WS₂-IF (Feldman *et al.*, 1996, 1998). El principio de la síntesis se basa en una reacción de sólido-gas, en donde una pequeña cantidad (5 mg) de partículas de WO_{3-x} (sólido) se calienta a 840°C bajo el flujo de una mezcla gaseosa H₂/N₂ (gas de formación) + H₂S. Para evitar la contaminación cruzada entre las diferentes pruebas y minimizar los efectos de memoria, a los cuales se les puede atribuir la descomposición del H₂S y la deposición del azufre sobre las paredes frías del reactor, se lleva a cabo la limpieza del reactor (10 minutos) con un flujo de N₂ gas después de cada síntesis.

Las muestras se estudian usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (XL30 - ESEM FEG de Philips), un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (CM 120 (120 keV) de Philips) y difracción de rayos-X (XRD) (Rigaku Rotaflex RU-200B) con un ánodo de Cu-Kα. Los patrones de difracción de electrones (ED) se obtienen en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM, del inglés High Resolution Transmission Electron Microscope) (JEM - 4000EX) operado a 400 kV. Los patrones del anillo del TiCl se usan como patrones de referencia de calibración para los patrones de ED. La exactitud de los d-espaciamentos se estima en ± 0,005 nm.

40 2b. *Síntesis de nanopartículas aciculares de óxido de tungsteno (fase I)*

Se eligen tres valores diferentes de presión de vapor de agua: P_{H₂O} = 5, 12 y 20 Torr, el último se corresponde con el límite termodinámico de la presión de vapor de agua a la temperatura ambiente (22°C). La textura de todos los lotes aparentan ser más o menos la misma después de algunos minutos de evaporación. Sin embargo, se nota una variación en el color del polvo, que se recoge en las paredes del recipiente con forma de campana. Se observa un intervalo de color, que va desde el azul marino para P_{H₂O} = 5 Torr a un azul claro para P_{H₂O} = 20 Torr.

Al parecer, la presión del vapor de agua en la cámara influye en la morfología y en la estequiometría de las nanopartículas obtenidas por evaporación. Para un valor bajo (P_{H₂O} = 5 Torr), las nanopartículas de óxido no tienen una morfología bien definida (Fig. 4a). El patrón ED confirma que el polvo es totalmente amorfo (no mostrado). Cuando se aumenta la presión (P_{H₂O} = 12 Torr) las nanopartículas presentan una forma cilíndrica y son cristalinas. En la Fig. 4b se muestra un lote típico, en donde las dimensiones de los cilindros son típicamente alrededor 50 nm de longitud y 15 nm de diámetro. Para el límite termodinámico de la presión de agua a temperatura ambiente (P_{H₂O} = 20 Torr), un crecimiento en ambas direcciones (a lo largo del eje longitudinal de la nanopartícula y a lo largo del eje perpendicular de la mismas) tiene como resultado la formación de partículas aciculares con una relación de forma mucho menor y escalones perpendiculares a lo largo del eje. Los cilindros son cristalinos como se puede evidenciar a partir de la forma ED, que es semejante a la observada para las partículas producidas a 12 Torr (Fig. 4c).

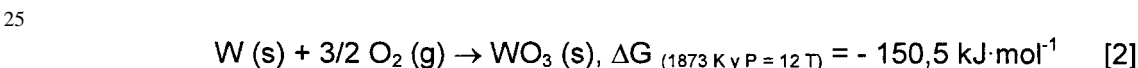
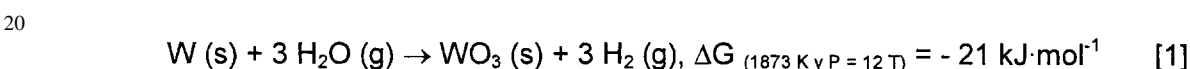
La estequiometría de las partículas no se puede asignar fácilmente por XRD por varias razones. Primero, la mayoría de las muestras no son lo suficientemente cristalinas para generar picos bien definidos en el espectro. Por otra parte, en la bibliografía se ha informado de varias fases de óxido de tungsteno no estequiométrico y todas ellas exhiben patrones muy semejantes. Por lo tanto, asignar la estequiometría de la fase en cuestión de una forma exacta a partir de los datos de XRD resulta algo difícil. En este caso, es de mayor información la medida por difracción de electrones de una agrupación de cristales aciculares aislados. Se calculan los valores de los d_{hkl}-espaciamentos para los cilindros cristalinos sintetizados a P_{H₂O} = 12 Torr y a P_{H₂O} = 20 Torr. Para ambos conjuntos de cilindros se puede interpretar que tienen una subestructura media semejante a la indicada para la fase tetragonal del W₂₀O₅₈ (WO_{2.9}) y originalmente descrita por Glemser *et al.*, (1964) y los resultados se muestran en la Tabla 1. Las agujas se pueden describir según una subestructura de WO₃ intercalada con defectos atribuibles a los planos de corte cristalográfico aleatorios que se

disponen bien de forma paralela al eje de la aguja o bien, alternativamente, en un cierto ángulo a la dirección del haz cuando las agujas son vistas por HRTEM. La prueba adicional de la aleatoriedad de los defectos que ocurren en las agujas viene dada por el prominente rayado difuso que a menudo se observa en los patrones de ED obtenidos a partir de estas agujas (Sloan *et al.*, 1999). Es significativo subrayar que, cualquiera que sea la presión en el interior de la cámara, los lotes parecen ser homogéneos en su morfología, proporcionando partículas aciculares de óxido de estequiometría relativamente constante para una preparación dada.

Después se inicia un estudio detallado de las condiciones requeridas para el crecimiento de los cilindros, en primer lugar se examina el papel del agua en este proceso.

2c. El papel del agua en el crecimiento de los cilindros de óxido de tungsteno

Para estudiar el papel del agua en la oxidación del filamento de tungsteno, en la cámara se realizan evaporaciones con oxígeno en vez de con vapor de agua. De hecho, la oxidación del filamento de tungsteno se puede realizar o con vapor de agua según la ecuación 1 indicada a continuación o con oxígeno puro según la ecuación 2, ambas reacciones son exotérmicas en las condiciones de las presentes mediciones (temperatura del filamento: $1600 \pm 20^\circ\text{C}$, y presión en la cámara mantenida a 12 Torr). Las energías libres de las reacciones se calculan usando los datos descritos por Horsley *et al.*, 1987, para condiciones STP (estándar).

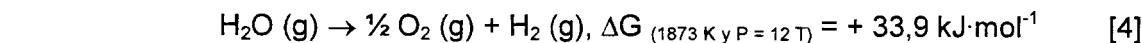


Para realizar la evaporación con la misma cantidad de oxígeno que para la realizada en presencia de vapor de agua, la presión del oxígeno se mantiene a $P_{\text{O}_2} = 6$ Torr en comparación con los $P_{\text{H}_2\text{O}} = 12$ Torr ($n_{\text{O}_2} = 1/2 n_{\text{H}_2\text{O}}$). Las partículas resultantes son 100% esféricas o con lados, típicamente de 5 a 30 nm de diámetro. El color del polvo es azul claro, atribuible a una reducción ligera del polvo por las trazas de agua aún presentes en la cámara de vacío. Cuando se disminuye la presión del oxígeno, también se observan fases de color azul claro de nanopartículas esféricas o con lados. La ausencia de partículas aciculares en presencia de oxígeno en la cámara es el indicativo del papel jugado por el hidrógeno en generar un crecimiento asimétrico de las nanopartículas (véanse las ecuaciones 1 y 2).

Estos descubrimientos aluden al hecho de que el crecimiento de las agujas consiste en un proceso de dos etapas que ocurren simultáneamente en la superficie caliente del filamento. La primera etapa es la oxidación del filamento de tungsteno, que conduce a la formación de las partículas de WO_3 . En la siguiente etapa, la reducción de estas partículas conduce a la formación de partículas aciculares de WO_{3-x} (ecuación 3).



Es importante señalar que la reacción directa entre el vapor de agua y el filamento de W no es la única ruta de oxidación plausible. De hecho se pueden contemplar dos rutas para la oxidación del W con agua. La primera se corresponde con la reacción directa de las moléculas de agua con los átomos de W (ecuación 1). Alternativamente, la descomposición parcial del agua (véase la ecuación 4) tiene como resultado la oxidación del filamento caliente de tungsteno por el oxígeno liberado.



Sin importar si el mecanismo directo o el indirecto es el correcto, el H_2 es un producto resultante de ambas reacciones. Por lo tanto, se cree que el hidrógeno está implicado en la producción de partículas aciculares en comparación con las esféricas, que se obtienen en ausencia de hidrógeno en la cámara.

2d. Aumento de la longitud de las partículas aciculares de óxido de tungsteno vía reacción de alta temperatura (fase II)

Puesto que se ha encontrado que el hidrógeno es indispensable para el crecimiento de las agujas (véase 2c arriba), se persigue un procedimiento alternativo para promover su crecimiento bajo condiciones más controlables. La idea básica es promover el crecimiento uniaxial de las agujas cortas de subóxido de tungsteno obtenidas en la fase I bajo concentración muy baja de hidrógeno gas. Para ese efecto, se colocan las agujas en un reactor que opera en torno a

840°C en un flujo de una mezcla gaseosa (H_2/N_2) en donde la concentración de hidrógeno se aumenta progresivamente hasta el 1% (fase II). Se cree que la separación entre las dos reacciones, es decir, la formación de los gérmenes aciculares en el primer lugar y su crecimiento subsiguiente, daría un mejor control del proceso, posibilitando que se produzcan cilindros más uniformes.

Se realizan experimentos con los tres tipos de partículas sintetizadas en el Ejemplo 2b de arriba en la fase I por evaporación a: $P_{H_2O} = 5, 12$ y 20 Torr. Los resultados se resumen en la Tabla 2a. El primer punto a señalar es que los dos conjuntos de partículas aciculares cortas (evaporadas a $P_{H_2O} = 12$ y 20 Torr) en contacto con la mezcla gaseosa (1% de $H_2/99\%$ de N_2) se transforman a nanocilindros largos de óxido de tungsteno (varios micrómetros de longitud) a 840°C. Esto es un alargamiento bastante grande considerando el hecho de que el material de partida consiste en agujas de óxido que generalmente no son más largas de 50 nm. Por otra parte, las nanopartículas amorfas de óxido, que no tienen forma definida ($P_{H_2O} = 5$ Torr), también se convierten en cilindros muy largos. Por lo tanto, la morfología acicular de partida al parecer no es relevante para inducir el crecimiento de los cilindros muy largos de óxido durante el recocido (fase II). De hecho, se puede resumir que cuanto más baja sea la cristalinidad de las partículas del precursor (subóxido de tungsteno), más delgados y más largos serán los nanocilindros de micro-longitud de óxido obtenidos después de la fase II de recocido. La explicación más probable para esta observación es que a una sublimación de una parte de las partículas del subóxido de tungsteno le sigue un transporte de los grupos en el gas y su condensación sobre otras partículas de subóxido de tungsteno, que no sublimaron. Por ejemplo, las nanopartículas amorfas más pequeñas de 5 nm son probablemente más volátiles que las nanopartículas más grandes (maduración de Ostwald), un punto que se discute con mayor detalle en la presente invención más abajo.

El segundo punto a subrayar es la influencia del caudal de gas (F) en la morfología de las partículas, que es equivalente a un cambio en la presión, (especialmente la presión parcial de hidrógeno). Esto se ilustra particularmente bien en la serie de mediciones realizadas con las partículas sintetizadas a $P_{H_2O} = 12$ Torr. En ese caso, un bajo caudal ($55 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) genera partículas esféricas mientras que uno más alto ($\geq 110 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) ocasiona el crecimiento de nanocilindros largos. La tendencia es la misma para cualquiera que sea el precursor de subóxido de tungsteno de partida. El caudal también influye en el espesor de las partículas, como se muestra por el experimento realizado con el precursor sintetizado a $P_{H_2O} = 5$ Torr. De hecho, para el caso particular en donde se alcanza el límite del caudal permitido por el equipo ($300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) se observa una gran parte de nanocilindros delgados de óxido (10 - 20 nm en diámetro) en vez de la usual mezcla de nanocilindros delgados y gruesos (diámetros de hasta 100 nm).

Puesto que la cantidad de cilindros de óxido de partida usados para cada experimento es bastante similar de un lote a otro (≈ 5 mg), las diferencias observadas al cambiar los caudales se pueden atribuir a cualquiera de estos dos parámetros: el caudal parcial de hidrógeno en el reactor (presión parcial de hidrógeno) o al caudal total de gas (presión total). Este punto se expresa particularmente bien por el experimento realizado con las partículas sintetizadas a $P_{H_2O} = 12$ Torr (fase I) y ejecutado bajo un caudal de gas de ($55 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) (fase II). En ese caso, cualquiera que sea el mecanismo de formación, el caudal es tan lento que se forman nanopartículas esféricas o con lados. Incluso la morfología acicular original no se conserva en tales circunstancias. Nótese también que el caudal de gas puede influir en la temperatura aparente de la mezcla gaseosa.

Así, se puede concluir que cuanto más alto es el caudal, mayor es la fuerza impulsora para generar nanocilindros largos y delgados de óxido.

La morfología de los cilindros de óxido obtenidos después de recocer las partículas evaporadas a $P_{H_2O} = 20$ Torr es bastante diferente de los resultados previos, dado que la longitud y el espesor parecen estar sistemáticamente limitados a aproximadamente un micrómetro y 50 - 100 nm, respectivamente. Estos resultados indican que, en tal caso, el espesor inicial y quizás el grado de cristalinidad de las nanopartículas aciculares dicta el espesor final del nanocilindro alargado después del recocido. Se debería poner particular interés en el vértice de estos cilindros ya que forman rutinariamente cabezas perfectas de noventa grados seguido del recocido. Esta morfología de cabeza excluye un modo de crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) como un mecanismo de crecimiento plausible.

2e. Influencia de la concentración de hidrógeno en el proceso del alargamiento de los cilindros de óxido de tungsteno

Este punto se ensaya variando la concentración de hidrógeno en la mezcla gaseosa. De hecho, añadiendo N_2 gas adicional, la concentración de hidrógeno se diluye de 1% a aproximadamente 0,2%, manteniendo constante el caudal total. Los experimentos de recocido (fase II) se realizan con el precursor sintetizado a $P_{H_2O} = 12$ Torr (fase I). Estos resultados se muestran en la Tabla 2b.

La primera observación perceptible es que la morfología de las partículas resultantes de dos lotes diferentes recocidos con el mismo caudal total (F_{Tot}) pero a diferente caudal parcial de H_2 (F_{H_2}) es diferente. En paralelo, para dos experimentos en los cuales el recocido se realiza con el mismo valor de F_{H_2} pero con dos valores diferentes de caudal total (es decir, variando el caudal de nitrógeno gas), se observa una ligera diferencia morfológica. Es evidente que ambos parámetros (F_{H_2} y F_{Tot}) influyen en la morfología de las partículas (fase II), tal como se encontró previamente para el caso del filamento de tungsteno evaporado en contacto con vapor de agua en la cámara (fase I).

Además de esta consideración, es importante señalar que este conjunto de experimentos también es un medio útil para determinar la concentración mínima de hidrógeno requerida para proporcionar el alargamiento de los cilindros.

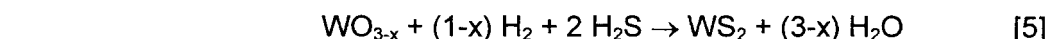
Globalmente, parece que disminuir la concentración de hidrógeno a 0,2% no cambia drásticamente la morfología de las partículas, que consiste en cilindros largos de óxido $> 1 \mu\text{m}$ (Tabla 2b). Es significativo subrayar el hecho de que la concentración de hidrógeno se debería ajustar para la cantidad dada de partículas de WO_{3-x} . De hecho, la proporción entre las cantidades de hidrógeno y de polvo de WO_{3-x} de partida se debe mantener constante para obtener la misma clase de morfología durante el recocido (fase II).

De este último experimento emerge que una baja concentración de hidrógeno (0,2%) es suficiente para inducir el proceso de alargamiento de los cilindros de óxido. Además, sugiere que la fase sublimada implicada en el proceso tiene una estequiometría muy cercana a la del precursor de partida ($\text{WO}_{2,9}$).

Como una conclusión de estos experimentos, se pueden discernir por lo tanto dos parámetros claves para inducir el crecimiento de los cilindros de óxido durante la fase II de recocido: el caudal total de gas (P_{Tot}) y el caudal parcial de hidrógeno (P_{H_2}). Estos dos factores están probablemente implicados también en la síntesis de los nanotubos de WS_2 , a partir de los cilindros cortos de WO_{3-x} .

2f. *Síntesis de nanotubos de WS_2 partiendo de precursores de cilindros cortos de óxido (fases I+III) (no incluida en las reivindicaciones)*

El proceso principal de la síntesis de los nanotubos de WS_2 consiste en sulfurizar el polvo de subóxido de tungsteno en una mezcla gaseosa compuesta de H_2/N_2 y H_2S , en donde el H_2 juega el papel de agente reductor y el H_2S es el agente sulfurizante según la ecuación 5 (fase III):



Puesto que el proceso del crecimiento del sulfuro procede desde el exterior hacia el interior, los átomos de azufre tienen que cruzar las ya existentes capas compactas de sulfuro y por lo tanto, la conversión del óxido a sulfuro está controlada por la difusión. De esta forma, después de algunas horas de reacción, todos los enlaces W-O del material de partida se convierten en enlaces W-S, dando como resultado estructuras huecas sin un cambio morfológico sustancial. Además, dado que la densidad del WO_3 ($\rho = 7,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y la del WS_2 ($\rho = 7,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) son bastante semejantes, se conserva la estructura original del WO_3 (y por lo tanto la de WO_{3-x}) a lo largo del transcurso de la reacción como ocurre en el caso para las nanopartículas IF de partida con partículas cuasi-esféricas de WO_3 .

Las partículas aciculares cortas de WO_{3-x} , producidas por evaporación a $P_{\text{H}_2\text{O}} = 12 \text{ Torr}$ en la fase I, se colocan en una atmósfera reductora/sulfurizante como se ha descrito previamente. Para comprender que factores son los responsables en la morfología de las muestras sulfurizadas convertidas, se cambia a la vez un único parámetro entre los tres: los caudales de H_2/N_2 ; la concentración de H_2S y la de hidrógeno en la mezcla gaseosa. En todos estos experimentos la temperatura se mantiene a 840°C . Los datos procedentes de estos experimentos se resumen en la Tabla 3. Cada Tabla (3a, 3b y 3c) contiene los experimentos en los que se cambia un parámetro a la vez. Por lo tanto, se pueden hacer comparaciones para cada conjunto experimentos y entre ellos.

Cuando se usa una mezcla gaseosa con hidrógeno al 5% (Tabla 3a), la mayoría de los lotes aciculares tienen morfologías semejantes con independencia de la proporción de caudales ($F_{\text{H}_2/\text{N}_2}/F_{\text{H}_2\text{S}}$). Una imagen TEM de una agrupación típica de nanotubos cortos que provienen esos lotes se muestra en la Fig. 1b y en la Fig. 5. Las partículas son huecas (Fig. 1b) o con algo de óxido restante (Fig. 5) y las capas de WS_2 contienen muy pocos defectos. Los vértices de los tubos son absolutamente y perfectamente cerrados. El alargamiento de los precursores de WO_{3-x} (50 nm de longitud y 15 nm de diámetro) no es muy pronunciado en este caso. En cambio, cuando la proporción $F_{\text{H}_2}/F_{\text{H}_2\text{S}}$ es muy alta, se pueden discernir nanotubos largos de varios micrómetros de longitud en las muestras entre los agregados de nanotubos cortos. Sin embargo, la formación de nanotubos largos está acompañada siempre por la presencia de tungsteno metálico en sus núcleos y, en varios casos, se encuentran nanopartículas esféricas de tungsteno. También, el número de capas de WS_2 es algo pequeño en este caso. Esto se atribuye a la rápida reducción del núcleo de óxido de tungsteno a metal puro y, posteriormente, a la lenta difusión del azufre a través del núcleo metálico compacto (Margulis *et al.*, 1993). Además, se encuentra una distribución amplia de tamaño entre los nanotubos largos. De hecho, en tales condiciones, están presentes dos tipos de nanotubos: “nanotubos delgados”, con un diámetro típico de aproximadamente 20 nm y los “gruesos”, que pueden alcanzar a un diámetro de hasta 100 nm. La diversidad de morfologías que aparecen variando el caudal del gas de formación (H_2/N_2) y H_2S muestra que la proporción entre los dos gases es esencial para determinar la forma final de los nanotubos sulfurizados.

De manera más exacta, cuando la proporción $F_{\text{H}_2}/F_{\text{H}_2\text{S}}$ excede el valor de ca. 10, comienzan a aparecer o nanotubos o partículas de tungsteno o nanotubos que contienen un núcleo de tungsteno. En ese caso, la concentración de hidrógeno en el reactor es tan alta en comparación con la del azufre (para la cantidad de precursor dada), que las partículas de subóxido de tungsteno (WO_{3-x}) se reducen casi instantáneamente a tungsteno. Esto es otra manifestación de la competición que existe entre la reducción y el proceso de sulfurización. Para evitar una situación tan poco manejable, se tiene que funcionar en una proporción específica de $F_{\text{H}_2}/F_{\text{H}_2\text{S}} < 10$. Cuando la concentración de H_2 en el gas de formación es aproximadamente 5%, se producen nanotubos cortos en el intervalo $1,4 \leq F_{\text{H}_2}/F_{\text{H}_2\text{S}} \leq 11$ (Fig. 5) y se observan los nanotubos largos para una proporción $F_{\text{H}_2}/F_{\text{H}_2\text{S}}$ por encima de 11 (no mostrado).

Otro aspecto de la influencia de la proporción de caudales $F_{H_2}/F_{H_{2S}}$ en la morfología de los nanotubos se ilustra en los experimentos en donde no se añade H_2S en absoluto al sistema. En este caso, el reactor no se limpia con N_2 antes del experimento. Aquí las trazas de azufre del experimento previo, que permanecen en las paredes del reactor, tienen como resultado la formación de nanotubos largos (Tabla 3a). Este punto acentúa el hecho de que la proporción

5 $F_{H_2}/F_{H_{2S}}$ es esencial para la morfología final de las partículas sulfurizadas.

Cuando la concentración de hidrógeno en el gas de formación es menor del 1% en vez del 5%, el factor $F_{H_2}/F_{H_{2S}}$ parece no ser el único responsable de los cambios morfológicos. De hecho, dos lotes diferentes, para los cuales se mantiene constante la proporción $F_{H_2}/F_{H_{2S}}$ (Tabla 3b: lotes 3 y 6), dan dos morfologías discernibles. Además de eso, el examen cuidadoso de los datos revela, que disminuir la concentración de hidrógeno en la mezcla gaseosa tiene como resultado con frecuencia la formación de nanotubos largos en vez los generalmente cortos. Esta tendencia aún es más pronunciada en los experimentos realizados con una concentración de hidrógeno extremadamente baja (menos del 1% - véase Tabla 3c). De hecho, todos los lotes realizados con la concentración de hidrógeno por debajo del 1% tienen como resultado el crecimiento de o una mezcla de nanotubos cortos y largos (no mostrados) o fases casi puras de nanotubos largos (véanse las Figs. 6a, 6b). Los resultados de la Tabla 3 llevan a la conclusión de que el aspecto de nanotubos largos depende de la proporción entre el caudal de hidrógeno y el caudal del total de los gases (F_{H_2}/F_{Tot}).

Por lo tanto se deduce, que para conseguir la formación de nanotubos largos, las dos proporciones del caudal se tienen que controlar cuidadosamente: la proporción $F_{H_2}/F_{H_{2S}}$ y la proporción F_{H_2}/F_{Tot} . Las condiciones requeridas para proporcionar nanotubos largos como fase mayoritaria en una forma reproducible son por lo tanto las siguientes:

$$0,5 \leq F_{H_2}/F_{H_{2S}} \leq 4,5 \quad y \quad 0,002 \leq F_{H_2}/F_{Tot} \leq 0,007$$

25 Para obtener fases homogéneas consistentes en nanotubos puramente largos sin tungsteno en su núcleo, las condiciones son aún más restrictivas:

$$1 \leq F_{H_2}/F_{H_{2S}} \leq 2,2 \quad y \quad 0,005 \leq F_{H_2}/F_{Tot} \leq 0,007$$

30 Se deduce de todos estos resultados que un control cuidadoso de los parámetros de la síntesis conduce a una morfología específica y deseable de los nanotubos.

2g. Síntesis de nanotubos de WS_2 y de WSe_2 partiendo con los cilindros alargados de óxido (etapas I+II+III)

35 El propósito de este último estudio es explorar la posibilidad de sintetizar nanotubos largos de WS_2 a partir de nanocilindros largos de óxido ya existentes obtenidos en la fase II. Los nanocilindros largos de óxido sintetizados a partir de los cilindros cortos (véase el Ejemplo 2b de arriba) se colocan en una atmósfera reductora y sulfurizante sin tomar una atención específica a las proporciones de $F_{H_2}/F_{H_{2S}}$ y de F_{H_2}/F_{Tot} . Todos los intentos conducen a la formación de nanotubos largos, aunque el grado de cristalinidad de los nanotubos no es perfecto. Las capas de WS_2 contienen una gran cantidad de defectos (Figs. 7a, 7b) y una proporción bastante grande de los nanotubos no es totalmente cerrada en su vértice (no mostrado).

45 El método de dos etapas puede ser más difícil de controlar, pero da resultados muy satisfactorios. El método de tres etapas de la invención conduce por sí mismo a la síntesis de nanotubos a partir de componentes relacionados, tales como WSe_2 o mezclas de WS_2/WSe_2 , utilizando nanocilindros largos preparados como precursores.

50 De hecho, los nanotubos de WSe_2 se preparan calentando un lingote de selenio a 350°C antes del reactor principal, que se calienta a 760°C. En este caso, se suministra un gas de formación (1% de N_2 /99% de N_2 - 110 cm³/min⁻¹). Los nanotubos de WSe_2 resultantes son absolutamente perfectos en forma.

Ejemplo 3

Crecimiento de los nanotubos de WS_2 en el proceso de dos etapas (no incluido en las reivindicaciones)

55 A partir de las presentes mediciones, se puede visualizar el proceso de crecimiento del nanocilindro encapsulado tal como se representa en la Fig. 8. En el primer instante de la reacción (Fig. 8A), la nanopartícula asimétrica de óxido de tungsteno reacciona con H_2S y forma una capa monomolecular de disulfuro de tungsteno protectora, impidiendo la fusión de esta nanopartícula con las nanopartículas de óxido vecinas. La condensación simultánea de agregados de $(WO_3)_n$ o de $(WO_{3-x} \cdot H_2O)$ sobre la punta del nanocilindro y la reducción por hidrógeno gas tiene como resultado el crecimiento del nanocilindro de óxido revestido de sulfuro. Este proceso se ilustra esquemáticamente en la Fig. 8B. Nótese que durante la reducción gradual del núcleo de óxido, los planos CS en la fase del óxido cambian de sitio y se aproximan los unos a los otros hasta que se obtiene una fase de óxido estable de W_3O_8 (Iguchi, 1978). En la Fig. 8C, $\{010\}$ es el eje de crecimiento de los cilindros de W_3O_8 . Esta fase proporciona una estructura lo suficientemente abierta para que la sulfurización proceda hasta que se consuma por completo el núcleo de óxido. La reducción adicional del núcleo de óxido conduciría a la reacción de sulfurización hasta su finalización (Margulis *et al.*, 1993). Por lo tanto, la encapsulación del nanocilindro de óxido, que domina la reducción del núcleo, permite la conversión gradual de esta nanopartícula a un nanotubo hueco de WS_2 .

Naturalmente, el alargamiento de los nanocilindros de óxido requiere una reserva de agrupaciones de $(\text{WO}_3)_n$ en la fase vapor. De una forma concebible, los agregados de óxido vaporizado reaccionan sólo muy lentamente con los gases H_2 y H_2S , que de otra manera obstaculizarían el rápido crecimiento del nanocilindro de óxido. La terminación del crecimiento del nanocilindro ocurre cuando la fuente de óxido de tungsteno se agota y la presión de vapor de los agregados del óxido disminuye por debajo de un valor crítico. En este caso, la reacción simultánea de crecimiento/reducción y sulfurización de la punta no se puede mantener y la capa más externa de sulfuro del encapsulado envuelve completamente la punta del óxido. De hecho, esta es la razón por la que los nanotubos de WS_2 son casi la única fase de la esterilla de las Figs. 2 y 6. Este mecanismo implica que parte de las nanopartículas de óxido se alarguen predominantemente a través del crecimiento de la punta, mientras que el resto de las nanopartículas de óxido proporcionan la presión de vapor necesaria para el crecimiento de la punta de la población inicial, y disminuyen lentamente en dimensión (maduración de Ostwald). El vapor de óxido no puede condensar y pegarse sobre la pared de sulfuros de los nanocilindros encapsulados y por lo tanto, no se observa ningún aumento del espesor de los nanotubos o de su bifurcación.

Ejemplo 4

Nanotubos de WS_2 como puntas para microscopía de sonda de exploración

Los nanotubos de WS_2 se unen a puntas microfabricadas de un microscopio de fuerza atómica (AFM, del inglés Atomic Force Microscopy) transfiriendo un adhesivo desde de la cinta de carbono a una punta de silicio, a continuación se retiran agrupaciones de nanotubos con esta punta desde una esterilla de nanotubos preparada sobre una superficie diferente de la cinta (Dai *et al.*, 1996). Una fracción de esta esterilla se pega a la punta de silicio, de la que el nanotubo más largo ahora sirve como la nueva punta nueva. Las exploraciones en un calibrador de punta de Ti (Westra *et al.*, 1995) y la subsiguiente reconstrucción no visible (usando el algoritmo desarrollado por A. Efimov, obtenible en <http://www.siliconmdt.com>) de forma de punta da un ancho de punta de 16 nm para los últimos 100 nm de la longitud de la punta. Para demostrar las capacidades de estas puntas para investigar estructuras profundas y estrechas, se usan para generar imágenes de una estructura lineal de 670 nm de profundidad y de ancho de cadena variable. Como se ve en la Fig. 9, las puntas de nanotubo se comportan significativamente mejor que puntas agudas de silicio microfabricadas. Mientras que la punta de nanotubo de WS_2 sigue al contorno aún en la reproducción más fina y alcanza su extremo inferior, la punta de Si comercial es incapaz de delinear la reproducción correctamente debido a su perfil en pendiente. También, la punta de Si es incapaz de seguir el contorno de la muestra muy suavemente (véase por ejemplo la Fig. 9C), porque la superficie de esta punta no está pasivada y por lo tanto, es inevitable una fuerte interacción con el sustrato en una proximidad estrecha. Los nanotubos de pared más delgada o de pared sencilla pueden no ser útiles para tales aplicaciones debido a su pequeña constante de retroceso por flexión. También, debido a su estructura tipo sandwich S-W-S, los nanotubos WS_2 son probablemente más rígidos que sus análogos de carbono. En contraste con los nanotubos de carbono, los presentes nanotubos se pueden sensibilizar fácilmente por luz visible e infrarroja y por lo tanto, se muestran como una promesa para sonda selectiva para la nanofotolitografía.

Referencias

1. Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Redlich, Ph.; Colliex, C., *Nature* 1995, 375, 564.
2. Chopra, N. G.; Luyken, R. J.; Cherrey, K.; Crespi, V. H.; Cohen, M.L.; Louie, S. G.; Zettl, A., *Science* 1995, 269, 966.
3. Dai, H.; Hafner, J. H.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., *Nature* 1996, 384, 147. Veasé también, J. H. Hafner "Nanotube tips for SFM", <http://cnst.rice.edu/mount/html>.
4. Feldmand, Y.; Wasserman, E.; Srolovitz, D.; Tenne, R., *Science* 1995, 267, 222.
5. Feldmand, Y.; Frey, G. L.; Homyonfer, M.; Lyakhovitskaya, V.; Margulis, L. Cohen, H.; Hodes, G.; Hutchison, J. L.; Tenne, R., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 5362.
6. Feldmand, Y.; Lyakhovitskaya, V.; Tenne, R., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4176.
7. Frey, G. L.; Tenne, R.; Matthews, M. J.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. J., *Mater. Res.* 1998, 13, 2412.
8. Glemser, O.; Weidelt, J.; Freund, F. Z., *Anorg. Allg. Chem.* 1964, 332, 299.
9. Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E.; *J. Raman Spectrosc.* 1995, 26, 397.
10. Hershinkel, M.; Gheber, L. A.; Volterra, V.; Hutchison, J.L.; Margulis, L.; y Tenne, R., *J. Chem. Soc.* 1994, 116, 1914.
11. Horsey, J. A.; Wachs, I.E.; Brwon, J. M.; Via, G. H.; Hardcastle, F. D., *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4014.
12. Iguchi E., *J. Solid. State Chem.*, 1978, 23, 231.

13. **Iljima**, S., *Nature* 1991, 59, 354.
14. **Margulis**, L.; **Salitra**, G.; **Talianker**, M.; **Tenne**, R., *Nature* 1993, 365, 113.
- 5 15. **Miyano**, T.; **Iwanishi**, M.; **Kaito**, C.; **Shiojiri**, M., *Jap. J. Appl. Phys.* 1983, 22, 863.
16. **Remskar**, M.; **Skraba**, Z.; **Cleton**, F.; **Sanjines**, R.; **Levy**, F., *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 351.
17. **Remskar**, M.; **Skraba**, Z.; **Regula**, M.; **Ballif**, C.; **Sanjines**, R.; **Levy**, F., *Adv. Mater.* 1998, 10, 246.
- 10 18. **Remskar**, M.; **Skraba**, Z.; **Ballif**, C.; **Sanjines**, R.; **Levy**, F., *Surf. Sci.* 1999a, 435, 637.
19. **Remskar**, M.; **Skraba**, Z., *Appl. Phys. Lett.* 1999b, 74, 3633.
- 15 20. **Sloan**, J.; **Hutchison**, J. L.; **Tenne**, R.; **Feldman**, Y.; **Tsirlina**, T.; **Homyonfer**, M. J., *Solid. State Chem.* 1999, 144, 100.
21. **Tenne**, R.; **Margulis**, L.; **Genut**, M.; **Hodes**, G., *Nature* 1992, 360, 444.
- 20 22. **Westra**, K. L.; **Thomson** D. J., *J. Vac. Sci. Technol.* 1995, B 13, 344. Obtenible de General Microdevices, Edomonton, Alberta, Canadá.
23. **Zelenski**, C. M.; **Dorhout**, P. K., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 734.

TABLA 1

30 *Comparativa de datos de d-espaciado ente los precursores aciculares y el WO_{2,9} tetragonal indicados por Glemser et al., 1994. Los d_{hkl}-espaciados se obtienen a partir de un patrón de anillo de ED de las partículas de óxido. Se usó un patrón de TiCl como referencia estándar*

Precursores de óxido		WO _{2,9} tetragonal		
Irel	d _{hkl} (Å)	Irel	d _{hkl} (Å)	hkl
100	3,752	100	3,74	110
20	3,206	20	3,10	101
80	2,640	80	2,65	200
30	2,184	30	2,20	201
-		10	2,02	211
30	1,878	30	1,88	220
10	1,703	10	1,78	300
60	1,558	60	1,67	310
50	1,153	50	1,53	311
-		10	1,33	222
-		10	1,25	330
-		10	1,17	322

ES 2 293 897 T3

TABLA 2

Influencia de la concentración de hidrógeno en la morfología de las partículas: (a) mezcla de 1% de H_2 /99% de N_2 .
 (b) mezcla gaseosa con menos del 1% de H_2 en la mezcla total gaseosa. L_{ox-T} indica cilindros largos de óxido, que
 son gruesos (D hasta 100 nm). L_{ox-t} indica cilindros largos de óxido, que son delgados ($D \cong 10 - 20$ nm).
S indica partículas esféricas. *F* indica partículas con lados

TABLA 2a

P_{H_2O} (Torr)	Caudal de 1% H_2 /99% N_2 ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	Morfología de las partículas
5	110	L_{ox-t} & L_{ox-T} ($> 1 \mu m$)
5	200	L_{ox-t} & L_{ox-T} ($>> 1 \mu m$)
5	300	$L_{ox-t} >> L_{ox-T}$ ($>> 1 \mu m$)
12	55	S + F
12	110	L_{ox-t} & L_{ox-T} ($>> 1 \mu m$)
12	200	L_{ox-t} & L_{ox-T} ($>> 1 \mu m$)
20	110	$L_{ox-T} >> L_{ox-t}$ ($\cong 1 \mu m$)
20	200	$L_{ox-T} >> L_{ox-t}$ ($\cong 1 \mu m$)

TABLA 2b

P_{H_2O} (Torr)	Caudal 1% H_2 ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	Caudal N_2 ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	F_{tot} ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	F_{H_2} ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	% $H_2 = F_{H_2} / F_{tot}$	Morfología de las partículas
12	110	100	210	1,1	0,52	L_{ox-t} & L_{ox-T} ($>> 1 \mu m$)
12	200	100	300	2	0,73	$L_{ox-T} >> L_{ox-t}$ ($\cong 1 \mu m$)
12	200	50	250	2	0,88	L_{ox-t} & L_{ox-T} ($>> 1 \mu m$)
12	200	20	220	2	1	L_{ox-t} & L_{ox-T} ($>> 1 \mu m$)
12	100	200	300	1	0,33	L_{ox-t} & L_{ox-T} ($>> 1 \mu m$)
12	50	200	250	0,5	0,2	$L_{ox-T} >> L_{ox-t}$ ($\cong 1 \mu m$)

ES 2 293 897 T3

TABLA 3

Influencia del caudal de los gases y de la proporción entre ellos en la morfología de las muestras sulfurizadas para diferentes concentraciones de hidrógeno en la mezcla gaseosa: (a) 5% de H₂/95% de N₂. (b) 1% de H₂/99% de N₂.

(c) menos de 1% de H₂/99% de N₂. Todas las mediciones se han realizado con el precursor de WO_{3-x} de partida producido a P_{H₂O} = 12 Torr. Sh y L indican nanotubos cortos y largos, respectivamente.

L_T indica nanotubos largos y gruesos y L_t indica nanotubos largos y delgados.

**: síntesis realizada sin la adición de H₂S pero con azufre residual de la síntesis previa*

TABLA 3a

Caudal de 5%H ₂ /95% N ₂ (cm ³ · min ⁻¹)	Caudal de H ₂ S (cm ³ · min ⁻¹)	F _{H₂} / F _{H₂S}	F _{H₂/N₂} / F _{H₂S}	Morfología de las partículas
110	4	1,375	2.75	Sh
110	2	2,75	55	Sh
110	1	5,5	110	Sh
110	0,5	11	220	Sh con interior de W
110	0*			L _T con interior de W + W
200	2	5,5	110	Sh
200	1	10	200	Sh con interior de W
200	0,5	20	400	(L _t & L _T + Sh) con interior de W
55	2	1,375	27,5	Sh

TABLA 3b

Caudal de 1%H ₂ /99% N ₂ (cm ³ · min ⁻¹)	Caudal de H ₂ S (cm ³ · min ⁻¹)	F _{H₂} / F _{H₂S}	F _{H₂/N₂} / F _{H₂S}	Morfología de las partículas
110	2	0,55	55	Sh + 2H-WS ₂
110	1	1,1	110	Sh + L _t & L _T + IF + 2H-WS ₂
110	0,5	2,2	220	Sh
110	0,3	3,7	314	Forma no definida + IF + Sh
200	2	1	100	Mala encapsulación
200	1	2	200	Sh + muy poco L + IF + 2H-WS ₂
200	0,5	4	400	(Sh + L _t & L _T + IF) con interior de W
55	2	0,275	27,5	2H-WS ₂

ES 2 293 897 T3

TABLA 3c

Caudal de 1% H_2 /99% N_2 ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	Caudal de N_2 ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	Caudal de H_2S ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	F_{H_2} / F_{H_2S}	% $H_2 =$ $F_{H_2/N_2} / F_{H_2S}$	Morfología de las partículas
200	100	1	2	0,66	Sh + L_t
110	100	1	1,1	0,52	Sh + L_t
100	200	1	1	0,33	Sh con interior de W + L_t & L_T
50	200	1	0,5	0,2	Sh + L_t
100	200	0,5	2	0,33	(Sh + L_t & L_T) con interior de W
110	100	0,5	2,2	0,52	L_T & L_t + Sh
200	100	0,5	4	0,66	L_T & L_t >> Sh con interior de W
200	100	2	1	0,66	L_t & L_T >> Sh
110	100	2	0,55	0,52	Sh >> 2H- WS_2

REIVINDICACIONES

1. Un método para la síntesis en masa de nanotubos largos de un calcogenuro de metal de transición a partir de un material de metal de transición, vapor de agua y H_2X gas o H_2 gas y X vapor, en donde X es S, Se o Te, que comprende:
 - 1) Llevar a cabo
 - a) o calentar un material de metal de transición en presencia de vapor de agua en un aparato de vacío o, con un haz de electrones evaporar un material de metal de transición en presencia de vapor de agua, a una presión adecuada, para obtener nanopartículas de óxido de metal de transición tan largas como 0,3 micrómetros, y
 - b) alargar las nanopartículas de óxido de metal de transición tan largas como 0,3 micrómetros de la etapa (a) a 10 - 20 micrómetros o más, en donde el alargamiento de las nanopartículas de óxido de metal de transición se lleva a cabo calentando el óxido bajo condiciones reductoras durante algunos minutos, o por irradiación con un haz de electrones del óxido en condiciones de alto vacío; o
 - 2)
 - c) calentar una lámina de metal de transición en condiciones de vacío pobre; y recocer las nanopartículas de óxido de metal de transición obtenidas en la etapa (b) o (c) en una atmósfera reductora con un H_2X gas o con H_2 gas y X vapor, en donde X es S, Se o Te, a una temperatura adecuada, para así obtener nanotubos largos de calcogenuro de metal de transición, siendo dichos tubos tan largos como 0,3 - 20 μm o más.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde dichas condiciones reductoras consisten en calentar las nanopartículas de óxido bajo un flujo de un gas que comprende de 0,05% a 1% de H_2 y de 99,95% a 99% de N_2 a un caudal de 110 ml/min de corriente gaseosa durante hasta 10 minutos.
3. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en donde la etapa de recocido se lleva a cabo alternando la atmósfera de recocido de H_2X gas o de H_2 gas y X vapor.
4. Un método según la reivindicación 3, en donde los calcogenuros son sulfuros y seleniuros y la etapa de recocido se lleva a cabo alternando la atmósfera de recocido de H_2S y H_2Se gas o de H_2 gas y S y Se vapor.
5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la atmósfera reductora para recocer las nanopartículas de óxido incluye la generación de calcógenos, preferentemente sulfurización o selenización, bajo el flujo de un gas que comprende 1% de H_2 y 99% de N_2 a un caudal de 110 ml/min y H_2X , preferentemente H_2S o H_2Se , a un caudal de 1 ml/min.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho metal de transición se elige de Mo, W, V, Zr, Hf, Pt, Re, Nb, Ta, Ti, y Ru.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho material de metal de transición es el metal de transición como tal, una mezcla de o una aleación de dos o más metales de transición, una sustancia que comprende un metal de transición, y una mezcla de sustancias que comprenden dos o más metales de transición.
8. El método según la reivindicación 1, para la síntesis en masa de nanotubos largos de WS_2 y/o de WSe_2 que comprende:
 - 1)
 - a) o calentar W en presencia de vapor de agua en un aparato de vacío o, con un haz de electrones evaporar W o $[WO_3]$ en presencia de vapor de agua, a una presión de 0,13 - 2,67, preferiblemente 1,06 - 2,40 kPa (1 - 20, preferiblemente 8 - 12 Torr), para así obtener nanopartículas de $[WO_3]$ tan largas como 0,3 micrómetros;
 - b) calentar las nanopartículas de $[WO_3]$ tan largas como 0,3 micrómetros bajo condiciones reductoras a 800 - 850°C, preferiblemente a 835 - 840°C, durante aproximadamente 10 minutos, para obtener nanocilindros de WO_3 tan largos como 10 micrómetros; y
 - 2) recocer las nanopartículas de $[WO_3]$ obtenidas en la etapa (b) en una atmósfera reductora con H_2S o H_2Se gas o con H_2 gas y S o Se vapor, o alternando la atmósfera de recocido con H_2S y H_2Se o con H_2 gas y S o Se vapor, a 800 - 850°C, preferiblemente a 835 - 840°C, para así obtener nanotubos relativamente largos y huecos de WS_2 y/o de WSe_2 tan largos como 10 micrómetros o más.
9. Un método para la preparación de puntas para microscopía de sonda de exploración que comprende:
 - a) transferir adhesivo desde una cinta de carbono a una punta de Si microfabricada; y

ES 2 293 897 T3

- b) retirar agrupaciones de nanotubos de calcogenuro de metal de transición preparadas por un método según la reivindicación 1 con esta punta desde una esterilla de nanotubos preparada sobre una superficie diferente de la cinta.

5 10. Un método según la reivindicación 9, en donde dicho calcogenuro de metal de transición es WS_2 y/o WSe_2 .

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Fig. 1a

Fig. 1b

Fig. 2A

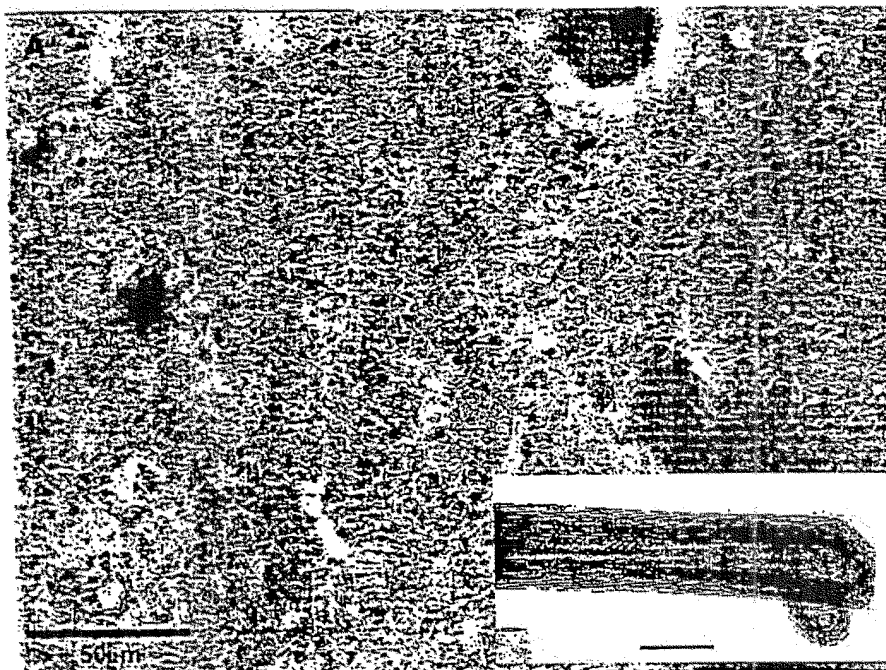
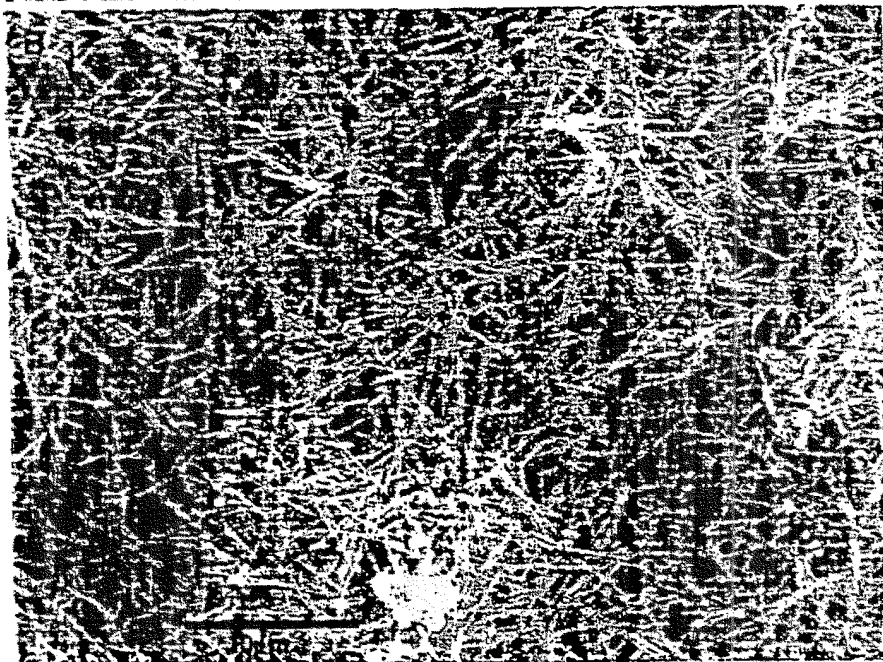


Fig. 2B



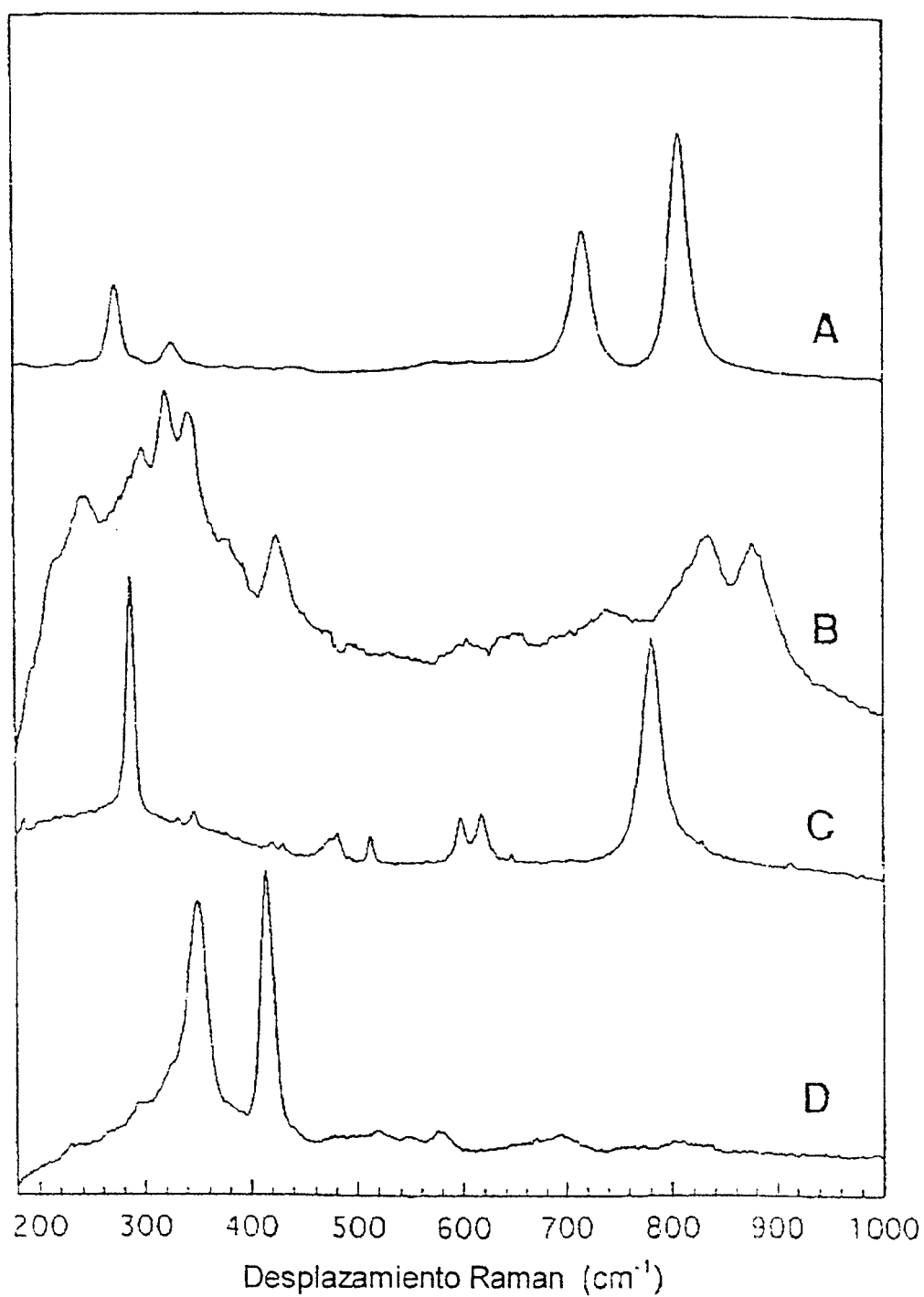
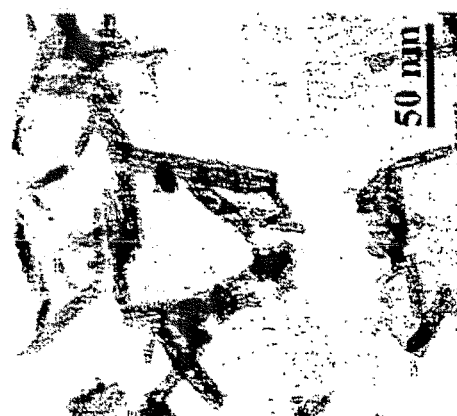


Fig. 3



(c) $P=20\text{ T}$



(b) $P=12\text{ T}$



(a) $P=5\text{ T}$

Fig. 4c

Fig. 4b

Fig. 4a

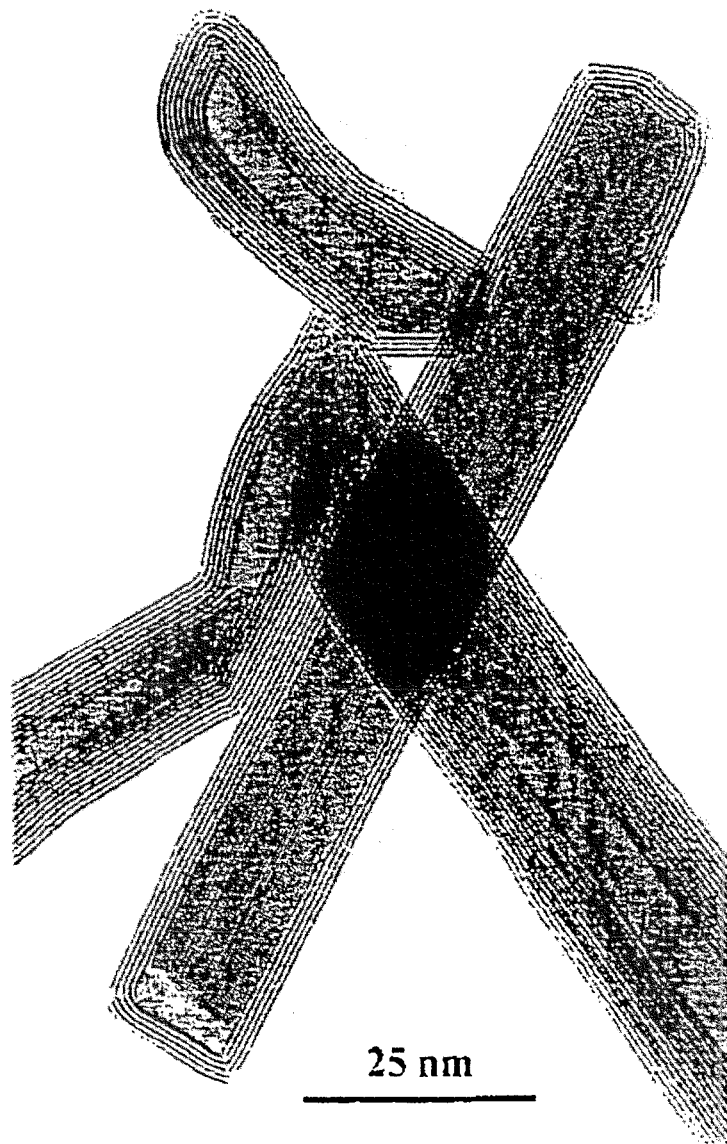


Fig. 5

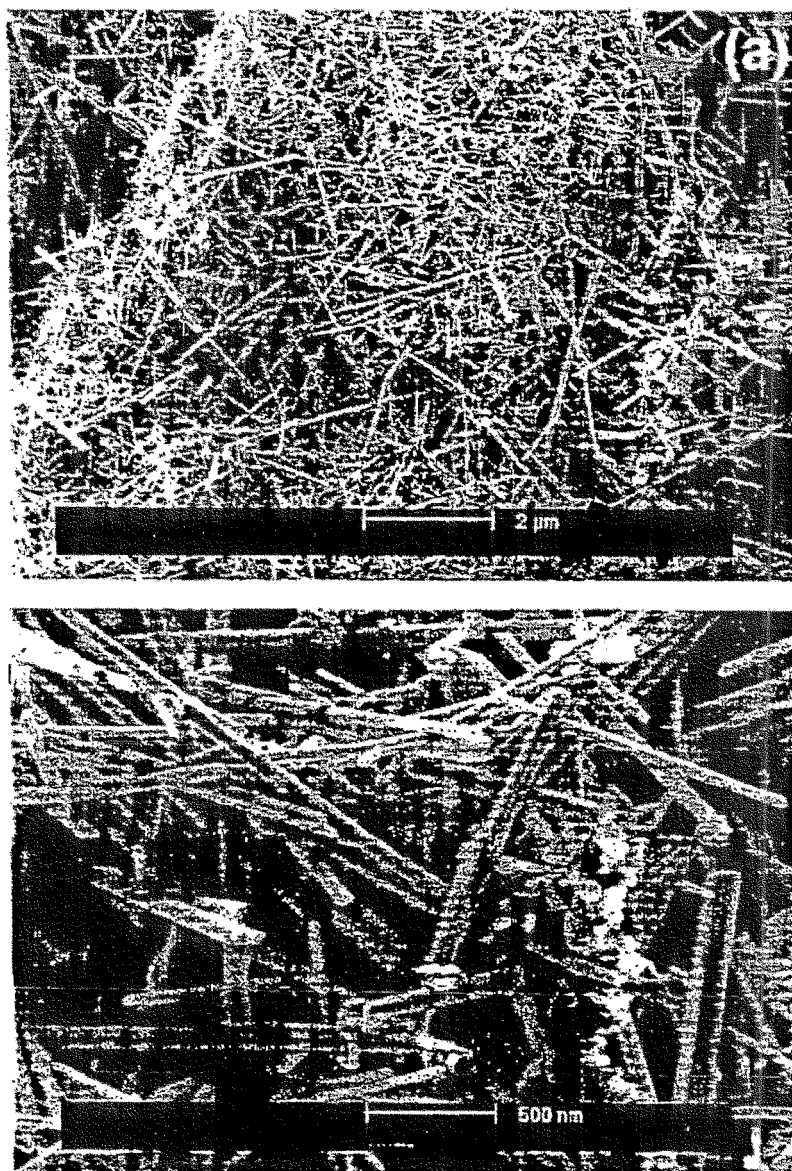


Fig. 6a

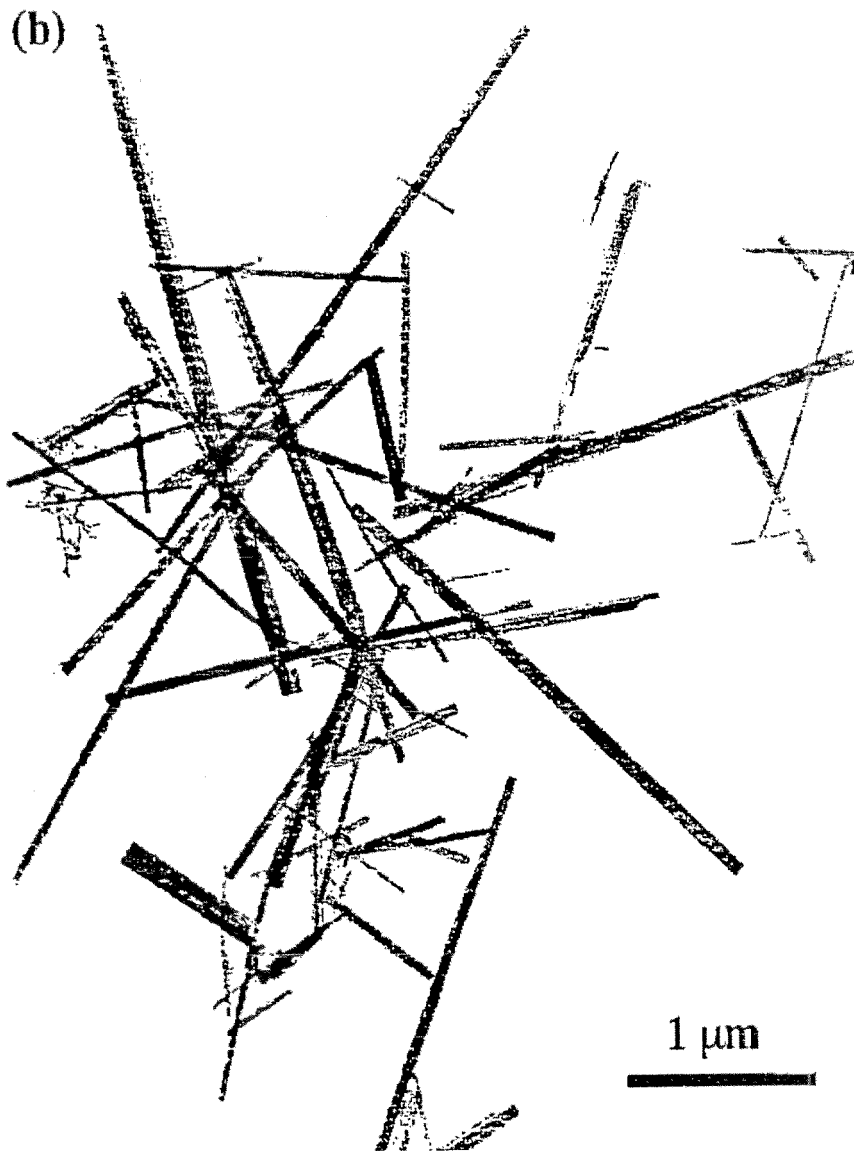


Fig. 6b

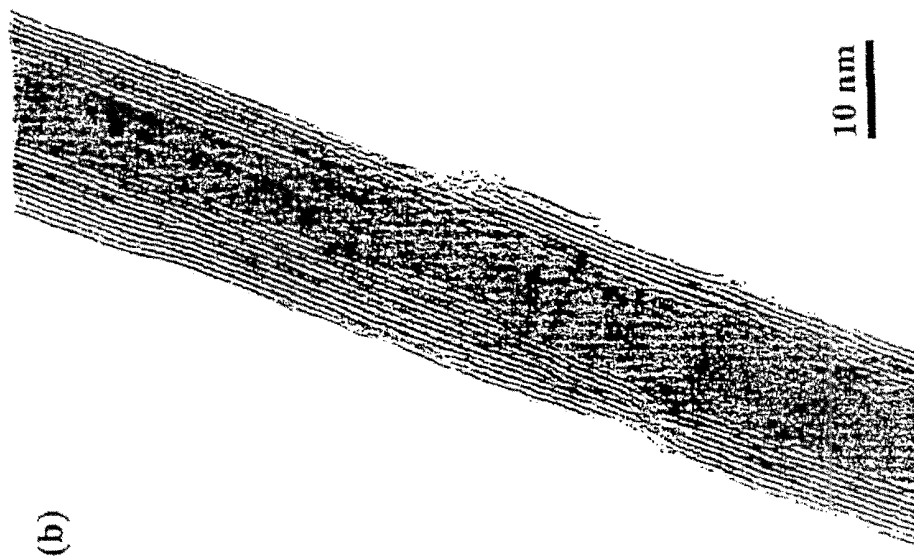


Fig. 7b



Fig. 7a

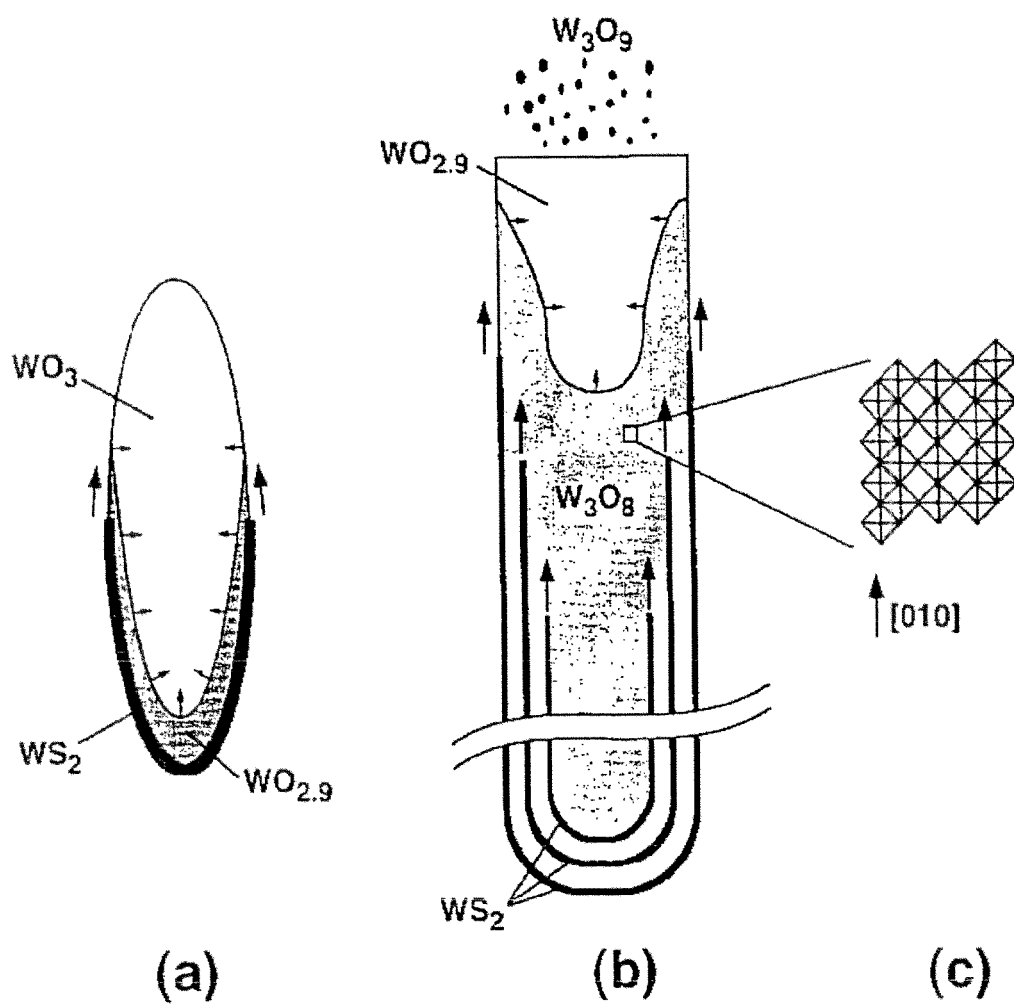


Fig. 8a

Fig. 8b

Fig. 8c

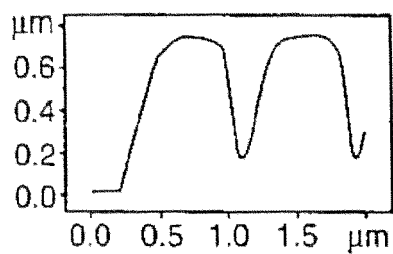


Fig.9a

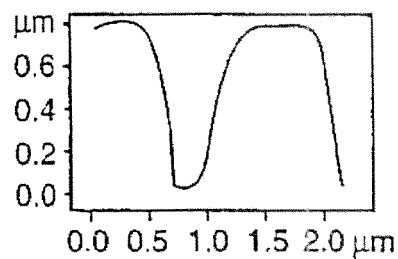
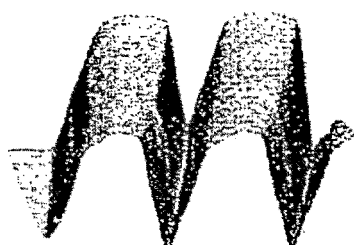
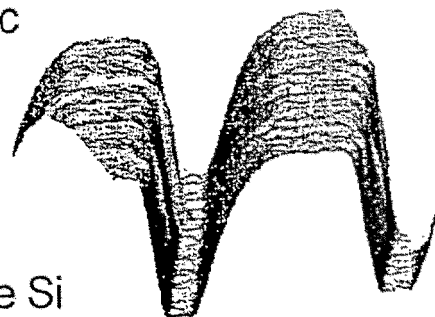


Fig.9c



Punta de Si

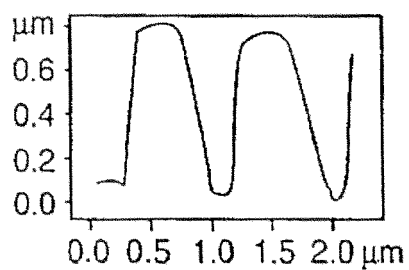


Fig.9b

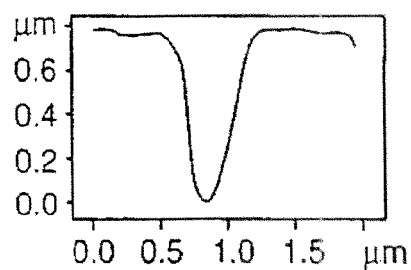
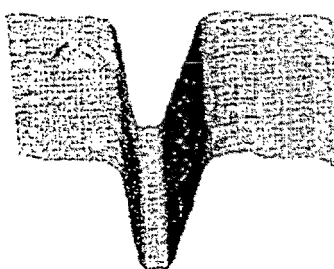


Fig.9d



Punta de nanotubo de WS_2