



# Instituto Politécnico Nacional

Escuela superior de Física y Matemáticas

**“Técnica litográfica de Rayar-Depositar con AFM”**

T E S I S

Que para obtener el título de  
Licenciado en física y matemáticas

Presenta:

**Román Trejo Jardon**

Asesora de tesis:

**Dra. Gabriela L. Rueda Morales**



México, D.F. mayo del 2009

# Agradecimientos y dedicatorias

Dedicado a la memoria de mama y de papa, a mi madre, mis tíos y hermanos.

Dedicado a mis amigos y amigas que conocí en el poli.

Agradezco por brindarme su guía y amistad a mis asesores: la profesora Gaby y el profesor Gerardo.

Para: Arina

De: roma

## INDICE

RESUMEN .....	1
---------------	---

### CAPÍTULO 1 : INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación y objetivos del trabajo .....	3
1.2 Técnicas de Nanolitografía.....	4
1.3 Técnicas de litografía desarrolladas en el laboratorio de física avanzada de la ESFM....	6
1.4 El carbono.....	7
1.5 Síntesis de nanotubos de carbono.....	17

### CAPÍTULO 2: ELECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Sustratos .....	19
2.2 Soluciones (mezclas bimetálicas disueltas en alcohol) .....	20
2.3 Sistemas de depósito por vapor químico (CVD) .....	20
2.4 Materiales y sistema que se utilizaran en esta tesis .....	23

### CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Deposito de películas de oro sobre alúmina porosa .....	25
3.2 Técnica de rayado y entintado utilizando el MFA .....	28
3.2.1 Método convencional .....	28
3.2.2 Método alterno .....	31
3.3 Preparación para el proceso de síntesis .....	33

### CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1 Caracterización del sustrato.....	37
4.2 Caracterización de la película de oro .....	38
4.3 Caracterización de los patrones de rayado por A.F.M. ....	40
4.4 Resultados del proceso de síntesis de CNTs .....	45
4.5 Caracterización de los patrones de rayado por M.E.B .....	46

## CAPÍTULO 5: IDENTIFICACION DE PROBLEMAS

5.1 Rupturas en la película de oro .....	51
5.2 Rupturas parciales en la muestra .....	51
5.3 Incomodidad en la maleabilidad del sustrato. ....	52
5.4 Difusor del sistema de CVD .....	53
5.5 Ausencia de crecimientos de CNTs en las pistas .....	53

## CAPITULO 6 : CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

conclusiones y perspectivas.....	57
----------------------------------	----

APÉNDICE A: INSTRUMENTOS DE CARACTERIZACIÓN.....	61
--	----

APÉNDICE B: MICROSCOPIA DE BARRIDO.....	63
---	----

APENCIDE C: ANÁLISIS DE REGIÓN CON A.F.M.....	65
---	----

REFERENCIAS .....	67
-------------------	----

## **NOMENCLATURA**

<b>MEB</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>AFM</b>	Microscopía de Fuerza Atómica
<b>SWNTs</b>	Nanotubos de carbono de pared simple
<b>MWNTs</b>	Nanotubos de carbono de pared múltiple
<b>CVD</b>	Depósito por vapor químico
<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono
<b>STM</b>	Microscopia de tunelaje

# Resumen

La nanociencia y la nanotecnología representan áreas científico-técnicas que han pasado, en menos de dos décadas, de las manos de un grupo de investigadores que vislumbraron su gran potencial a construir uno de los pilares reconocidos del avance científico durante las próximas décadas. La capacidad de manipular la materia a escala atómica ha permitido plantear la posibilidad de diseñar y fabricar nuevos materiales y dispositivos de tamaño nanométrico. Un ejemplo son los dispositivos electrónicos, donde resalta el uso de nanotubos de carbono (CNTs) como elementos conductores entre los integrantes activos de los circuitos, esto permite crear y usar sistemas con nuevas propiedades y funciones, haciéndolos más rápidos, de menor tamaño, sofisticados y en un futuro próximos económicos.

Este trabajo se basa en el desarrollo de la técnica litográfica de rayar-depositar asistida con un microscopio de fuerza atómica (AFM) para la elaboración de pistas. Dándole un enfoque práctico a esta técnica, se propone que la solución a depositar sea una mezcla de catalizadores de acetatos de Cobalto y Molibdeno (Co-Mo) para posteriormente sintetizar nanotubos de carbono (CNTs).

Se elaboraron varias muestras con la finalidad de perfeccionar la técnica y tener suficiente evidencia para describir detalladamente la técnica y las implicaciones de este proceso. La elaboración de las muestras consiste en usar una película de oro depositada por medio del proceso de evaporación en obleas de alúmina porosa para tomarlo como sustrato, y posteriormente aplicar la técnica de litografía AFM de rayar-depositar. La técnica consiste, en realizar un rayado y un depósito de una solución catalítica al mismo tiempo, en nuestro caso particular se utilizó como solución una mezcla de acetatos de Cobalto y Molibdeno (Co-Mo) disuelta en alcohol; como instrumento de depósito se usa una jeringa cargada con la solución, ésta es instalada en el AFM como punta de microscopía de túnelaje (STM); aplicando la técnica de litografía AFM rayar-depositar se obtiene rayando en la película de oro, al mismo tiempo que la solución es depositada en el interior del rayado, generando así las pistas de catalizadores. Posteriormente se realiza el proceso de síntesis de CNTs. Las muestras se analizaron por microscopía óptica, atómica y microscopía electrónica de barrido (MEB).



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Motivación y objetivos del trabajo.

La motivación de este trabajo inicia con la idea de desarrollar dispositivos electrónicos con nanotubos de carbono que son buenos conductores eléctricos. En la ESFM se sintetizan nanotubos de carbono con varias técnicas y se cuenta con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Aprovechando estas circunstancias, se plantea desarrollar la técnica de litografía rayar-depositar con el AFM, para sembrar catalizadores precursores de los nanotubos de carbono (CNTs) en los patrones realizados, en los cuales posteriormente podrían sintetizarse CNTs.

El objetivo general de este trabajo es el de desarrollar la técnica de litografía rayar-depositar con el AFM para la producción de pistas. En el desarrollo de este objetivo se fueron adicionando los siguientes objetivos particulares:

Difundir el conocimiento básico sobre que son los nanotubos de carbono, su clasificación, (con base en su estructura), sus propiedades electrónicas, métodos de síntesis y sus utilidades tanto en el sector productivo como en el tecnológico, ya que estos materiales pueden generar avances en el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología.

Elaborar pistas conteniendo precursores de nanotubos de carbono para sintetizarlas posteriormente.

Proporcionar una técnica eficiente de rayado-entintado, para generar pistas de nanotubos, dar sugerencias para la solución de problemas experimentales que pueden generarse al aplicar dicha técnica.

Aportar información sobre las características de los materiales y procesos que se requieren para optimizar la eficiencia de la producción de CNTs por CVD, en los sustratos que contienen los patrones de rayado. Para que finalmente proporcione una técnica que facilite y motive el desarrollo de diversos proyectos, encaminados a diversas aplicaciones tecnológicas ó a la investigación científica.



## 1.2 Técnicas de Nanolitografía

La nanolitografía, se refiere a la fabricación de microestructuras con patrones litografiados en los que, al menos, una de sus dimensiones es menor de 100 nm; se usa principalmente para la fabricación de circuitos integrados. Describiremos brevemente algunas técnicas de litografía.

### Nanolitografía de punta de prueba (DPN).

La técnica DPN (Dip Pen Nanolithography), se emplea para hacer litografía del orden de nanómetros de la siguiente manera: el material elegido como tinta es transferido por medio de una punta de AFM cubierta, hacia la superficie que se quiera hacer el depósito, en analogía con el proceso de escritura con un bolígrafo.

La técnica DPN fue desarrollada en 1999 por Seunghun Hong y sus colaboradores de la universidad de florida. Es una técnica de deposición directa. La resolución actual del DPN es de unos 14 nanómetros, es decir, mil veces más fina que un cabello humano.

Un patrón de DPN es hecho por la difusión de tinta desde la punta del AFM hacia la muestra considerando que entre la punta y la superficie de la muestra existe una capa de agua condensada (ver figura 1.1). El tamaño del patrón está relacionado con el tiempo de contacto entre la punta y la superficie: si los patrones son escritos más lentamente la difusión de la tinta es mayor desde la punta y el tamaño del patrón es más grande. Otros factores que influyen en el tamaño son: velocidad con la que se hacen los patrones, la temperatura y la humedad del ambiente

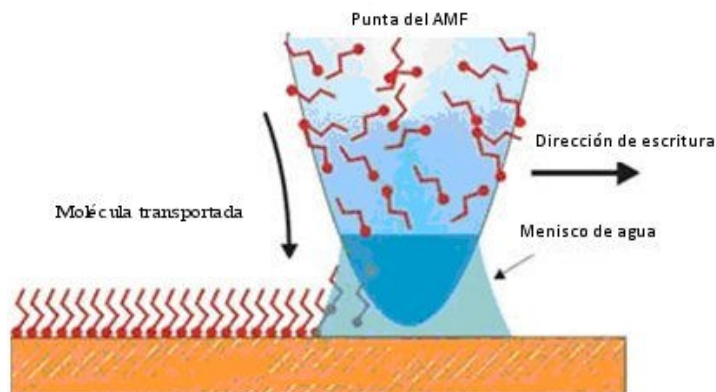


Figura 1.1 Esquema del proceso DPN. Las moléculas de tinta aplicadas en la punta se difunden a través del menisco de agua y se deposita sobre la superficie para posteriormente formar nanoestructuras.

## Fotolitografía ó litografía óptica

Es un proceso empleado en la fabricación de dispositivos semiconductores. El proceso consiste en transferir un patrón desde una fotomáscara (denominada retícula) a la superficie de una oblea de Silicio (ver figura 1.2).

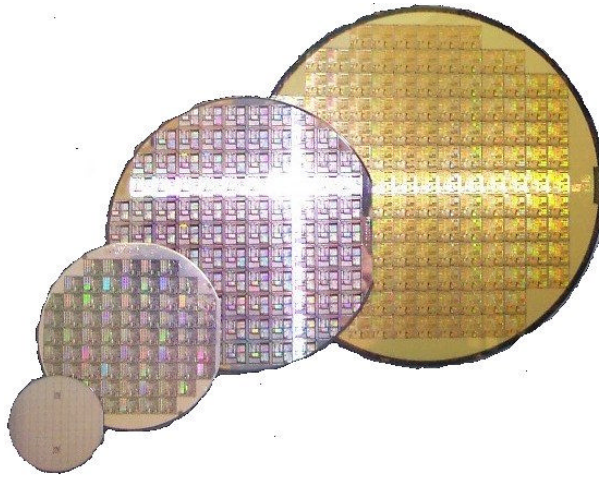


Figura 1.2 Obleas de Silicio fotolitografiadas

### Un ciclo típico de procedimientos en litografía de Silicio.

- **Preparación del sustrato.** Se deposita una capa de metal conductor de varios nanómetros de grosor sobre el sustrato.
- **Aplicación de las resinas foto resistentes.** Se aplica sobre la capa metálica otra capa de resina foto resistente. Suele ser una sustancia que cambia sus características químicas con la exposición a la luz (generalmente radiación ultravioleta).
- **Introducción en el horno** (calentamiento ligero). En esta etapa se fijan las resinas sobre el sustrato de silicio.
- **Exposición a la luz.** Se usa una placa (denominada *foto máscara*) con áreas opacas y transparentes con el patrón a imprimir. La foto máscara se coloca interponiéndose entre la placa preparada y la fuente luminosa, de este modo, se exponen a la luz, sólo unas partes de la foto resina, mientras que otras quedan ocultas en la oscuridad.
- **Desarrollo.** En esta fase, la fotorresistencia está preparada para reaccionar de forma diferente a un ataque químico, dejando el patrón de la foto máscara grabado en la placa.

- **Introducción en el horno** (calentamiento fuerte). Se fijan los cambios que la impresión ha realizado anteriormente.
- **Aplicación del ácido nítrico o agua fuerte.** Se limpian los restos de las resinas fotos resistentes, dejando la oblea con las marcas originales de la foto máscara.

Las salas blancas (sala especialmente diseñadas para obtener bajos niveles de contaminación) donde se hacen estas operaciones suelen estar libres de partículas en suspensión, así como de la exposición a luces azules o ultravioletas, con el objeto de evitar tanto la contaminación del proceso como la exposición indeseada de las foto resinas. El espectro de luz empleado para la iluminación de los procesos es de color amarillo, para evitar cualquier tipo de reflejo.

La litografía se emplea en este complejo proceso de elaboración ya que se tiene un completo control del tamaño y dimensiones de las partes impresas sobre las obleas de silicio, además de poder trasladar los patrones de la foto máscara a toda la superficie de la oblea al mismo tiempo. Una de las principales desventajas, de este procedimiento, es la dependencia de un sustrato. Además el método no se puede usar en la generación de imágenes que no son planas. A este inconveniente habría que añadir las extremas condiciones de limpieza requeridas cuando se tratan las obleas.

### **1.3 Técnicas de litografía desarrolladas en el laboratorio de física avanzada de la E.S.F.M.**

Con la motivación del desarrollo de dispositivos electrónicos, se han desarrollado varias técnicas de litografía utilizando diversos materiales dentro del laboratorio de física avanzada del I.P.N. a continuación se describen dichas técnicas.

#### **Litografía de rayado con el A.F.M.**

Consiste en una técnica de litografía de rayado con un microscopio de fuerza atómica A.F.M. Esta técnica de rayado es aplicada sobre una película de oro depositada por evaporación sobre vidrios portaobjetos utilizados como sustratos. Tiene la finalidad de servir como base para el desarrollo de dispositivos electrónicos.

La técnica consiste en bajar semiautomáticamente la punta del AFM para forzar a que haga un contacto ligero y se pueda rayar sobre la película de oro. El grosor de los rayados generados depende de la penetración de la punta. El software de control del AFM concede tres movimientos en un plano (horizontal, vertical y diagonal), de esta manera se pueden generar trazos y patrones [1].

## **Elaboración de tintas a usarse en D.P.N.**

El trabajo consistió en proponer materiales a utilizarse como tinta generadora de CNTs, para trazar pistas en sustratos por distintos métodos; se utilizó lamina de cobre, alúmina porosa y cuarzo plano como sustratos; la primera tinta catalítica es una mezcla de acetatos de cobalto (Co) y molibdeno (Mo) disueltas en gel comercial, la segunda es otra mezcla de estos acetatos en diferentes proporciones disueltas en etanol y glicerol [2].

Para probar que la tinta en gel funciona, se hicieron diferentes experimentos en los cuales resalta el uso de la tinta 3 [2] como útil para usarse con D.P.N. En este aspecto, se logro un primer acercamiento a la implementación de la técnica D.P.N. con el AFM Park Scientific de la E.S.F.M.

Este trabajo pretendió el desarrollo de una nueva técnica litográfica encaminada al desarrollo de dispositivos electrónicos, por medio de la siembra de catalizadores precursores de nanotubos, basado en el estudio de las técnicas de litografía investigadas y los resultados obtenidos en la E.S.F.M. Para darle una aplicación a esta técnica decidimos hacer patrones de acetatos precursores de nanotubos de carbono para posteriormente sintetizarlos por el método de CVD y así obtener pistas con nanotubos de carbono.

Por lo tanto es indispensable conocer las características del carbono y de los nanotubos de carbono como se muestra a continuación.

### **1.4 El carbono**

El carbono (C) es un elemento que se descubrió en la prehistoria, en forma de hollín, humo, carbón de leña o de hueso, debió ser conocido por los primeros seres humanos, es el sexto elemento más abundante del universo [3]. Se encuentra en cometas, en el sol y tiene un papel esencial en la combustión termonuclear de hidrogeno en las estrellas más calientes. El carbono en la tierra se encuentra en forma nativa y permanece en estado sólido a temperaturas más altas que varios metales. También es un elemento crucial para los organismos vivos, solo el carbono tiene la capacidad de combinarse con una gran cantidad de otros elementos y así originar compuestos de complejidad y variedad suficientes para cumplir con las funciones esenciales de la vida, ya que todo ser viviente está constituido por compuestos de carbono (aproximadamente en un 18%), el resto es casi en su totalidad agua. Además interviene de manera muy dinámica y esencial en los procesos biológicos que se llevan a cabo cotidianamente en la vida terrestre en el llamado “ciclo del carbono”. Los compuestos del carbono con hidrogeno y sus derivados forman una amplia y compleja rama de la química llamada Química Orgánica.

En la tierra, los compuestos más abundantes son el dióxido de carbono,  $CO_2$  que constituye aproximadamente el 0.05% de la atmósfera y se encuentra disuelto en todas las aguas naturales, los carbonatos tales como la piedra caliza, el mármol, los hidrocarburos que son los principales constituyentes del petróleo y del gas natural, además, el carbono es el más versátil de los elementos ya que más de cuatro millones de compuestos conocidos lo contienen.

Otros tipos de carbón, como la hulla y el coque se extraen y se producen en el estado de Coahuila [4]. La hulla es un combustible fósil, que contiene un alto contenido de carbono (entre 75% y 90%) y un contenido en sustancias volátiles. Es de color negro mate, arde con dificultad produciendo una llama amarillenta. Se origina de carbonos minerales, de la acumulación de vegetales que vivieron durante el periodo carbonífero sometidos a presiones y temperaturas muy grandes por las fuerzas tectónicas. El coque es un combustible que se obtiene de la destilación de la hulla calentándola a temperaturas muy altas en hornos cerrados aislados del aire, está compuesto fundamentalmente de carbono, (alrededor del 92%), tiene un poder calorífico muy elevado y se emplea como agente reductor para la fundición del hierro y como combustible. Tiene un color gris negruzco con brillo metálico, es liviano y poroso, su combustión no produce humo y no genera contaminación.

### **Formas alotrópicas del carbono**

Al carbono se le puede encontrar en formas alotrópicas o polimórficas; recordando que las formas alotrópicas tienen diferente estructura cristalina pero idéntica composición química. En función de su ordenación en el espacio, un solo tipo de átomos genera una amplia variedad de materiales con propiedades físicas diferentes. Para el carbono, las formas más comunes son: carbono amorfo, carbón mineral, grafito y diamante, (figura 1.3) sin embargo, se han sintetizado en laboratorios tres formas más: fibras de carbón, fullerenos y nanotubos de carbono [2,3].

## Estados alotropicos del carbono

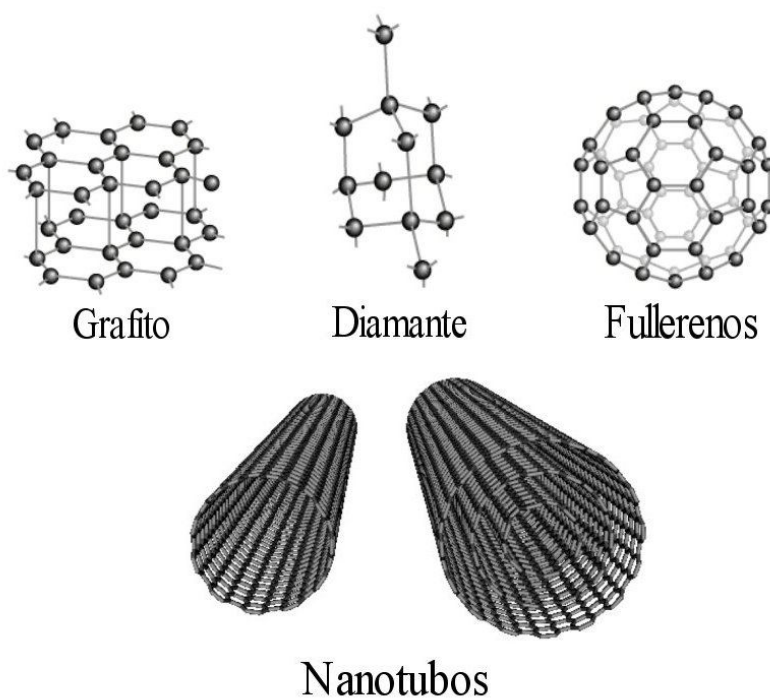


Figura 1.3 Formas alotrópicas del carbono.

### Las nanoestructuras de carbono

Aunque el carbono es conocido desde tiempos prehistóricos, fue hace unos veinte años que descubrieron nuevas formas moleculares con estructuras particulares y definidas. Las dimensiones de estas estructuras son de orden nanométrico. El nanómetro (nm) es la unidad de longitud equivalente a la millonésima parte de un milímetro ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), motivo por el cual se les ha denominado nano-estructuras de carbono. Dependiendo de su estructura específica, estas nanoestructuras se han llamado fullerenos, nanotubos, nano-conos, nano-toros, nano-cebollas, etc. Su tamaño se puede apreciar en la figura 1.4 donde se muestra en una escala comparativa, de las dimensiones de los fullerenos y nanotubos respecto de algunas otras estructuras que sirven de referencia. Por ejemplo, el diámetro de un cabello humano es 100,000 veces mayor.

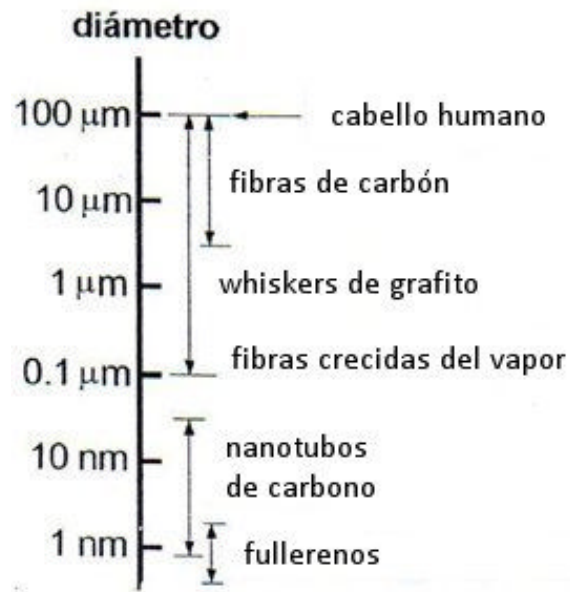


Figura 1.4 Escala comparativa dimensional de los nanotubos de carbono con respecto de otras estructuras.

## Los fullerenos

En 1985, al simular experimentalmente explosiones de estrellas gigantes rojas en el laboratorio, Harold Kroto, de la universidad de Sussex, y sus compañeros Richard E. Smaller y Robert F. Curl de la universidad de Rice, encontraron una nueva molécula formada por 60 átomos de carbono ordenados esféricamente, la cual recibió el nombre de buckminsterfullereno, en honor al arquitecto que diseñó los primeros domos geodésicos: Richard Buckminsterfuller, por este descubrimiento compartieron el Premio Nobel de Química en el año de 1996 [2]. Con el término fullerenos se designa a una familia de moléculas huecas (figura 1.5) de carbono que se organizan en una red esférica, de igual simetría que una pelota de fútbol soccer formadas por un número variable de anillos hexagonales (más de cuatro) y exactamente doce anillos pentagonales. Los pentágonos introducen la curvatura necesaria en la red para que la molécula quede perfectamente cerrada.



Figura 1.5 Imagen de la estructura molecular del Fullerenos  $C_{60}$  también llamado “buckminsterfullereno”.

El miembro más prominente de la familia de los fullerenos es el  $C_{60}$ , también llamado “buckminsterfullereno”, el cual es el de mayor simetría (casi esférica) y estabilidad de todos ellos. La estructura del  $C_{60}$  tiene la geometría de un icosaedro truncado con 60 vértices, 12 caras (anillos) pentagonales, 20 caras (anillos) hexagonales y 90 aristas, su diámetro es de aproximadamente 10 Å (1 nm) y las distancias entre los átomos de carbono están entre 1.40 Å y 1.46 Å, dependiendo si estos están colocados en los vértices correspondientes a las caras vecinas pentágono-hexágono ó a caras vecinas hexágono-hexágono [7].

### Los nanotubos de carbono

En 1991, Sumio Iijima del laboratorio de investigación fundamental de NEC en Tsukuba, observó y caracterizó unas extrañas fibras nanoscópicas depositadas sobre una mota de hollín. Constituidas por carbono, regulares y simétricas, estas finas macromoléculas de impresionante longitud, no tardaron en llamarse, debido a esta característica, nanotubos [6]. Aunque se crean espontáneamente en cualquier hoguera, se han descubierto varias formas de sintetizar estas estructuras tubulares, más resistentes que el acero, ligeros, conductores térmicos, semiconductores y superconductores eléctricos.

En estas estructuras, los átomos de carbono se organizan en una red cilíndrica de anillos hexagonales, que puede estar cerrada en sus extremos por estructuras tipo semi-fullereno (inclusión de anillos pentagonales). Su diámetro oscila entre 0.4 y 100 nanómetros dependiendo del tamaño de los semi-fullerenos que se encuentran en los extremos y la longitud puede alcanzar milímetros e incluso centímetros [8], además puede tener una o varias capas concéntricas. Los nanotubos pueden ser sintetizados en forma de mono y multi-pared (las siglas en inglés para tubos mono-pared es SWNT que corresponde a Single-Wall-Nanotubes y para multi-pared es MWNT que corresponde a Multi-Wall-



Nanotubes). Los MWNT son esencialmente SWNT de diferentes diámetros anidados uno dentro de otro coaxialmente (figura 1.6).

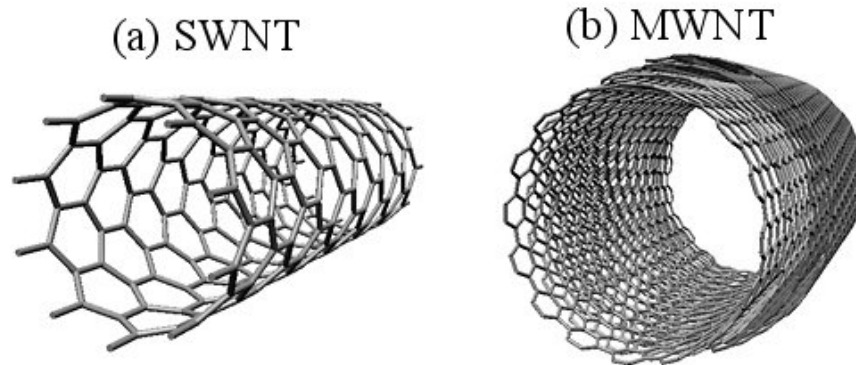


Figura 1.6 Imagen de la estructura atómica de los nanotubos de carbono. (a) Imagen representativa del modelo teórico molecular de un SWNT. (b) Imagen representativa del modelo teórico de los MWNT.

### Estructura y clasificación de los nanotubos de carbono

Dado que los nanotubos poseen la estructura ideal de un plano de grafito, sus propiedades se pueden deducir mediante modelos teóricos. Un interesante y esencial hecho acerca de la estructura de los nanotubos de carbono es la orientación de los anillos hexagonales de carbono, en el panal de la red con respecto a los ejes de los nanotubos, con base en esto los SWNT pueden clasificarse según su simetría en tres categorías: (a) tipo “sillón”. (b) tipo “zigzag” y (c) tipo “quiral”, las cuales se muestran en la figura 1.7. Los nanotubos tipo sillón se denominan así porque su geometría alrededor del extremo del tubo asemeja la de un sillón con brazos (butaca). Los tipos zigzag se llaman así igualmente por la forma de su terminación y, los tipos quirales no entran en ninguna de las categorías anteriores, es decir exhiben una simetría de espiral, cuya imagen especular, no puede ser superpuesto sobre la imagen original [7,9].

## Clasificación de los nanotubos de carbono

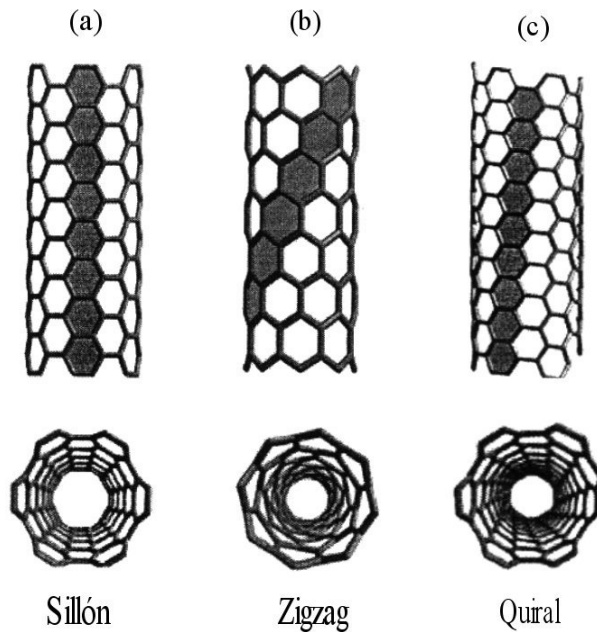


Figura 1.7 Clasificación simétrica de los nanotubos de carbono. (a) Tipo sillón (b) tipo zigzag (c) tipo quiral.

La estructura de un SWNT ideal (simetría, diámetro, etc.) esta especificada por una pareja de números enteros  $(n, m)$  donde  $0 \leq m \leq n$ , que definen su *vector quiral* (una descripción matemática sobre este vector se puede encontrar en la referencia [10]). Esta descripción está basada en el hecho de que un nanotubo puede construirse a partir de una hoja de grafeno (figura 1.8) adecuadamente enrollada para formar su estructura tubular.

Los cálculos teóricos indican que los nanotubos están descritos por parejas de enteros, que forman vectores de la siguiente manera:

$(n,n)$ ; tipo sillón (armchair)  
 $(n,0)$ ; tipo zigzag  
 $\{(n,m)/n \neq m, m \neq 0\}$ ; tipo quiral  
 $n, m \in \mathbf{N}$

### Propiedades y aplicaciones de los nanotubos

En general las singulares propiedades de los nanotubos son debidas a los siguientes factores: el número de capas concéntricas que posee, la forma de auto ensamblarse y el diámetro del nanotubo.

- Son buenos conductores eléctricos
- Pueden actuar con característica metálica, semiconductora o también superconductor.
- Para que un nanotubo sea metálico debe de cumplirse que la diferencia ( $n - m = 3i$ ) debe ser múltiplo de 3, si esto no ocurre será semiconductor.
- Los nanotubos tipo sillón son siempre metálicos

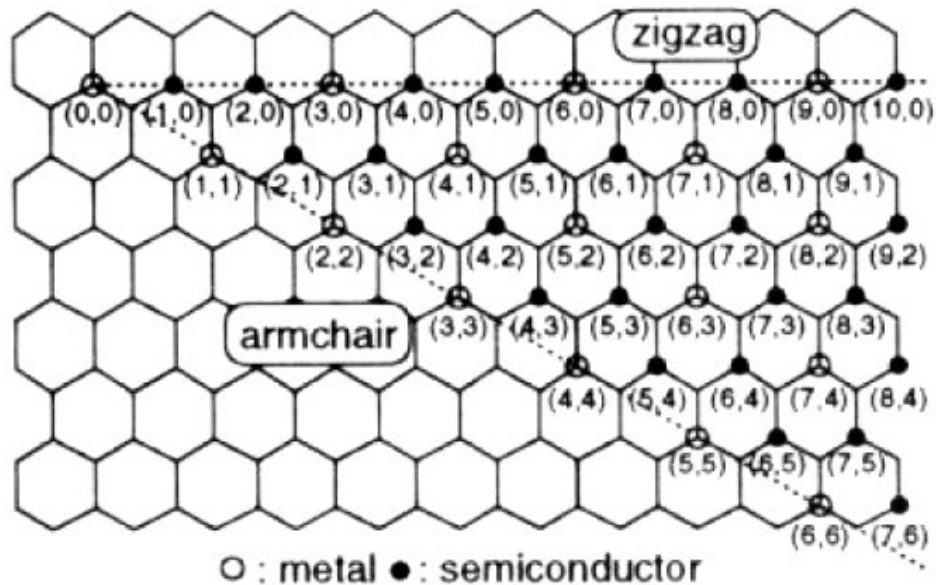


Figura 1.8 Diagrama que muestra el carácter electrónico de cada tipo de nanotubo de carbono.

- Es uno de los materiales más "duros" conocidos (semejante a los diamantes)
- Debido a su geometría, los nanotubos presentan resistencia mecánica en la dirección del eje, pero son flexibles a deformaciones perpendiculares al eje.
- Los MWNTs son mecánicamente más débiles porque los SWNTs de las que está compuesto, pueden deslizarse entre sí al aplicarles un esfuerzo mecánico.
- Las características mecánicas de los nanotubos son superiores a las fibras de carbono, tienen resistencia a deformaciones parciales, son flexibles, etc. esto lo hace idóneos para muchas aplicaciones.
- Presentan conductividad térmica en la dirección del eje.

La siguiente tabla muestra algunas de las propiedades y características de los nanotubos de carbono, que se comparan con otros materiales.

Tabla 1.9 Propiedades comparativas de los SWNTs.

<b>Propiedad</b>	<b>Nanotubos SWNTs</b>	<b>Otros materiales</b>
Tamaño	0.6 a 1.8 nm de diámetro	La litografía de haz electrónico puede hacer líneas de 50 nm de ancho
Densidad	1.33 a 1.40 g/cm <sup>3</sup>	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia a la tracción	45E+09 Pa	Las aleaciones de acero se rompen alrededor de 2E+9 Pa
Elasticidad	Se doblan a grandes ángulos y regresan a su estado original sin daño	Los metales y las fibras de carbón se fracturan ante semejantes esfuerzos
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en 1E+09 A/cm <sup>2</sup>	Los alambres de cobre se funden a 1E+6 A/cm <sup>2</sup>
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 V si los electrodos están espaciados una micra	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50 a 100 V/m teniendo tiempos de vida limitados
Transmisión de calor	Es tan alta como 6000 W/mK a temperatura ambiente	El diamante transmite 3320 W/mK
Estabilidad térmica	Estable a 2800°C en vacío, y 750°C en aire	Los alambres metálicos en microchips se funden entre 600 y 1000°C

### **Circuitos integrados**

La empresa IBM anunció que sus científicos han hecho un avance de tal magnitud en el ámbito de la tecnología utilizada para fabricar transistores, que algún día podría dar lugar a la creación de una nueva clase de circuitos integrados comerciales mucho más rápidos y pequeños. Los investigadores han construido la primera matriz de transistores hecha de nanotubos de carbono -minúsculas estructuras cilíndricas de carbono, unas 50.000 veces más delgadas que el cabello humano.

Otro avance significativo es el Proyecto "MILLIPEDE" de IBM en el cual, los científicos han demostrado que se puede tener densidades de almacenamiento de datos del orden de un billón de bits por pulgada cuadrada, 20 veces superiores a las máximas densidades de almacenamiento magnético actualmente disponibles.

Una de sus aplicaciones de los nanotubos es la construcción de transistores a base de un SWNT individual manipulando mecánicamente para producirle dobleces en dos sitios, los cuales actúan como barreras al paso de electrones. El uso de películas de

nanotubos alineados como fuentes de emisión de campo pueden ser utilizadas en la fabricación de pantallas delgadas de alta definición de TV [11,7]. Cuando se aplica un potencial entre la superficie de un nanotubo de carbono y un ánodo, la punta del nanotubo emite electrones debido a la curvatura o a los enlaces insaturados de carbono. En el caso de nanotubos abiertos, dopados con boro, los nanotubos emiten electrones a voltajes aun menores y ofrecen mayor intensidad luminosa; también son utilizados en la construcción de aparatos portátiles de rayos x para diagnóstico médico. Por otro lado también se han considerado para almacenamiento de gases como el hidrogeno, argón o el nitrógeno, así mismo también son utilizadas para puntas de microscopio de túnelaje y de fuerza atómica, como contenedores de nanopartículas metálicas, ferromagnéticas y en procesos de almacenamiento de datos [12].

### **Nanocircuitos**

Varios grupos de investigación, han construido con éxito dispositivos electrónicos operativos a partir de nanotubos de carbono. En algunos transistores de efecto de campo (FET) utilizan nanotubos semiconductores sencillos entre dos electrodos metálicos para crear un canal por donde circulan los electrones. La corriente que fluye a través del mismo puede activarse o desactivarse aplicando voltaje a un tercer electrodo inmediato. Los dispositivos basados en nanotubos funcionan a temperatura ambiente con características eléctricas notablemente semejantes a los dispositivos comerciales de silicio. Otros grupos de investigación han encontrado que el electrodo de la puerta puede cambiar la conductividad del canal de nanotubo en un FET en un factor de un millón o más, equiparable a los FET de silicio. Debido a su minúsculo tamaño, sin embargo, el FET de nanotubo conmutaría sin errar y consumiendo mucha menos energía que un dispositivo de silicio. En teoría un conmutador fabricado a nanoescala podría trabajar a velocidades cronométricas de un terahertz o más, mil veces más de prisa que los procesadores disponibles [12].

### **Materiales absorbentes de gases**

El desarrollo de sistemas para remoción de óxidos de Nitrógeno NO<sub>x</sub> de las emisiones originados por la quema de combustibles fósiles es un tema actual, por cuestión ambiental. El principal objetivo de este tipo de investigaciones es encontrar absorbentes adecuados, esto es que puedan liberar NO, ya sea por el aumento de temperatura o por disminución de la presión, para la conversión en N<sub>2</sub> en ese sentido los materiales más promisorios son los carbonos activados. Recientemente fue reportado que los nanotubos de carbono poseen propiedades superiores de absorción de NO<sub>x</sub>, especialmente en condiciones de bajas presiones parciales, donde los materiales convencionales presentan un desempeño poco satisfactorio [12].

## **Aplicaciones biotecnológicas**

El objetivo de estos estudios es la inmovilización de proteínas y enzimas, etapa fundamental para el desarrollo de tecnologías de biosensores y birreactores. En efecto, los nanotubos de carbono fueron utilizados para la inmovilización de metalotioneína ( $Zn_2Cd_5$ ) extraída del hígado de caballo, citocromo C (extraído del corazón del caballo) y  $\beta$ -lactamasa, extraído de bacillus Céreus. Las muestras fueron analizadas por TEM y apuntan a la inmovilización de proteínas en el interior de los nanotubos de carbono. Es importante notar que una parcela de nanotubos presenta conductividad metálica, característica que en combinación con la selectividad por tamaño y con una fuerte interacción proteína/soporte apunta para biosensores potenciales [12].

## **Absorbentes de metales pesados en efluentes**

Los nanotubos de carbono presentan capacidad excepcional en la remoción de impurezas del medio acuoso. La absorción es influenciada por el pH. de la solución y también por la presencia o no de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos de carbono , que puede ser controlada por tratamientos químicos y térmicos. Resultados publicados recientemente sugieren que los nanotubos de carbono son buenos absorbente para el  $Pb^{2+}$  y tienen gran potencial en el área médica [12].

## **1.5 Síntesis de nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono generalmente se producen por tres técnicas principales: por descarga de arco [13], ablación láser [14] y por depósito de vapor químico (CVD) [15]. Los SWNTs producidos con CVD tienen diámetros muy grandes, los cuales no son fáciles de controlar, pero este método es muy sencillo para la producción a gran escala, lo que favorece la producción comercial. Esta última ha causado gran auge entre las demás síntesis de nanotubos de carbono por ser más barata, en comparación con la de ablación laser, y por obtener nanotubos más puros que por los otros métodos, además de obtenerse grandes cantidades de nanotubos de pared simple y múltiple. Sin embargo, aunque existen métodos para producirlos, el mecanismo en el que los nanotubos son formados no es exactamente conocida, aun está sujeto a controversia, ya que más de un proceso puede estar operando en su formación [16,17].

### **Depósito por vapor químico (CVD)**

La síntesis de depósito por vapor químico (CVD) se lleva a cabo por la introducción de una fuente de carbono en la fase gas y usando una fuente de energía, ya sea un plasma o por un filamento resistivo caliente para transferir energía a las moléculas del gas que

contienen carbono [16]. Las fuentes del carbono gaseosas generalmente usadas incluyen metano, monóxido de carbono y acetileno. La fuente de energía se usa para romper la molécula y generar carbono atómico reactivo. De esta manera, la difusión de carbono se dirige al sustrato, el cual está a una temperatura elevada y cubierto con catalizadores (comúnmente son metales como Ni, Fe, Co o bimetálicos). Si se mantienen parámetros (temperatura alta y constante, adecuada salida de flujo vapor de etanol) apropiados los nanotubos entonces se forman. En un CVD se puede obtener una excelente alineación de los tubos, así como un control posicional en escala nanométrica de los nanotubos crecidos [10].

La síntesis de nanotubos de carbono por CVD involucra una cuidadosa preparación del sustrato y de los catalizadores. El catalizador es generalmente preparado por sputtering de un metal de transición sobre un sustrato. La temperatura para la síntesis de nanotubos por CVD está generalmente en el orden de 650 – 900 °C. En los últimos años, diferentes técnicas para la síntesis de nanotubos con CVD se están desarrollando, tales como CVD asistido por plasma, CVD químico-térmico, CVD catalítico usando alcohol, crecimiento fase vapor, CVD con soportes de aero-gel y CVD asistido por láser, que han podido obtener un mayor porcentaje de nanotubos, así como su alineamiento perpendicular al sustrato y otras características de estos nanotubos que por la técnica de descarga de arco y ablación láser no es posible obtener.

En este trabajo se emplea la síntesis por CVD catalítico usando alcohol como fuente de carbono para obtener nanotubos. La razón por la que el alcohol es usado como fuente de carbono es porque funciona mucho mejor para obtener SWNTs que los hidrocarburos. Esto puede ser explicado por la regla de descomposición de los radicales  $\cdot\text{OH}$  ya que se sabe que un radical OH remueve eficientemente el carbono amorfo en el proceso de purificación de SWNTs usando  $\text{H}_2\text{O}_2$ . También es sabido que al reaccionar el  $\cdot\text{OH}$  con carbono sólido reduce la formación de hollín en la combustión química [10]. Al parecer los radicales de los OH que provienen de reaccionar el alcohol con las partículas catalizadoras, remueven los átomos de carbono con enlaces sueltos, los cuales obstaculizan el crecimiento de SWNTs de alta pureza, además de que esta fuente de carbono, garantiza una producción a gran escala de nanotubos a baja temperatura y a un bajo costo. El método de síntesis por CVD no emplea un depósito de sputtering convencional para la colocación de los catalizadores metálicos sobre los sustratos, en su lugar se opta por depositar una solución con catalizadores por sumergimiento. La solución de catalizadores es hecha de la mezcla de acetato de cobalto y molibdeno Co/Mo disueltos en alcohol.

# Capítulo 2

## Elección experimental

En este capítulo, se describe la elección del sustrato, catalizadores y sistemas de CVD que serán utilizados en la elaboración de las pistas de nanotubos de carbono con la técnica de Litografía AFM de Rayar-Depositar. Este capítulo tiene la finalidad de seleccionar los materiales que proporcionen mayores posibilidades de síntesis de nanotubos, la elección se basa en el análisis del trabajo previo reportado en la referencia [10]; el cual abarca una descripción del proceso para la elaboración de las soluciones catalíticas, las características de los candidatos a sustratos y los resultados que se obtuvieron de cada muestra al depositar CNTs.

### 2.1 Sustratos

El sustrato juega un papel esencial para la síntesis de los nanotubos de carbono, ya que este afecta la actividad y selectividad de las partículas que son depositadas en él. Los candidatos a sustratos se seleccionaron por poseer distintas propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y por su fácil manipulación para ser sometidas a procesos de estudio, además de tener aplicaciones industriales, nanotecnológicas y nanocientíficas. Los candidatos a sustratos con los que contamos son los siguientes:

-Alúmina porosa (Anodisc 13 Whatman), con un tamaño promedio de poro de aproximadamente 200nm. La alúmina porosa se emplea en la actualidad como sustrato en la fabricación para cátodos de emisión de campo, ya que ha demostrado mejorar la adherencia y límites de la emisión de corriente de los nanotubos [18,19].

-Placa de Níquel (99.95% de pureza). El níquel se emplea en la fabricación de acero inoxidable austenítico, en superaleaciones de níquel. También es utilizado en baterías recargables, catálisis, acuñación de moneda, recubrimientos metálicos y fundición.

-Cuarzo Plano (SPI Supplies) El cuarzo es empleado para pantallas de T.V. en dispositivos ópticos y sensores.

-Silicio (comercial) Es usado para dispositivos electrónicos, como transistores, diodos, sensores, celdas solares, etc.



-Vidrio conductor (Pilkington Glass), el cual consiste de vidrio soda-lima sobre el cual está depositada una película de  $\approx 500$  nm de dióxido de estaño dopado con flúor ( $SnO_2 : F$ ) que funciona como electrodo. El vidrio conductor es muy empleado para dispositivos electrónicos, tales como transistores, diodos, sensores, celdas solares, etc.

Los resultados referentes a cada sustrato se presentan en la tabla 2.10

## 2.2 Soluciones (mezclas bimetalicas disueltas en alcohol)

Los catalizadores que se utilizaron para la síntesis de nanotubos, son mezclas bimetalicas en solución, una fue obtenida con los acetatos de Hierro y Cobalto y las otras dos con los acetatos de Cobalto y Molibdeno en diferentes proporciones, todas estas soluciones están disueltas en alcohol.

Las mezclas bimetalicas son:

-Solución 1: Mezcla del 60% y 40% en peso de acetato de cobalto  $(CH_3 COOH)_2Co \cdot 4H_2O$  y acetato de hierro  $(CH_3CO_2)_2Fe$ , respectivamente. Estos fueron disueltos en 160 ml de etanol [20].

-Solución 2: Mezcla de 57.6% y 42.4% en peso de los acetatos de cobalto y molibdeno  $(CH_3 COOH)_2Mo$  respectivamente, disueltos en 160 ml de etanol [20].

-Solución 3: Mezcla de los acetatos de cobalto  $(CH_3 COOH)_2Co \cdot 4H_2O$  y molibdeno  $(CH_3 COOH)_2Mo$  en  $\approx 50$ ml de etanol con una concentración del 0.01% en peso de cada metal, equivalente a 1.63:1 atómico de Co:Mo [20].

## 2.3 Sistemas de depósito por vapor químico (CVD)

La síntesis de nanotubos se hace mediante el proceso de depósito de vapor químico, en el cual como fuente de carbono se uso etanol, debido a que los radicales OH que provienen de la descomposición del alcohol remueven los átomos de carbono con enlaces sueltos, que inducen la formación de carbón amorfo que obstaculiza el crecimiento de los nanotubos.

## El sistema de CVD convencional

El sistema CVD convencional consta de un tubo de cuarzo de 14 mm de diámetro, en cuyos extremos se encuentran tapas adaptadas para mantener dentro del tubo al vacío necesario. Estas tapas también cuentan con adaptaciones para la entrada de gases (figura 2.1) [8].

El procedimiento es el siguiente:

- 1.-Se introduce el sustrato con depósito de catalizadores dentro del tubo de cuarzo, éste a su vez esta dentro de un horno.
- 2.-Se produce un vacío en el tubo a través de una bomba mecánica de vacío.
- 3.-Se inyecta una mezcla de argón con hidrógeno, mientras se eleva la temperatura del horno para la reducción de los óxidos metálicos.
- 4.-Cuando alcanza la temperatura deseada, se detiene el flujo de gases.
- 5.-Se abre la llave de alcohol para que fluya el vapor de alcohol etílico. Para evitar que el vapor de alcohol pase a la bomba se adaptó una trampa fría.
- 6.-Una vez cumplido el tiempo de exposición del flujo de vapor, este se detiene. Se apaga el horno y el sistema se deja enfriar con un flujo de gases en vacío.

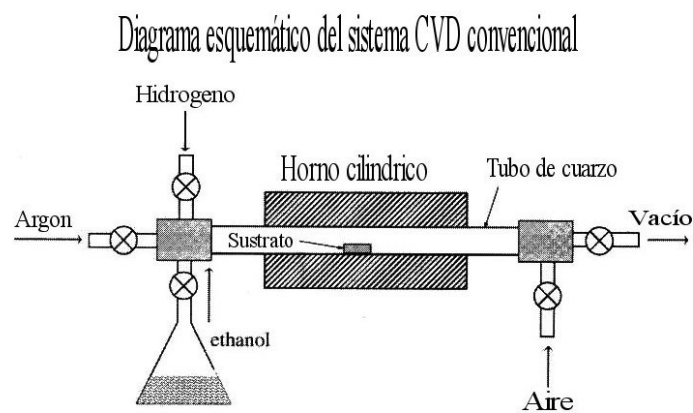


Figura 2.1 Dibujo esquemático del sistema CVD convencional

## El sistema de CVD pared-fría

En el sistema de CVD pared-fría solo el sustrato se calienta directamente. Se emplea un bloque de grafito maquinado con una cavidad haciendo la función de porta muestras, para que al paso de una corriente alterna variable (hasta 80 A) su parte más delgada se calienta de manera controlada hasta 850°C. La temperatura es medida por medio de un termopar. El sustrato cargado de catalizadores se coloca sobre el portamuestras del sistema de CVD, para calentarlo hasta una temperatura adecuada y propiciar el crecimiento de los nanotubos. La figura 2.2 muestra un esquema del sistema CVD pared-fría. Este arreglo se encuentra dentro de una cámara de vacío. Por encima del sustrato está colocada la boquilla de un tubo delgado, por el cual primero se inyecta una mezcla de gases de argón con 3% de hidrogeno para la reducción de óxidos metálicos, y después, por esta misma boquilla, cuando se alcanza la temperatura deseada (un valor fijo en el intervalo de 650°C a 800°C) se reemplaza esta mezcla de gases con vapor de etanol, en un lapso de 20 a 30 minutos para el crecimiento de los nanotubos.

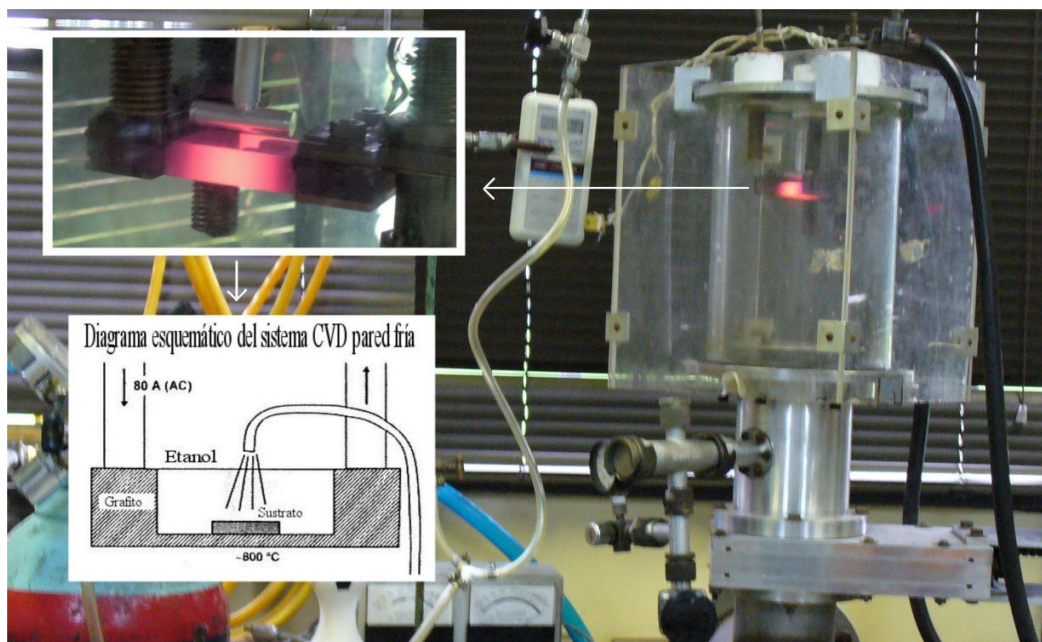


Figura 2.2 Dibujo esquemático del sistema de CVD pared-fría

En la siguiente tabla se muestra un resumen de los resultados obtenidos en la referencia [10].

Tabla 2.3 Resultados obtenidos en la trabajo de la referencia [10].

Sustrato	Solución catalizadora	Sistema de CVD	Deposito de CNTs	Observaciones
Vidrio conductor	Solución 1	Convencional	Crecimiento de CNTs en forma desordenada. (semejante a una “maraña”)	1) Si la temperatura es mayor a 750°C el vidrio conductor empieza a reblandecer. 2) Si la temperatura es menor a 750°C los catalizadores no se activan y no hay crecimiento
Placa de níquel	No se empleo solución (el sustrato es un catalizador)	Convencional	Crecimiento de CNTs de manera desordenada sobre los defectos del sustrato. (semejantes a la “sopa de spaghetti”)	Una mejora consiste en hacer un pulido fino a la superficie del sustrato, para obtener una película uniforme de CNTs
Cuarzo	Solución 3	Pared-fría	Crecimiento de CNTs en forma desordenada, de distintos diámetros en formaciones de “islas” densificadas	1) Para temperaturas menores de 830°C no hay crecimiento de CNTs utilizando ambos sistemas de CVD. 2) Los análisis de MEB son muy difíciles de hacer ya que este microscopio requiere de muestras conductoras
Alúmina porosa	Solución 3	Pared-fría	Crecimiento de CNTs con muy alta densidad paralelos entre si y orientados perpendicularmente al sustrato. (semejante al “césped”)	A temperaturas de 800°C la producción de CNTs no contiene carbono amorfo (una producción más limpia), hay que tomar precauciones en la manipulación del sustrato ya que puede romperse con facilidad.

## 2.4 Materiales y sistemas que se utilizaran en esta tesis.

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 2.3, todas las muestras presentan crecimientos de CNTs, el sustrato que lo hace de manera más eficiente es la alúmina porosa, ya que se obtienen CNTs con muy alta densidad, paralelos entre si y orientados perpendicularmente al sustrato, estas características son convenientes para la elaboración de dispositivos electrónicos. Una ventaja más de este material es que no se somete a una limpieza previa, lo cual resulta práctico, por lo que el sustrato con el que trabajamos será la alúmina porosa.

En cuanto a las soluciones bimetálicas disueltas en etanol, la que dio mejores resultados fue la solución 3 hecha de cobalto y molibdeno, esta solución menos concentrada en acetatos se obtiene una mejor distribución de catalizadores sobre la superficie del sustrato, lo que da origen a una mejor producción de nanotubos, por lo que emplearemos la solución 3.

Usaremos el sistema de CVD para la síntesis de nanotubos, utilizando alcohol como fuente de carbono, porque esta técnica garantiza una fácil producción de CNTs de alta pureza a gran escala, empleando baja temperatura. De acuerdo al análisis de las muestras, de los dos sistemas de CVD, afirmamos que con el sistema pared-fría, se logra una eficaz síntesis de nanotubos desde temperaturas de 650°C, ya que el rocío de vapor de etanol es dispersado directamente sobre el sustrato, mientras que el convencional lo hace de manera lateral, razón por la cual trabajaremos con el sistema CVD pared fría.

# Capítulo 3

## Desarrollo experimental

Anteriormente se discutió sobre la elección del sustrato, solución y sistema de CVD que empleamos en esta tesis. A continuación, nos enfocamos en una descripción, paso por paso, para la elaboración de las pistas de nanotubos sobre alúmina porosa. Este proceso consta de las siguientes etapas:

- 1.-Depósito de películas de oro sobre alúmina porosa
- 2.-Técnica rayar-depositar utilizando el AFM
- 3.- Síntesis de nanotubos por CVD

Se elaboraron varias muestras, las siguientes tres son las más representativas

Muestras	Técnica de rayado empleado
Muestra 1	Convencional
Muestra 2	Convencional
Muestra 3	Alterno

### 3.1 Depósito de películas de oro sobre alúmina porosa

La razón por la cual se utiliza una película de oro para rayar, se debe a que es un material dúctil, permite delimitar el patrón generado por litografía, ya que el oro no es catalizador y por tanto, no crecen nanotubos sobre la película de oro, permitiendo crear límites territoriales de los nanotubos y controlar el crecimiento de estos en áreas específicas, además de hacer conductora a la muestra para ser analizada por medio del MEB.

El disco de alúmina porosa (Anodisc 13 Whatman) fue tomado (con las pinzas de punta de laboratorio) directamente de su recipiente contenedor. No es necesario ningún tratamiento de limpieza previo.

Una vez tomadas las alúminas de su contenedor, fueron colocadas sobre la plantilla; las plantillas son láminas metálicas con orificios circulares de menor diámetro que las alúminas, cumpliendo con la función de delimitar el área de la alúmina en que va a ser depositada la película de oro. Después se cubren las alúminas con un vidrio, y se sujeta fuertemente la plantilla junto con el vidrio a un soporte, esto se hace con la finalidad de que en el proceso del depósito, las alúminas queden bien fijas y no se caigan o se muevan del lugar provisto (figura 3.1).

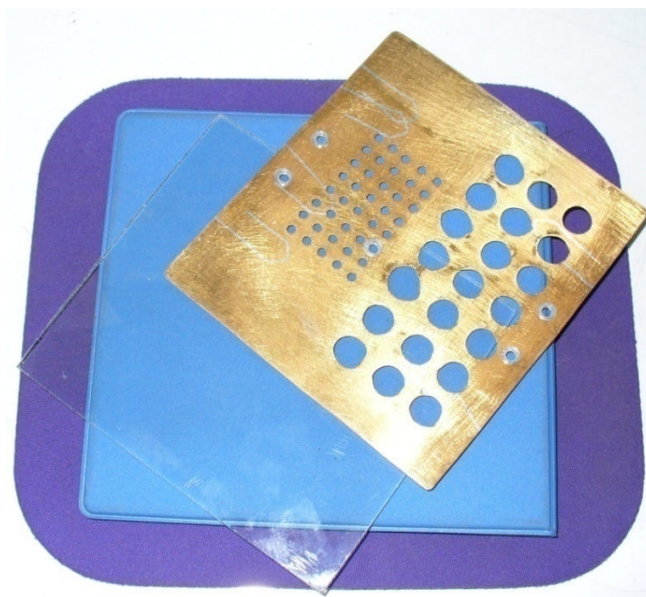


Figura 3.1 Arreglo del montaje experimental de la alúmina porosa sobre la plantilla metálica.

El depósito de la película de oro (99% de pureza) se hizo en dos evaporadoras. El primer depósito se utilizó una evaporadora marca Edwards ubicada en la ESFM-IPN y el segundo depósito se hizo en otra evaporadora de la misma marca ubicada en el CINVESTAV-IPN (figura 3.2). El arreglo de la plantilla se acomoda sobre un soporte y se instalan en el interior de la evaporadora. Por otro lado, el oro a evaporar, es colocado en una cuña hecha de molibdeno que se localiza por debajo del soporte.

Se cierra la evaporadora cuidando de que no se caiga el oro y ni las plantillas, se pone a trabajar la evaporadora teniendo un vacío de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  torrs y aplicando una corriente de 23 a 24 A, durante 25 a 40 min. La película de oro obtenida bajo estas condiciones tiene un espesor de 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente.



Figura 3.2 fotografía de la evaporadora de la E.S.F.M. utilizada para el depósito de la película de oro.

Se retira la plantilla y las alúminas ya con la película de oro depositada (Fig. 3.3). Posteriormente son guardadas en una caja petri y se sella con cerafilm para evitar contaminación en la muestra.

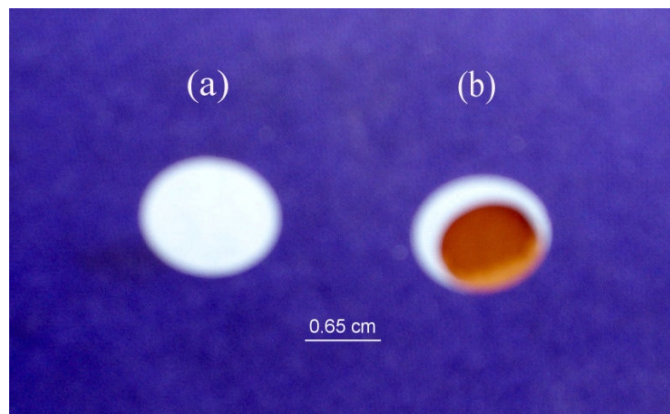


Figura 3.3 Fotografía de la alúmina porosa (a) sin ser sometida al proceso de depósito (b) sometida al proceso de depósito por evaporación. Como se puede observar la película forma un círculo dentro del sustrato, que es generado por las plantillas metálicas.



### 3.2 Descripción de la técnica rayar-depositar utilizando el AFM

#### 3.2.1 Método convencional de la técnica rayar-depositar

Tomamos una alúmina y la colocamos en el portamuestras del AFM. Sujetamos la alúmina al portamuestras por su borde, con cinta adhesiva (sin tocar el oro). El trozo de cinta tiene que ser muy fino y muy pequeño para que cuando sea retirado, oponga menor resistencia, ya que si ocurre lo contrario al retirarlo de la muestra ésta puede romperse.

Se utiliza una jeringa estéril desechable para insulina, con aguja ultra-fine II, como punta de STM. Esta jeringa es recortada en la parte plástica con la finalidad de ser cargada fácilmente con la solución de los acetatos mediante una pipeta.

Una vez colocada la muestra, se procede en el siguiente orden:

1.-Se eleva la cabeza del AFM aproximadamente 4 cm sobre la muestra (por medio del software del AFM). Se coloca la jeringa como punta de STM (figura 3.4). La finalidad de este paso, es evitar dañar accidentalmente la muestra al colocar la aguja.



Figura 3.4 Fotografía del montaje de la jeringa de insulina recortada, utilizada como punta para STM.

2.- Se ilumina la aguja, para este fin en el laboratorio se utiliza una lámpara de fibra óptica, la cual se coloca a un costado del AFM.

3.- Se coloca el microscopio óptico compuesto en frente del AFM y se enfoca a la aguja (El montaje experimental se puede ver en la figura 3.5):

Por medio del microscopio óptico compuesto, instalado en la parte frontal del AFM (figura 3.5), se visualiza el descenso de la punta así como también el descenso de los catalizadores hacia la muestra y del movimiento de la aguja sobre el sustrato en la elaboración de las pistas.

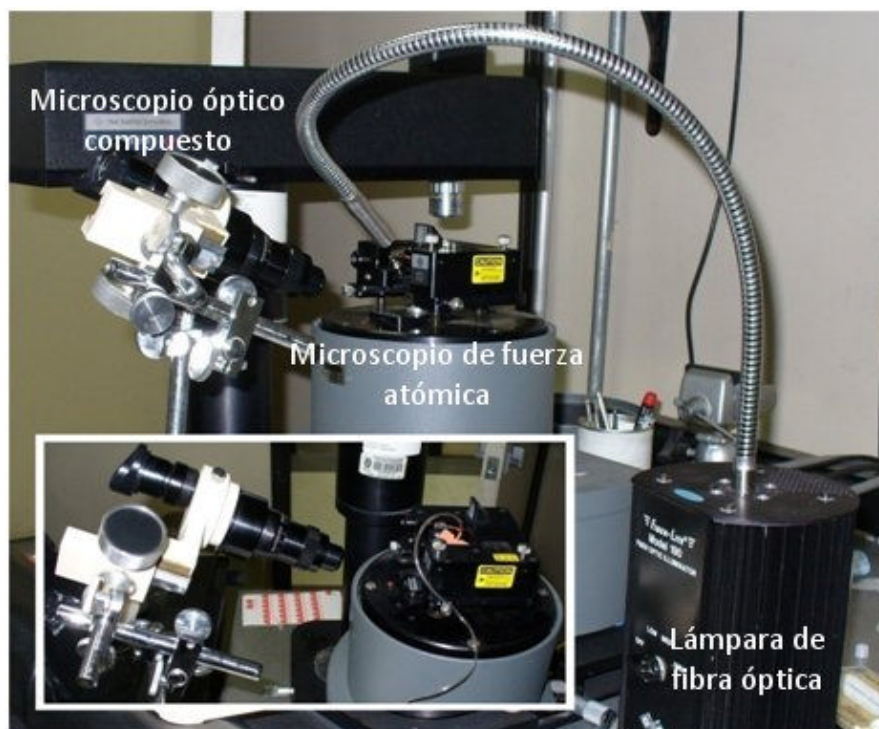


Figura 3.5 Fotografía del arreglo experimental, donde se muestra la colocación del microscopio óptico compuesto en frente del MFA.

4.-Una vez enfocada la punta, se gira de tal manera que podamos observar el orificio de esta ya sea de frente o de perfil, este procedimiento se hace con la finalidad de poder visualizar el descenso de la solución con los catalizadores a la muestra y asegurar un eficiente depósito.

5.- Se baja la punta (por medio del software del MFA) hasta hacer un contacto ligero con la muestra auxiliándose con el microscopio óptico compuesto. En este paso hay que ser cuidadoso ya que si la punta se baja más de lo indispensable, la muestra puede fragmentarse e incluso romperse [17].

6.-Tomamos el frasco con la solución de Co y Mo y la agitamos hasta tener una mezcla homogénea entre los acetatos y el alcohol, de esta manera la solución tomara un solo color (es importante agitar la solución ya que los acetatos tienden a precipitarse).

7.-Con una pipeta tomamos la solución y la depositamos en la jeringa recortada. Una vez que la punta ha tocado la muestra y esta se encuentra sobre la película de oro, se comienza con la técnica de rayado.

8.-Para el rayado se utiliza la cabeza AFM/STM del AFM, esta se opera en modo manual. La cabeza tiene cuatro tornillos (ver figura 3.6). Los tornillos 1 y 2 tienen la función de posicionar el haz láser sobre el cantilever del MFA (no se utilizan, se puede trabajar incluso con el láser apagado). El tornillo 3 controla el movimiento de la cabeza en el eje de las x, mientras que el tornillo 4 controla el movimiento de la cabeza en el eje y.

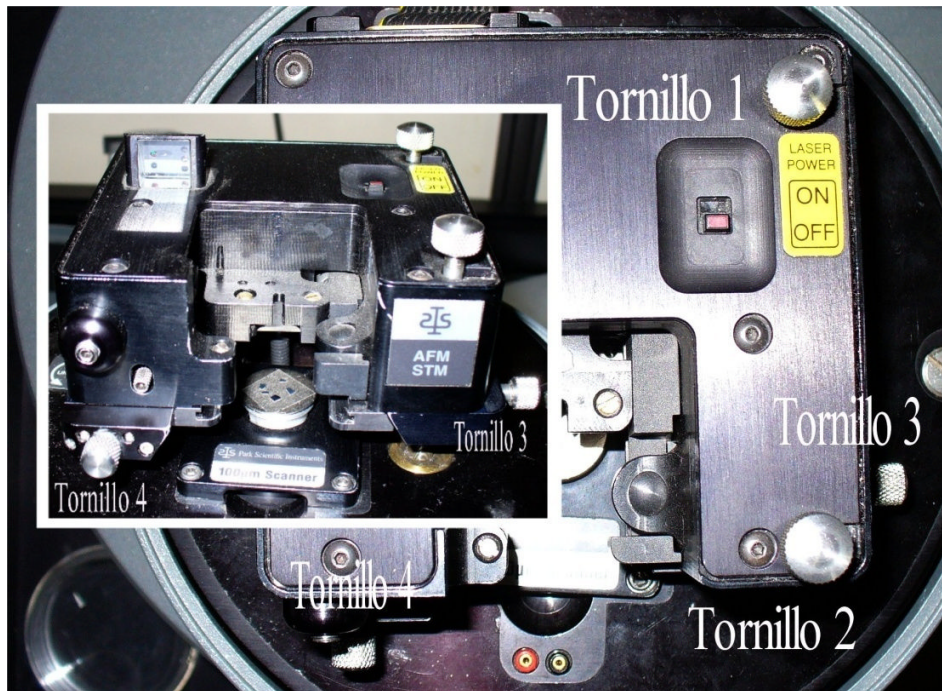


Figura 3.6 Fotografía de la cabeza del STM/AFM, en la cual podemos observar que tiene 4 tornillos, los tornillos 1 y 2 tienen la función de posicionar el haz láser sobre el cantilever, mientras que los tornillos restantes controlan el movimiento mecánico de la cabeza. Así el tornillo 3 la desplaza en el eje x, mientras que el tornillo 4 la desplaza en el eje y.

De esta manera si giramos los tornillos 3 y 4 se obtiene un efecto de rayar-depositar al mismo tiempo, generando así los patrones con catalizadores, cabe mencionar que se necesita experiencia y de la habilidad del usuario, para producir patrones más elaborados como letras y figuras caprichosas.

### 3.2.2 Método alternativo de la técnica rayar-depositar

Un método alternativo para rayar y depositar acetatos, consiste en utilizar una aguja tipo Butterfly del número 25x3/4 de 12” como punta de STM. El trabajo resulta más eficiente en cuanto al descenso de los catalizadores, ya que se puede cargar la jeringa con la solución de manera independiente y colocarse toda la jeringa completa (sin manipulaciones) en el receptáculo de la mariposa de tal manera que se puede hacer presión al émbolo para que el catalizador baje a la punta, de manera controlada y hacer un depósito de solución más denso si es necesario (figura 3.7).

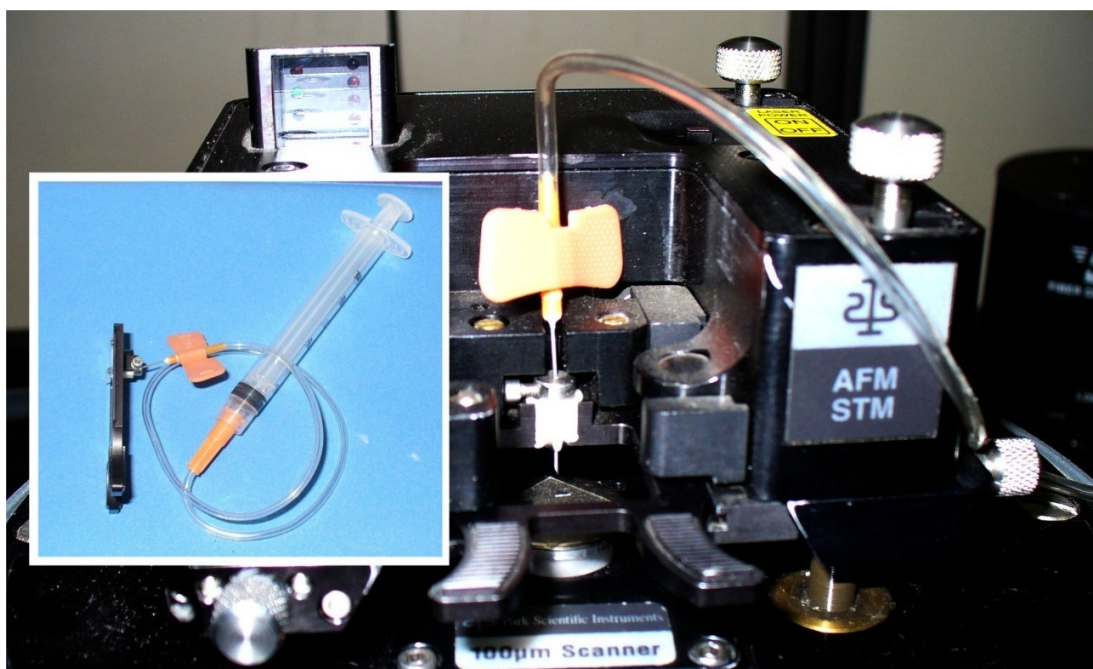


Figura 3.7 Fotografía de la aguja tipo mariposa, montada como punta se STM.

El método alternativo de rayado surge de la necesidad de perfeccionar el modo en que descienden los catalizadores que presenta el método convencional, ya que en este, el depósito de la solución catalítica es efectuado por la fuerza de gravedad y el tiempo de ejecución es impreciso. Para solucionar este inconveniente, se optó a que el descenso de la solución se hiciera a través de una fuerza regulable, obteniendo así, una distribución de la solución catalizadora sobre el sustrato de una manera controlada y uniforme.

El software de control del AFM se utiliza principalmente para controlar el descenso de la aguja hacia la película de oro, además de controlar el movimiento en el plano x-y para realizar el patrón litográfico.

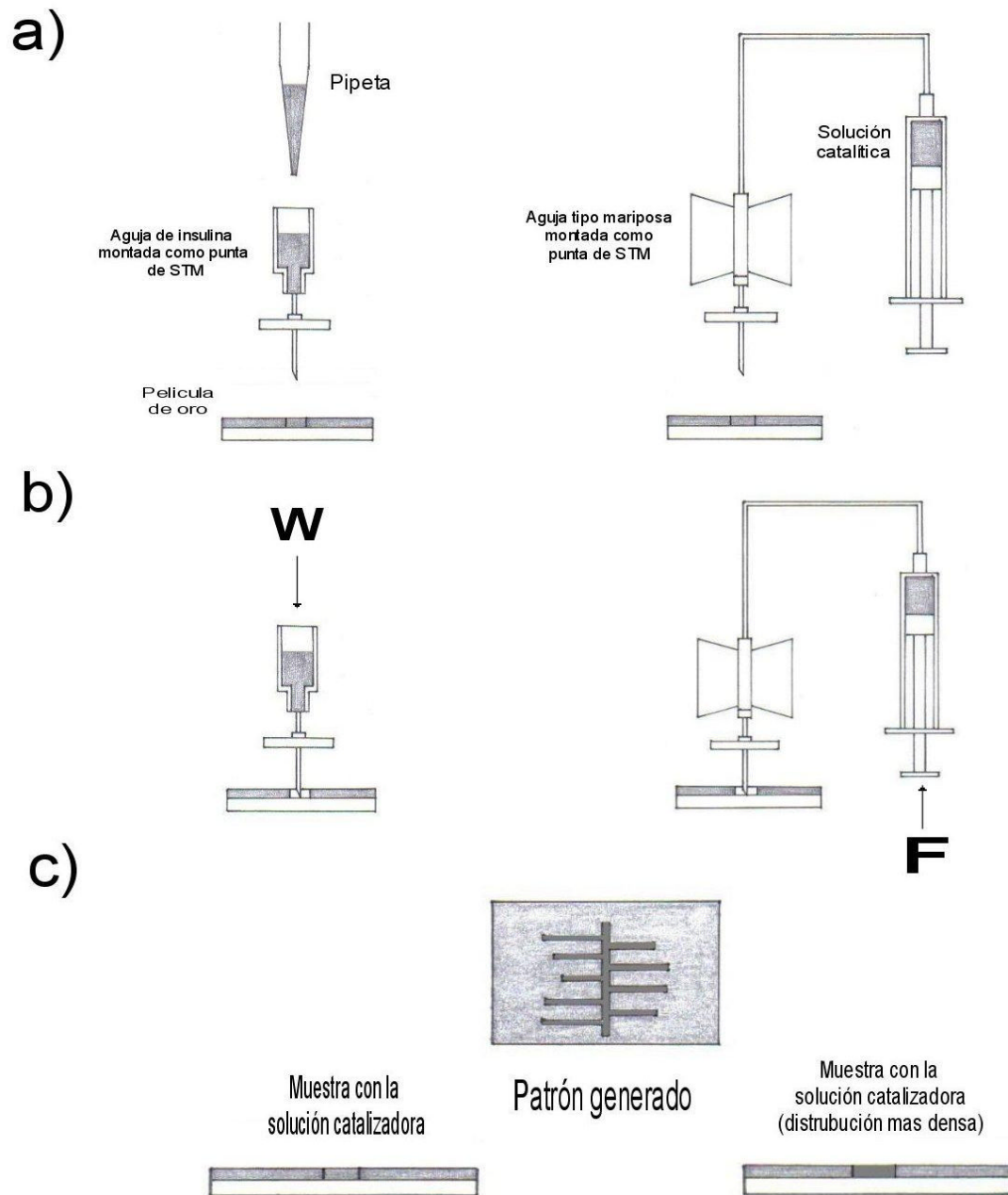


Figura 3.8 Esquema de la técnica Rayar-depositar para la siembra de catalizadores Co-Mo sobre alúmina porosa utilizando el AFM (vista de perfil).

Como anteriormente se mencionó, se pueden utilizar dos métodos de aplicación de la técnica (figura 3.8), ahora describiremos brevemente sus características: (a) El primer método consiste en utilizar una aguja de insulina montada como punta de STM, la jeringa es recortada, enseguida es cargada utilizando una pipeta con la solución catalítica, el segundo método consiste en colocar una aguja tipo Butterfly del número 25x3/4 12” como punta de STM, posteriormente se carga la jeringa con la solución catalítica y se coloca en

el receptáculo de la aguja tipo Butterfly. (b) Inicio de la técnica Rayar-Depositar, en el primer método los catalizadores descienden a la aguja por medio de la fuerza de gravedad, en el segundo método, los catalizadores descienden a la aguja haciendo presión manualmente al embolo de la jeringa, cabe señalar que el segundo método permite la distribución de la solución catalizadora de una manera más controlada y más uniforme. (c) El patrón de catalizadores generado por esta técnica se obtiene del contacto ligero de la aguja con el sustrato y siendo desplazado por medio de los tornillos 3 y 4 ubicados en la cabeza del MFA que controlan su posición en x & y respectivamente. La complejidad en el diseño del patrón de rayado depende de la habilidad con la que cuente el usuario en esta técnica.

Una vez que se obtuvo el patrón y el depósito deseado se levanta la cabeza aproximadamente 4 cm. Por encima de la muestra (por medio del software). La alúmina con el patrón de rayado se retira del AFM y se guarda en una caja Petri, dejando a la muestra secar por lo menos un día. Esto se hace con la finalidad de que pueda ser estudiada la superficie de la alúmina con los catalizadores por medio de AFM.

### **3.3 Preparación para el proceso de síntesis**

Para llevar a cabo la síntesis de CNTs por CVD, es útil valerse de instrumentos que permitan un adecuado empleo del sustrato en los diversos procesos en los que será sometido, así como también, brindar a la muestra un tratamiento para liberarla de componentes orgánicos que pueden estar presentes y que obstaculicen la activación de los catalizadores.

El portamuestras juega un papel muy importante en la elaboración de las pistas de nanotubos, es esencial en las siguientes etapas de la “siembra” de los nanotubos. Un eficiente portamuestras debe cumplir con las siguientes características:

- 1.-Trasladar la muestra rápida, cómoda y de manera segura.
- 2.-Proteger la muestra contra rupturas y caídas durante el lapso de operación de los sistemas.
- 3.-Brindar dentro del porta muestras un espacio ideal para una correcta irrigación del alcohol dentro del sistema CVD.
- 4.-Soportar altas temperaturas (más de 600°C).

5.-Mantener un equilibrio térmico entre el sistema de CVD y la muestra.

Para este trabajo de tesis, se diseñaron dos modelos de portamuestras utilizando grafito (figura 3.9), ya que este material se puede maquilar fácilmente y se mantiene estable a elevadas temperaturas ( $\approx 800^{\circ}\text{C}$ ), los diseños empleados son los siguientes:

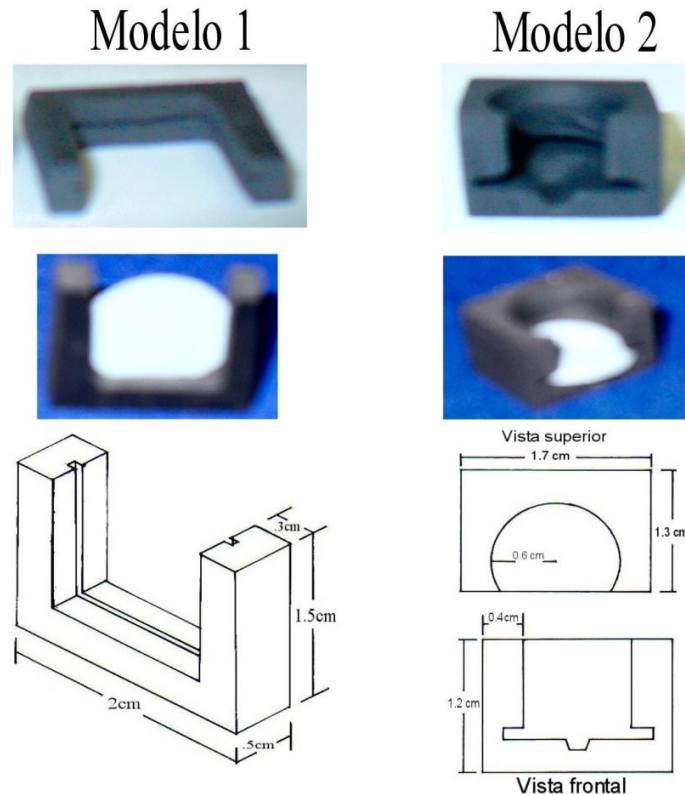


Figura 3.9 Imágenes y esquemas de los diseños de porta muestras que son utilizados.

Durante el proceso experimental el modelo no. 2 resulto ser más eficiente en las características de traslado y protección de la muestra. Una vez montada la muestra es sometida al proceso de calcinación. El proceso de calcinación consiste en aplicar a la muestra un tratamiento térmico, dentro de una mufla calentando a  $450^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos (figura 3.10), ya que si los acetatos no son convertidos previamente a óxidos de Co y Mo por calcinación, el efecto reductor tanto de la mezcla de gases Ar- $\text{H}_2$  como el flujo de etanol durante el CVD resulta ser poco eficiente para lograr una densa “siembra” de partículas metálicas catalizadoras [10].

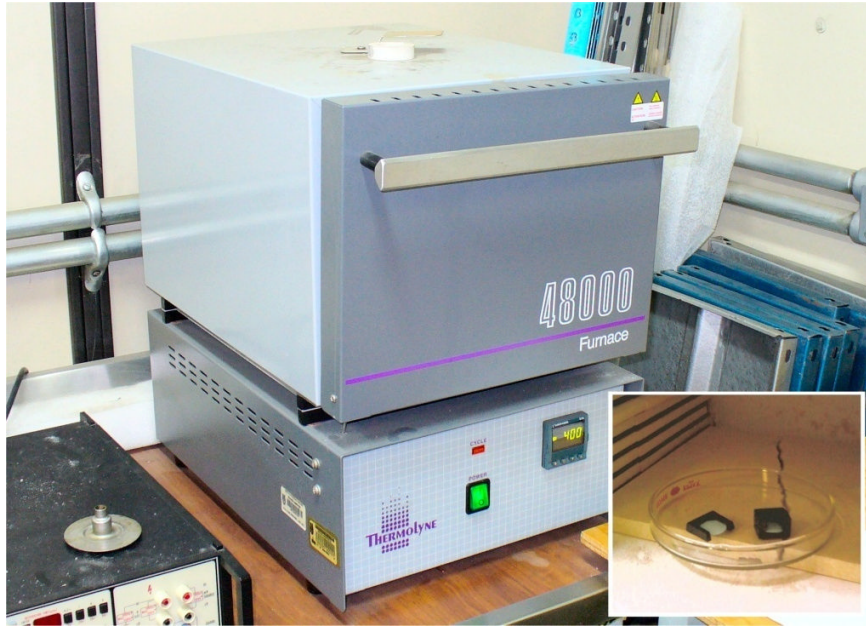


Figura 3.10 Imagen de la mufla utilizado para el proceso de calcinación. La muestra es calentada a 450°C durante 5 minutos.

Una vez terminado el tiempo de calcinación, con unas pinzas se retira la caja de petri y se instala el portamuestras dentro del sistema CVD pared-fría. Para llevar a cabo la síntesis de CNTs se debe tener cuidado en la colocación del porta muestras en el sistema, ya que la caja contenedora de las muestras tiene un espacio muy reducido y la muestra puede caer, (figura 3.11).



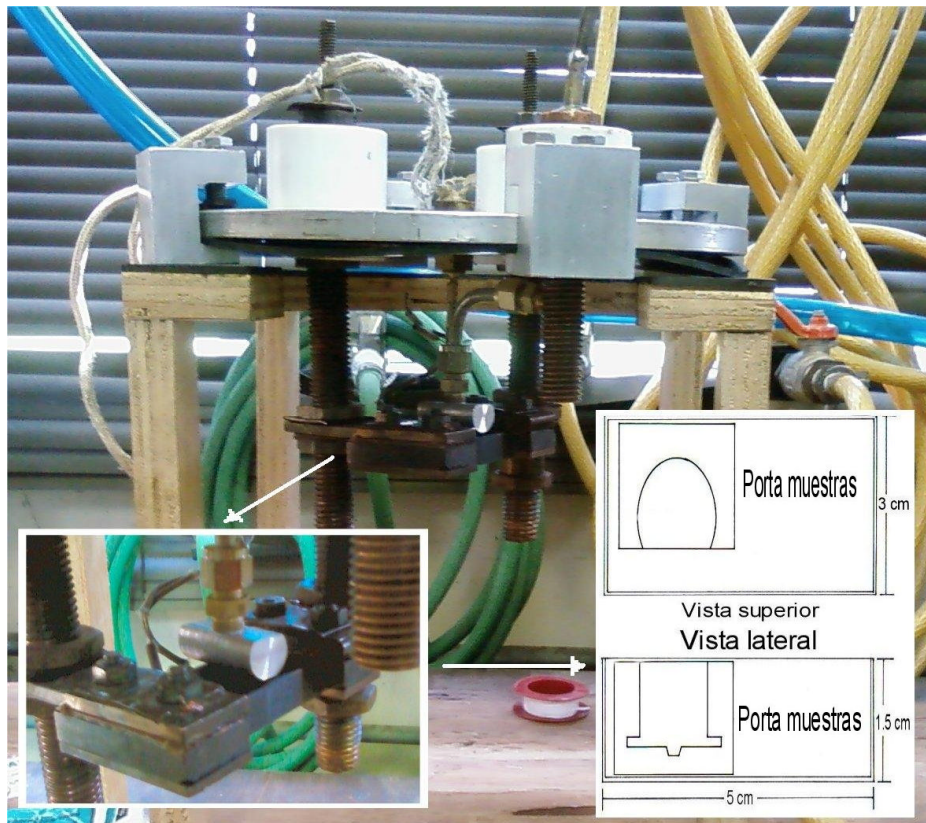


Figura 3.11 Dibujo esquemático del arreglo experimental donde se muestra la colocación del porta muestras dentro del sistema de CVD.

Para el proceso de síntesis de nanotubos de carbono, los sustratos se introducen al sistema CVD de pared-fría, que inicialmente se evacuan aproximadamente a 100 mili torr; mientras la temperatura es elevada a 750 °C, una mezcla de argón con 3% de hidrogeno es introducida para reducir los óxidos de Co-Mo. Una vez alcanzada la temperatura deseada, estos gases se reemplazan por un suministro de vapor de etanol, el cual se mantiene por 30 minutos. Para concluir, los sustratos se enfrían a temperatura ambiente bajo un suministro de la mezcla de gases ( $Ar + 3\%H_2$ ) [21].

# Capítulo 4

## Resultados

En este capítulo expondremos los resultados de cada proceso en la elaboración de las pistas. Para los análisis de esta sección se utilizaron los diferentes métodos de microscopía las especificaciones de los equipos se encuentran en el apéndice A. Para imágenes panorámicas de la muestra, se utilizó un microscopio óptico compuesto (M.O.C.), las imágenes obtenidas están ligeramente deformadas, a causa de que la lente de la cámara no se logro alinear completamente con el del sistema del microscopio, sin embargo este inconveniente no afecta la caracterización del la muestra. Para el análisis de topografía se utilizaron el microscopio de fuerza atómica (A.F.M.) y el microscopio electrónico de barrido (M.E.B.). Los métodos utilizados para cada muestra se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Muestras analizadas en este trabajo.

Muestras	Técnica de rayado utilizada	Análisis con M.O.C.	Análisis de las películas con A.F.M.			Análisis con M.E.B.
			Oro	Catalizadores	Después del C.V.D.	
Muestra 1	Convencional	Si	Si	Si	No	Si
Muestra 2	Convencional	No	No	No	No	Si
Muestra 3	Alterno	Si	Si	Si	Si	Si

### 4.1 Caracterización del sustrato.

Como se mencionó anteriormente, el sustrato que utilizamos es la alúmina porosa, se hizo un barrido por medio de microscopía de fuerza atómica (figura 4.2), con la finalidad de mostrar sus características (el tamaño de los poros de la alúmina y la apreciación visual de la morfología del sustrato) para poder distinguir la superficie del sustrato de otras muestras.

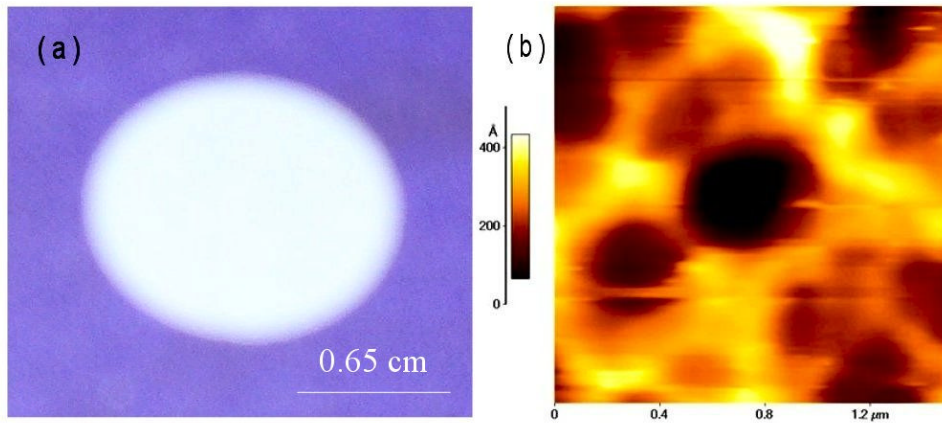


Figura 4.2 (a) En la imagen podemos observar el diámetro de las obleas de alúmina porosa utilizadas es de 1.3 cm. (b) micrografía de un barrido de microscopia por fuerza atómica (AFM) del mismo sustrato de 1.4  $\mu\text{m}$ , donde podemos apreciar el tamaño de poro es de aproximadamente 0.3  $\mu\text{m}$ .

## 4.2 Caracterización de la película de oro

Una vez depositada la película de oro sobre alúmina porosa, se tomaron fotos en donde se muestra las dimensiones que ocupa la película de oro dentro del sustrato (figura 4.3).

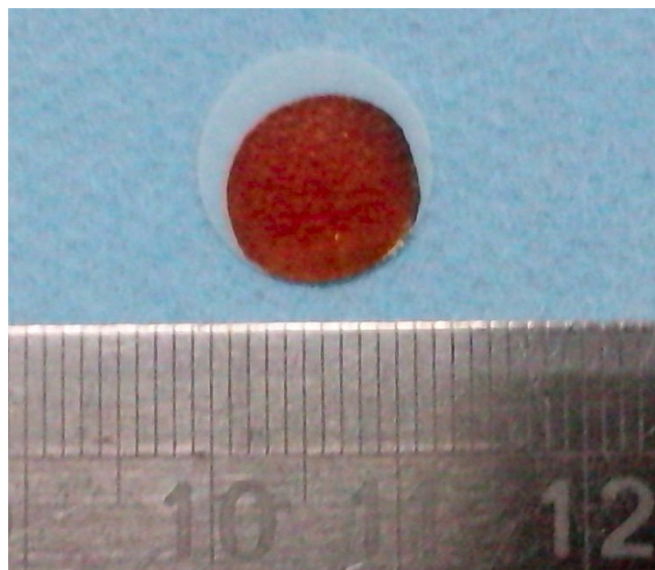


Figura 4.3 (a) Imagen fotográfica con escala en centímetros de la alúmina porosa después del proceso de depósito de oro por evaporación, como podemos observar la película de oro forma una circunferencia de radio 0.52 cm en el interior del sustrato.

También se hizo un barrido por medio de microscopia de fuerza atómica AFM (figura 4.4), con la finalidad de mostrar la topografía de la superficie de la película y poder así distinguirla de muestras más elaboradas (muestras que contengan patrones de rayado con catalizadores), del barrido y del análisis

dimensional encontramos las siguientes características: la topografía de la superficie de la película de oro, presenta formaciones “granulares”, las alturas de estos granos promedian de 749.5 Å y su tamaño se encuentran en el intervalo de 9760 Å; en el análisis superficial encontramos los siguientes valores:

Las figuras que muestran micrografías de AFM presentan tres zonas: en la parte superior izquierda, se presenta la imagen en 2D del barrido correspondiente, en la parte superior derecha se muestra un perfil obtenido al escoger una línea horizontal en la imagen 2D que indica las variaciones en altura correspondientes, para hacer medidas se trazan dos líneas verticales para delimitar los puntos a medir, y así obtener diferencias de altura y distancia entre los puntos además de otros parámetros (software de análisis lineal del AFM). Finalmente en la parte central de la figura se presenta la imagen en 3D del barrido (ejemplo figura 4.4).

El análisis regional de las superficies, hecho con AFM consiste en el cálculo de los siguientes parámetros:

**Rp-v:** Distancia máxima de pico a valle

**Rms rough:** Rugosidad media

**Mean Ht:** Altura promedio

**Área:** Medición del área superficial

Una descripción más detallada sobre estos parámetros de mediciones superficiales y la forma de calcularlos, la encontramos en el análisis regional. En el apéndice C de este trabajo.

Distancia máxima de pico a valle	Rugosidad media	Altura promedio	Area
1910 Å	215 Å	749 Å	29.45 $\mu\text{m}^2$

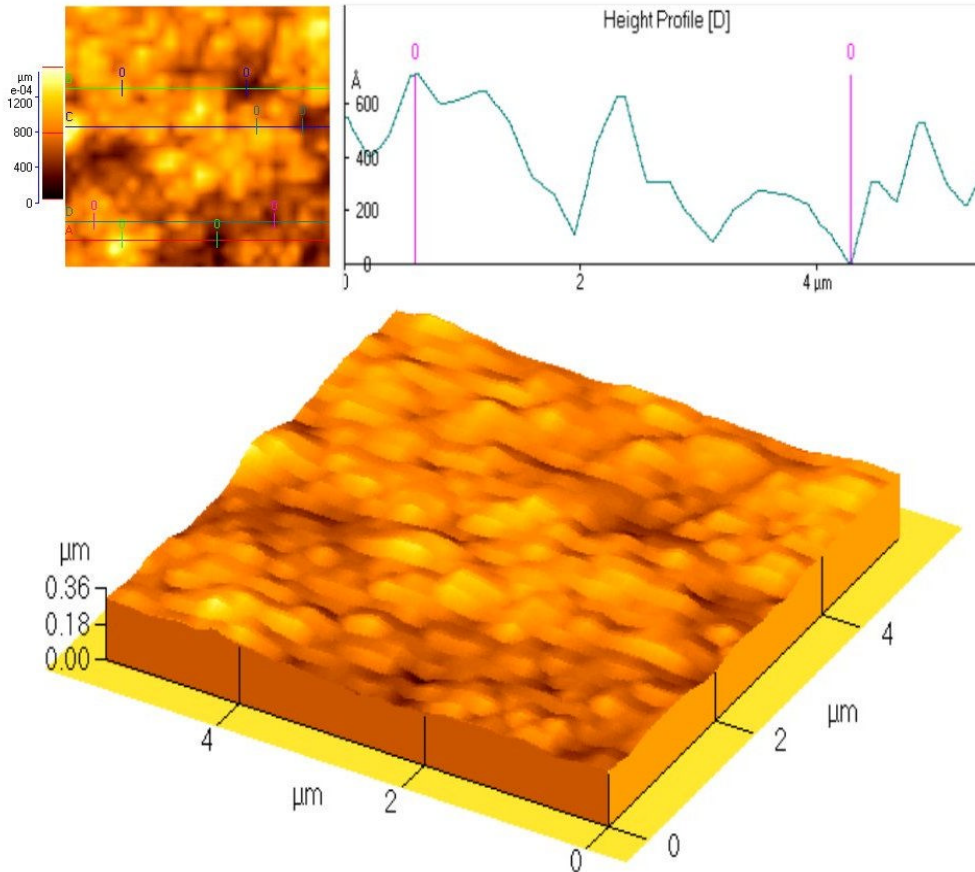


Figura 4.4 Micrografía de la superficie de la película de oro, obtenida por medio de un barrido de 6  $\mu\text{m}$  por microscopia de fuerza atómica AFM.

### 4.3 Caracterización de los patrones de rayado por A.F.M.

Sobre la película de oro se elaboraron patrones aplicando las dos técnicas descritas en el capítulo 3, el método convencional (descrito en la sección 3.2.1), y el método alternativo (descrito en la sección 3.2.2). A continuación presentamos los patrones más significativos así como sus características.

#### Patrones generados por el método convencional.

Se hicieron varios patrones aplicando la técnica rayar-depositar por el método convencional, una de ellas es la muestra 1, la cual podemos ver en la Figura 4.5, muestra en el inciso (a) una imagen óptica tomada con la cámara digital de la película de oro, antes del rayado. Posteriormente, se aplica el método convencional y

obtenemos los patrones que se observan en la figura 4.5 (b). Para una mejor apreciación de esta muestra, se le hizo un acercamiento en las regiones donde se encuentran los rayados figura 4.5 la imagen presenta este acercamiento(c).

En los cuales, se observa que la solución catalítica de Co y Mo, es esparcida únicamente en las pistas generadas por la punta de la jeringa. Podemos afirmar esto ya que en el interior de los rayados, en la imagen real que se ve a color, los catalizadores presentan una coloración ámbar. Además, cuando se efectúa la técnica, el usuario puede ver la ubicación del descenso de los catalizadores gracias al apoyo óptico del microscopio compuesto, lo cual es satisfactorio que la solución se encuentre en los canales, puesto que uno de los objetivos de esta técnica, es lograr un depósito de catalizadores de manera controlada y precisa.

También se observa, que cuando se genera el patrón, la punta de la jeringa expone al sustrato, ya que el oro es levantado [17], que en las imágenes de la figura se muestran como manchas brillantes, quedando así la pista, y los acetatos de estos catalizadores son depositados en los huecos que deja el rayado, esta observación es relevante porque extiende las aplicaciones de esta técnica a sustratos en los que al rayar directamente se forme un surco, dando paso en su lugar a otras películas, hechas con materiales aptos para el desarrollo de dispositivos electrónicos ( películas con propiedades de aislantes eléctricos, térmicos, etc.).

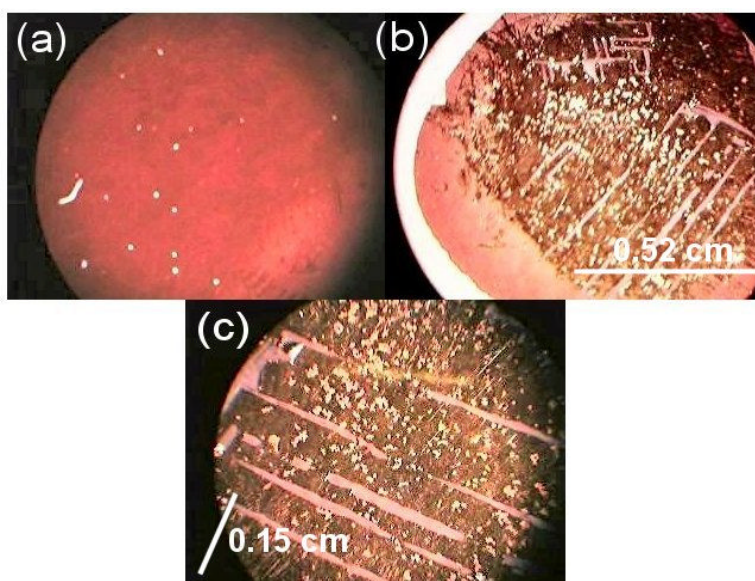


Figura 4.5 (a) Imagen óptica de la muestra antes del rayado. (b) Imagen fotográfica de la muestra después de aplicarse el método convencional de rayado (c) Imagen aumentada de (b), en la cual observamos la solución catalítica en el interior de los patrones de rayados.

Una vez terminada la observación de la muestra en el microscopio compuesto se hicieron análisis por medio de microscopia de fuerza atómica, con la finalidad de mostrar la topografía y las características que presenta.

La figura 4.6 es una imagen de un barrido por AFM de  $20\ \mu\text{m}$ , el análisis dimensional de la muestra 1, confirma lo que se observó por medio del microscopio compuesto, la solución catalítica solidificada se encuentra en el interior de la pista. De la grafica notamos que esta vía posee una distancia promedio de  $5.175\ \mu\text{m}$  ( $0.005175\ \text{mm}$ ) y una profundidad promedio de  $2.68\ \mu\text{m}$  ( $0.00268\ \text{mm}$ ), estas dimensiones que presentan las pistas resultan favorables para la aplicación en dispositivos eléctricos, ya que el tamaño de las venas de circuitos convencionales promedian en  $0.5\ \text{mm}$ , reduciendo considerablemente el tamaño de los circuitos.

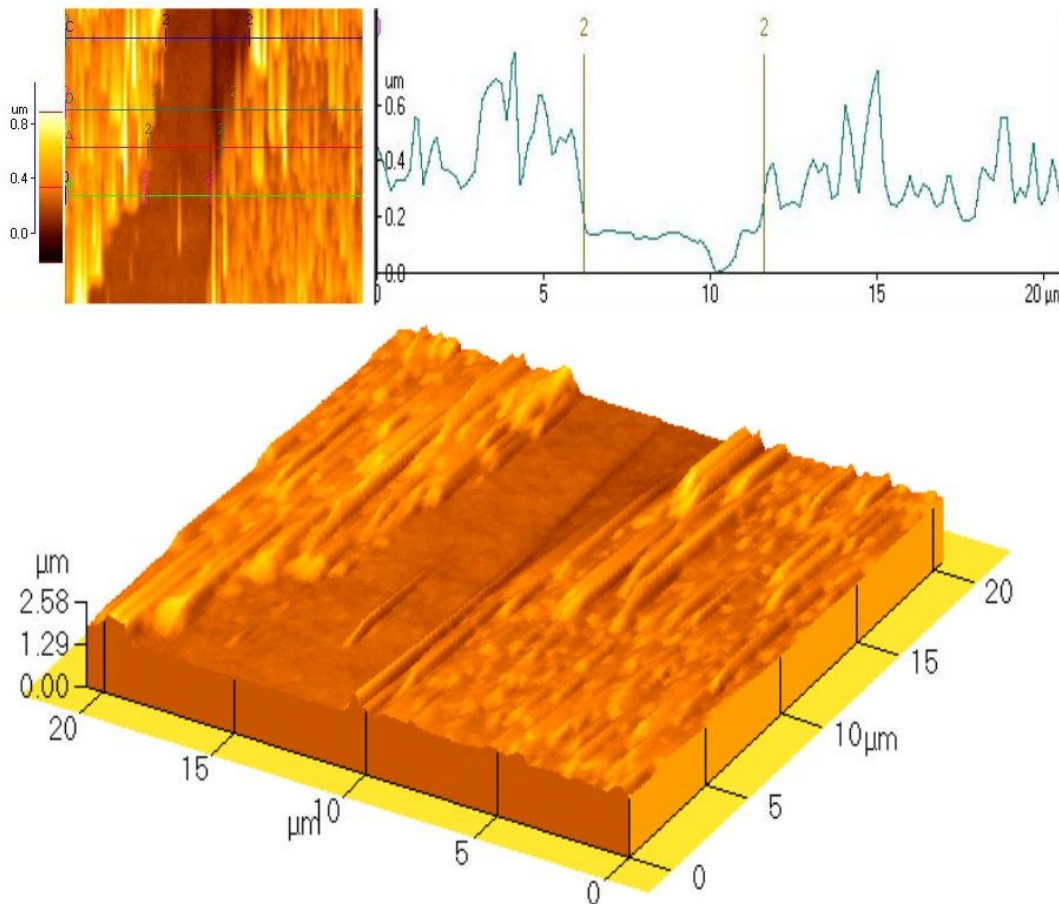


Figura 4.6 Micrografía de la superficie de una vía de la muestra 1, obtenida por medio de un barrido de  $20\ \mu\text{m}$  a través de microscopia de fuerza atómica AFM.

Se hizo un barrido de  $5\ \mu\text{m}$  por medio de AFM a la muestra 1, se trata de un acercamiento al interior de la pista expuesta anteriormente, con la finalidad de caracterizar el depósito de acetatos.

La figura 4.7 presenta una imagen del análisis dimensional de un acercamiento de la muestra 1, de la cual, observamos las siguientes características: la morfología de la superficie, presenta formaciones “granulares” de menor tamaño que las presentadas por el oro, las alturas de estos granos promedian  $560.46\ \text{Å}$  de

altura y con tamaños de 2170 Å, del análisis superficial encontramos los siguientes valores:

Distancia máxima de pico a valle	Rugosidad media	Altura promedio	Area
2010 Å	164 Å	560 Å	101.1 μm <sup>2</sup>

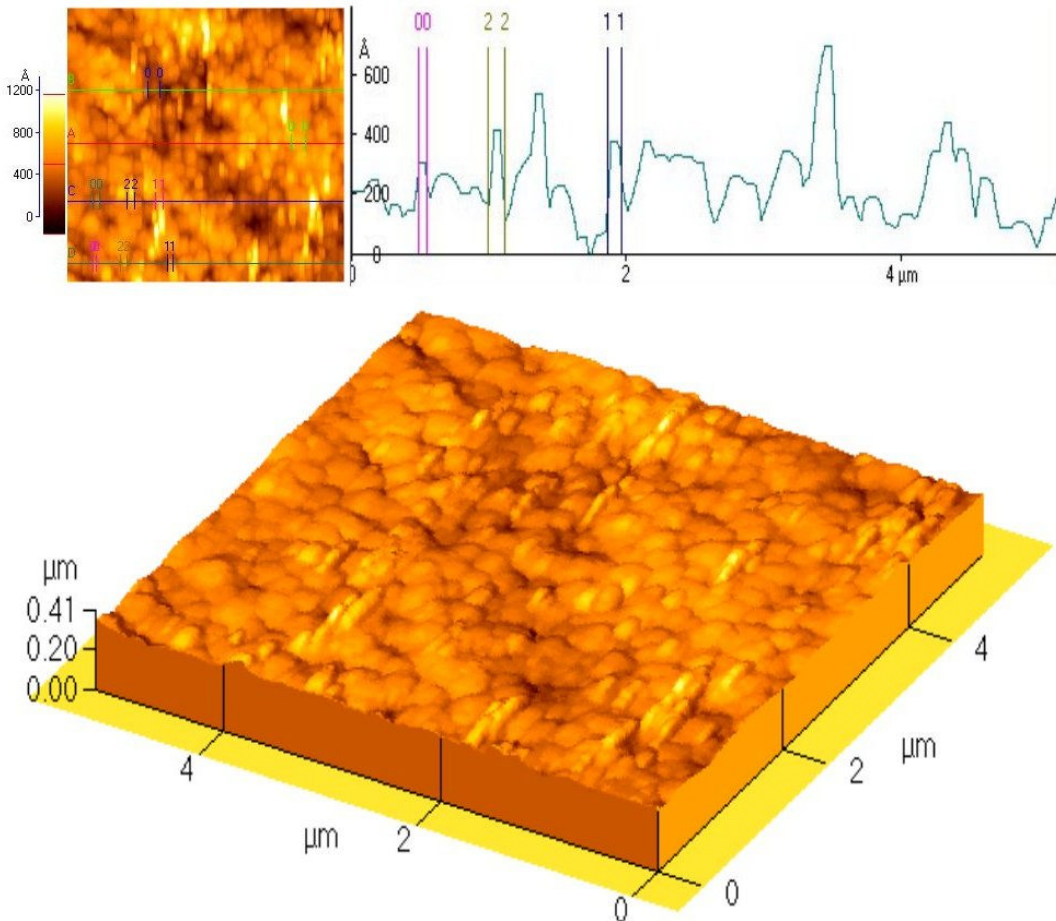


Figura 4.7 Micrografía de un acercamiento al interior de la pista de la muestra 1, obtenida por medio de un barrido de 5 μm a través de microscopia de fuerza atómica AFM.

La muestra 2, se trata de un depósito de acetatos de Co-Mo obtenidos después de repetir la técnica 4 veces por el método convencional; Los análisis por MOC y por AFM no se hicieron.

### Patrones generados por el método alterno.

Ya conocida la técnica de rayado se procedió a hacer diseños más elaborados, se bajó más la aguja, con el fin de engrosar más el rayado y así investigar el límite del grosor de la pista que se puede obtener con esta técnica.



Se hicieron varios patrones por el método alternativo, la figura 4.8 corresponde a la muestra 3, en la cual se aprecia, en el inciso (a), una imagen de la palabra IPN tomada con la Webcam del microscopio compuesto. Las letras presentan dimensiones aproximadas de 0.90 mm en longitud y de 0.05 mm de espesor, en el inciso (b), observamos una imagen panorámica de este rayado proporcionada por el microscopio electrónico de barrido (MEB). El método alternativo permite una distribución de la solución catalizadora de una manera más controlada, porque en este método, el descenso de la solución se hace por medio de presión, a diferencia del primero que es por gravedad, esta característica es favorable, ya que permite variar la solución a depositar, ya sea en soluciones más densas, mas viscosas o inclusive gel catalítico [2].

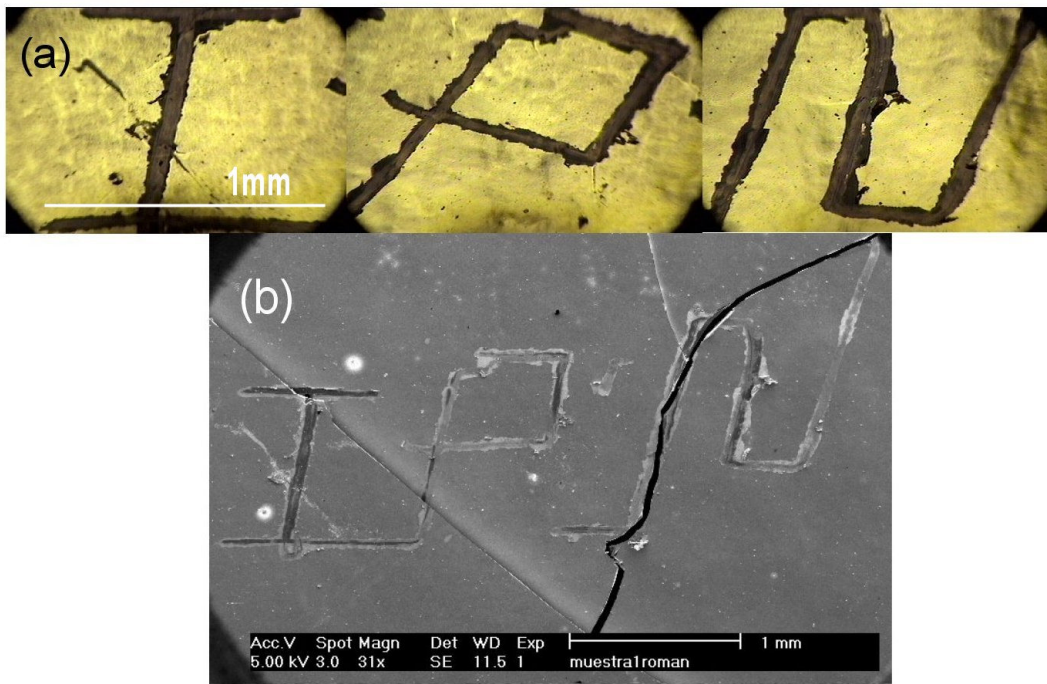


Figura 4.8 (a) Imagen óptica de la palabra IPN generada por el método alternativo de rayado, las letras presentan dimensiones aproximadas de 0.90 mm en longitud y de 0.05 mm de espesor. (b) Imagen panorámica de este patrón hecha por MEB.

La figura 4.9 muestra una imagen de un barrido de  $80\ \mu\text{m}$  por AFM de la línea vertical de la letra I; en el análisis lineal observamos que el límite superior en el grosor de las pistas mediante esta técnica, es de un promedio de  $45.3\ \mu\text{m}$  ( $0.0453\ \text{mm}$ ), presentando las mismas características de la solución catalítica en el interior de las pistas.

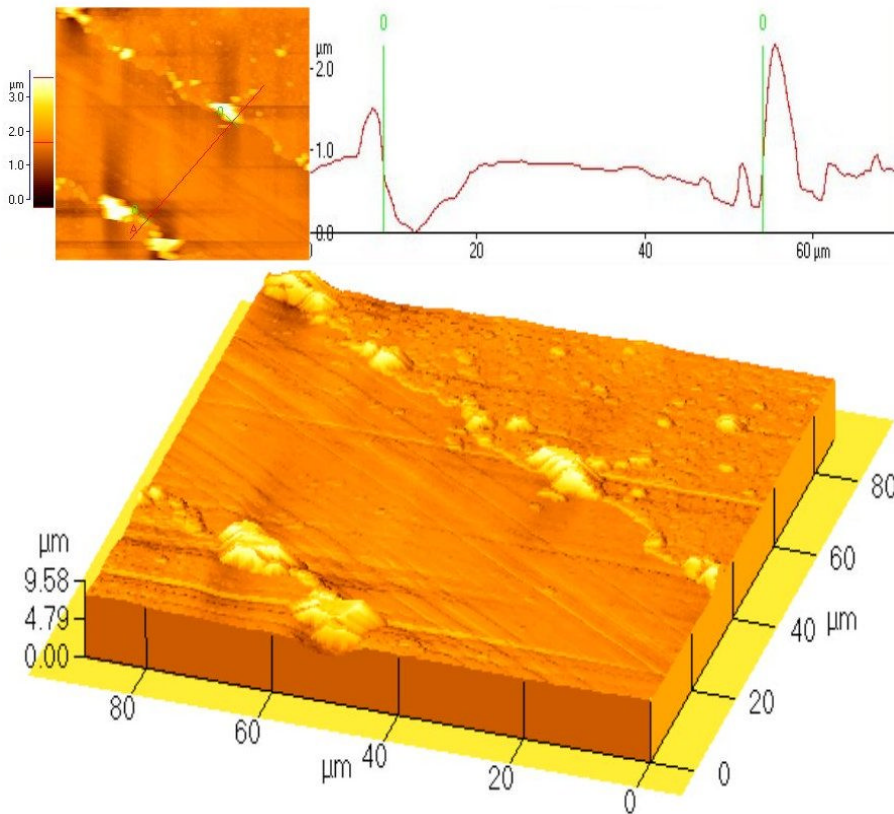


Figura 4.9 Micrografía de un barrido de  $85 \mu\text{m}$  de la línea vertical de la letra I en la figura 4.8, obtenida a través de microscopía de fuerza atómica AFM, observamos en la grafica que el grosor de la pista es de  $45.3\mu$  ( $0.0453\text{mm}$ ).

#### 4.4 Resultados del proceso de síntesis de CNTs.

A partir de muestras con patrones elaboradas con la técnica rayar-depositar y después de pasar por el proceso de calcinación (ver capítulo 3 sección 3.3.2) y por el proceso de síntesis de nanotubos por CVD (ver capítulo 3 sección 3.3.3), al retirar el sustrato adquiere una coloración negra (señalada en el círculo), debido al calor y al depósito de CNTs esto se puede apreciar en la figura 4.10.

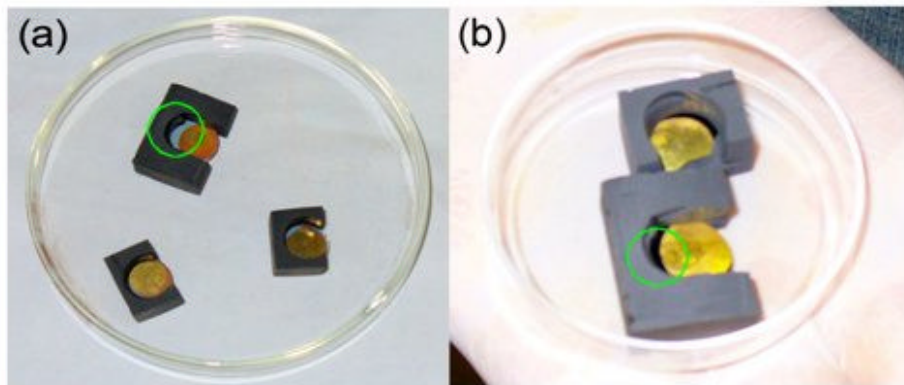


Figura 4.10 (a) imagen fotográfica de las muestras antes del proceso de síntesis. (b) Imagen fotográfica de las muestras después del proceso de síntesis de CNTs.

La figura 4.11 muestra una imagen de un barrido por AFM de  $5 \mu\text{m}$  hecho al interior de una pista de la muestra 3 después del proceso de síntesis por CVD, del análisis lineal observamos que la morfología de la superficie a cambiado, presentando elevaciones en forma de granos más altos que los reportados por los catalizadores, y de menor espesor, de la grafica podemos observar que las terminaciones de estas elevaciones son en forma de grumos redondeados que promedian una altura de  $265000 \text{ \AA}$  y un espesor de  $5060 \text{ \AA}$ , en el análisis superficial encontramos los siguientes valores:

Distancia máxima de pico a valle	Rugosidad media	Altura promedio	Area
$527000 \text{ \AA}$	$64800 \text{ \AA}$	$265000 \text{ \AA}$	$4.03\text{E}+10\mu\text{m}^2$

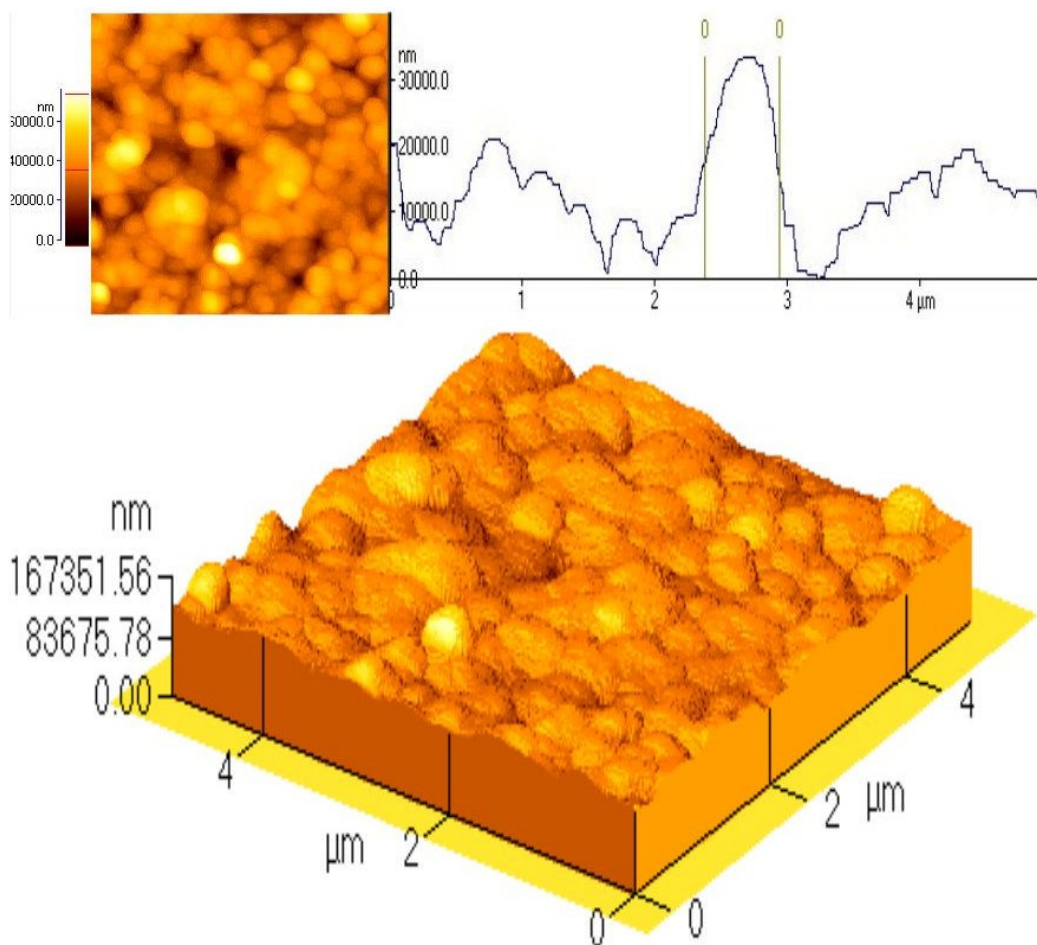


Figura 4.11 Micrografía de la superficie del interior de una pista de la muestra 3, obtenida por medio de un barrido de  $5 \mu\text{m}$  a través de microscopia de fuerza atómica AFM.

#### 4.5 Caracterización de los patrones de rayado por M.E.B.

La figura 4.12 es una imagen hecha por microscopia de barrido (MEB) de la muestra 1, después del proceso de síntesis de CNTs por CVD, en la cual podemos

observar, en la parte a), el interior de la pista, pequeños islotes de residuos de carbono, en la parte b), se trata de un acercamiento al interior de estos islotes, en el cual observamos posibles crecimientos de CNTs poco poblados y de manera desordenada, debido al deterioro de la solución catalítica, es decir que la solución catalítica tiene caducidad, por lo cual se elaboro una nueva solución.

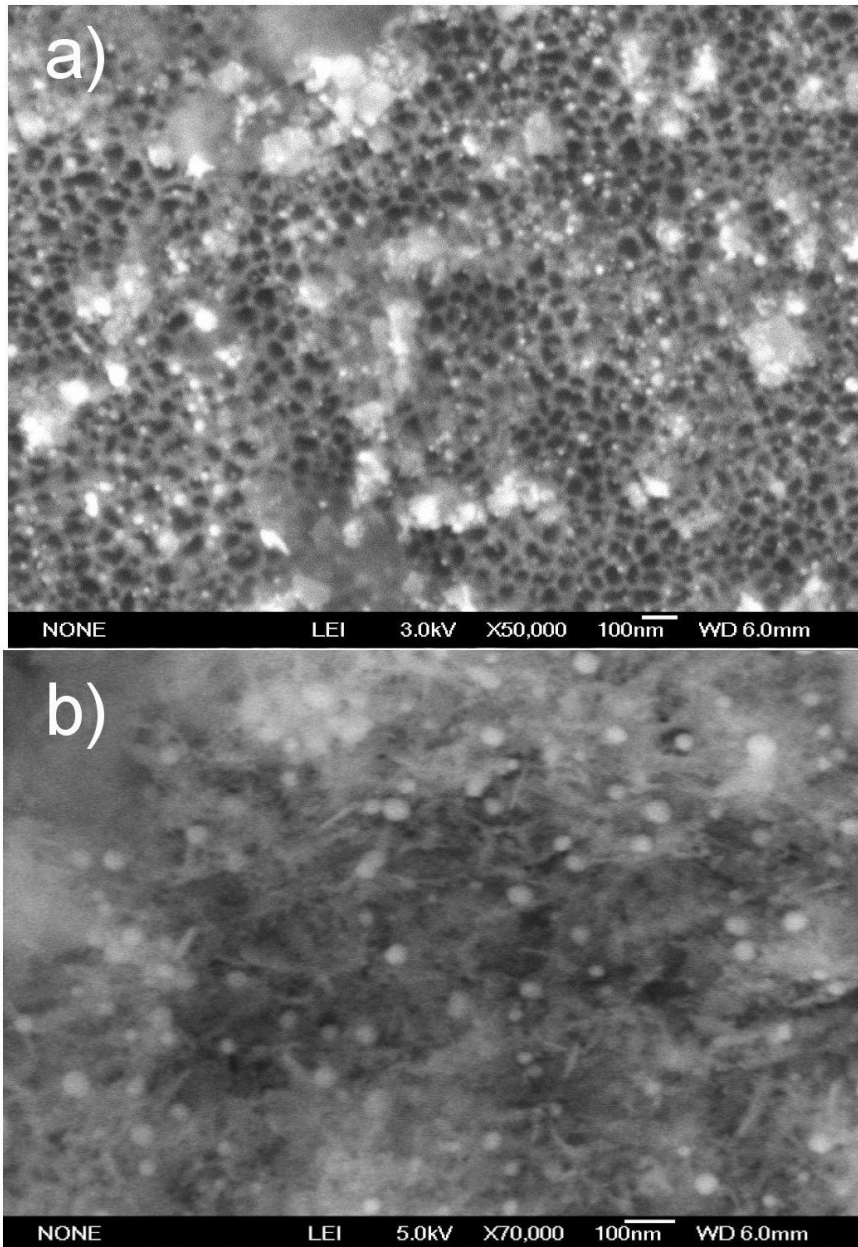


Figura 4.12 Imagen de la muestra 1 hecha por microscopia de barrido. La parte a) es el interior de una pista, en donde se aprecia al sustrato, con islotes de carbono, la parte b) es un acercamiento al interior de los islotes; se observa un posible crecimiento de CNTs poco poblados y de manera desordenada.

La figura 4.13 muestra una imagen de la muestra 2 después del proceso de síntesis de CNTs por CVD, en la imagen (a) observamos tres regiones, la que está marcada por 1 es la película de oro, en la región 2 encontramos el sustrato

descubierto por la aguja, y finalmente la región 3, en la cual hay un posible crecimiento de CNTs; La imagen (b) es un aumento de la región 3.

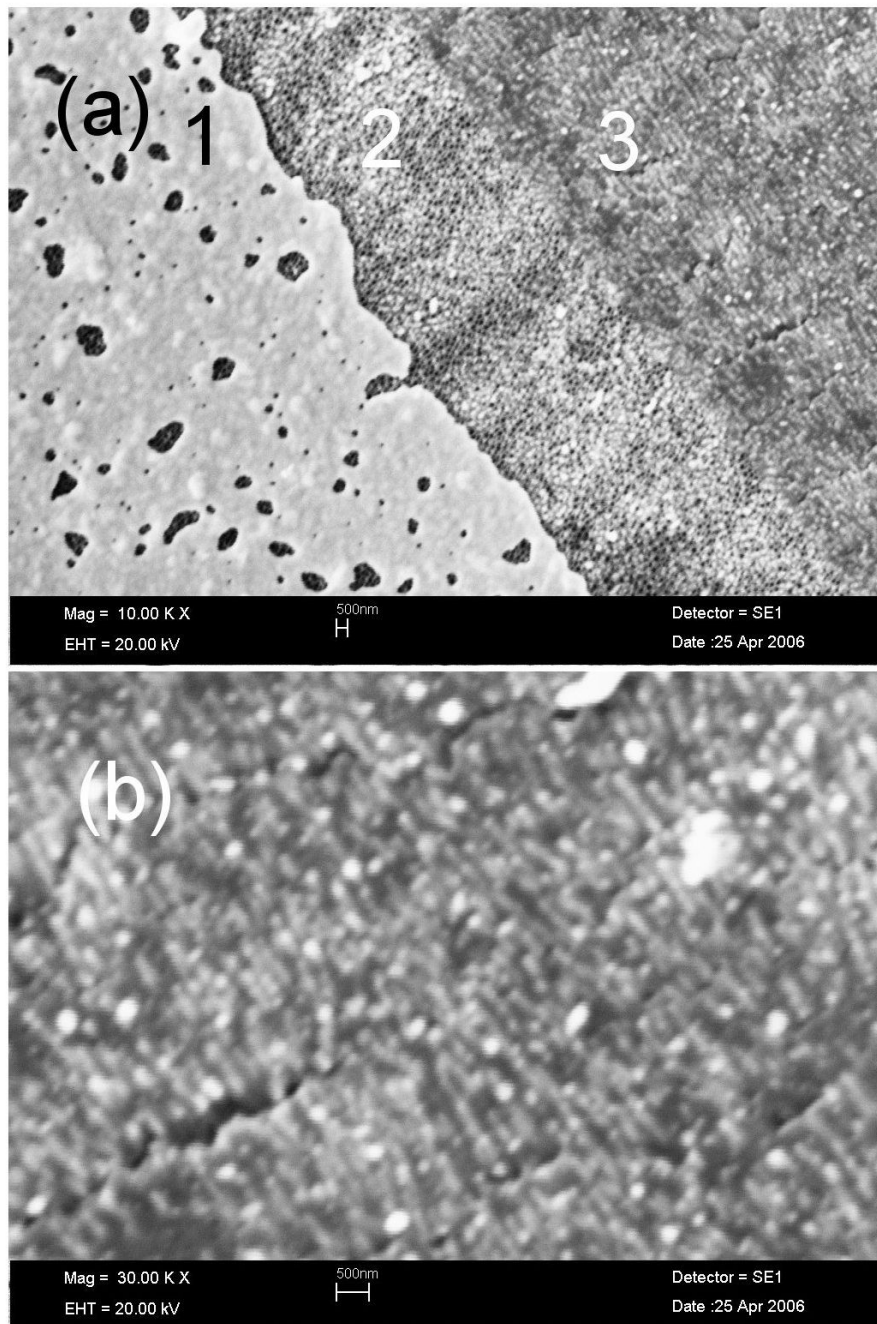


Figura 4.13 Imagen de la muestra 2 hecha por microscopia de barrido. (a) La región uno se trata de la película de oro, la región 2 es el sustrato descubierto por la técnica de rayado, y en la región 3 se encuentra un posible crecimiento de CNTs. (b) acercamiento de la región 3.

La figura 4.14 es una imagen obtenida por microscopía de barrido (MEB) de la muestra 3, se trata de un acercamiento al interior de las pistas de la figura 4.8; las imágenes que se aprecian son semejantes a las reportadas en la referencia 10, lo que

indica la posible presencia de tapetes de CNTs, siendo paralelos entre si y de longitud corta.

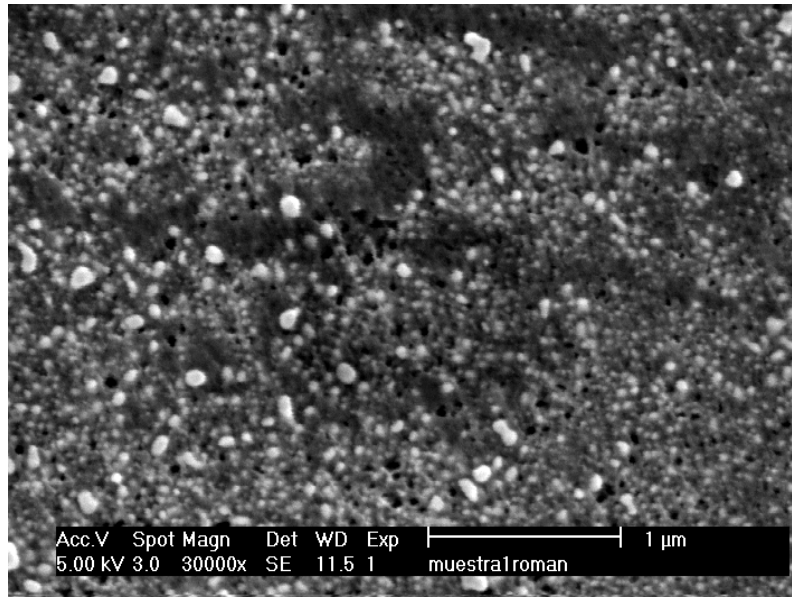


Figura 4.14 Imagen realizada por microscopia de barrido; es una amplificación del interior de una pista de la figura 4.8, en la que se observa posibles crecimientos de CNTs.

La figura 4.15 muestra una imagen obtenida por microscopía de barrido (MEB) de la muestra 3 en una región diferente y cercana a la película de oro, en la parte (a) observamos el césped que es semejante a los reportados en la referencia 10, lo que indica la posible presencia de tapetes de CNTs, descritos con anterioridad y en la parte (b) observamos los poros de la alúmina que no contienen catalizadores, que fue descubierta por la aguja en la técnica de rayado.

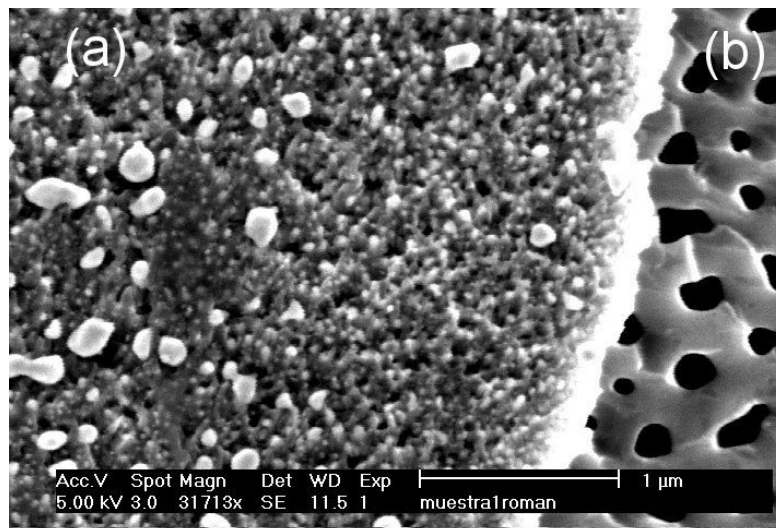


Figura 4.15 Imagen de la muestra 3 en una región cercana al oro en la parte (a) observamos el césped que es similar a los reportados en la referencia 10, lo que indica la posible presencia de tapetes de CNTs (b) observamos los poros de la alúmina, carentes de catalizadores que fue descubierta por la aguja en la técnica de rayado

Para la fabricación de las pistas usamos la técnica rayar-depositar y como una aplicación tratamos de sintetizar nanotubos de carbono en las pistas. Como sustrato usamos alúmina porosa por su conocido éxito en la síntesis de nanotubos de carbono por CVD con acetatos de cobalto y molibdeno como catalizadores, en este caso los acetatos juegan el papel de solución a depositar y para delimitar la superficie de depósito se genera por evaporación una película de oro sobre el sustrato para posteriormente aplicar la técnica rayar-depositar. Los resultados de microscopía óptica claramente muestran la secuencia del proceso: la alúmina porosa, la película de oro depositada sobre la alúmina, las pistas generadas con la técnica de rayar-depositar. Con microscopía de fuerza atómica se analiza la superficie de la película de oro y de las pistas generadas antes y después del CVD, estos resultados claramente nos muestran diferencias entre las superficies, la película de oro muestra un tamaño de grano promedio de 9760 Å y el depósito de catalizadores presenta un tamaño de grano 2170 Å. y después del proceso del CVD su tamaño de grano es de 5060 Å esta diferencia se debe a que el depósito de catalizadores cumple con su función de depositar cúmulos reducidos de los metales para que puedan ser aprovechados durante la síntesis de nanotubos generando un posible tapete del cual se analiza la superficie, con esta técnica no es posible observar la presencia de los nanotubos de carbono, sin embargo en los resultados de MEB podemos observar la presencia de posibles nanotubos de carbono después de la síntesis por CVD ya que para poder afirmar su presencia se requiere de otras técnicas como microscopía de transmisión. La técnica de rayar-depositar genera patrones con grosores de línea en el intervalo de 5 a 45 µm dependiendo de si se trabaja con el método convencional o el alterno. También podemos observar en las micrografías el oro que se ubica a las orillas de las pistas es producto del paso de la aguja sobre la película tras aplicar esta técnica de rayado, encontramos que para el método convencional este desprendimiento de la película a los costados tiene la altura promedio de 0.45 µm, para el método convencional la altura de estos desprendimientos promedian una altura de 1.75 µm, encontramos que en el método alterno es de mayor dimensión debido a que la aguja es más gruesa y por lo tanto el desprendimiento de la película es mayor, sin embargo existen otras agujas de este tipo más delgadas que pueden utilizarse originando así los resultados obtenidos por el método convencional. El método alterno genera patrones más uniformes y continuos por su sistema de depósito controlado.

En comparación con la técnica litográfica de rayado que se desarrolló en el laboratorio de física avanzada de la ESFM, esta no cuenta con la siembra de catalizadores en los sustratos, además solo se limitaba a un único sustrato (vidrio) en el cual no puede sintetizarse nanotubos por CVD ya que este sustrato se reblandece con la temperatura que se requieren para la síntesis de CNTs, y el rayado que ofrece dicha técnica no es confiable ya que si la superficie es más dura que el soporte de la punta del AFM esta se romperá, por otra parte, en la implementación a la técnica de DPN resultado infructuosa, difícil de hacer, controlar y caracterizar, la técnica litográfica presentada en esta tesis ofrece la producción garantizada de pistas contenedoras de soluciones precursoras de nanotubos de carbono, dando la opción a cambios de sustratos y soluciones con patrones litográficos de dimensiones de micras.

# Capítulo 5

## Identificación de problemas

A continuación presentaremos las dificultades más comunes que se pueden presentar en el proceso de la elaboración de las pistas, describiremos las causas del fallo y posteriormente el procedimiento que guiara a su reparo.

### 5.1 Rupturas en la película de oro

Esta anomalía ocurre cuando se aplica la técnica de rayado al sustrato, entonces el patrón generado presenta distintas dimensiones de longitud y en casos más graves, rupturas de la película de oro, discerniendo así con el gráfico deseado; Este error ocurrió en el proceso descrito en la sección 3.1, por los siguientes motivos:

- 1) Emplear poca cantidad de oro para ser evaporado, lo que implica una película no uniforme.
- 2) Emplear plantillas de distintos materiales, dimensiones y pesos, que no se ajustan correctamente y no cubren en su totalidad a los sustratos (obleas de alúmina porosa).

Estas dos circunstancias generan una película de oro no uniforme y con diferente adherencia en el sustrato. Para resolver el primer problema se utilizó de 300 mgr a 500 mgr de oro, y se hicieron nuevas plantillas de un mismo material que cubriera en su totalidad a los sustratos (figura 3.1), con orificios producidos por brocas de 13/32 y de 1/8 pulgadas, después se lijó para liberarla de residuos y se prensó para brindarle uniformidad a la plantilla.

### 5.2 Rupturas parciales en la muestra

El sustrato presenta rupturas parciales, fragmentación y en casos más arduos la ruptura total de la muestra; este inconveniente se puede presentar en el proceso que describe la sección 3.2, al montar el sustrato al porta muestra metálico del AFM. El fallo consistió en utilizar cintas adhesivas inapropiadas para la fijación del sustrato, de tal manera que, al momento de retirar el sustrato del portamuestras sufre fracturas.



1) Si se utiliza la cinta adhesiva de “doble cara “sobre todo el respaldo del sustrato, se provocara la ruptura total de la muestra.

2) Si se coloca la cinta adhesiva “tradicional” en áreas cercanas al centro del sustrato, se provocará rupturas parciales ó fragmentación en la muestra al ser retiradas.

Este inconveniente se solucionó descartando el uso de la cinta de doble cara a pesar de ser la más utilizada para muestras que se estudian en el AFM. Se optó por la colocación de la cinta tradicional en áreas idóneas (sin tocar el oro) casi de manera tangencial al sustrato como se muestra en la figura 5.1, es recomendable retirar la cita con pinzas de disección en punta y sin dientes.



Figura 5.1 Imagen que muestra la colocación adecuada de la cinta adhesiva del sustrato al porta muestras de MFA

### 5.3 Incomodidad en la maleabilidad del sustrato.

El sustrato presenta incomodidad en el transporte y en la maleabilidad en el transcurso de la calcinación y de la síntesis. Este inconveniente puede presentarse en la sección 3.3. En realidad se trata de una mejora en el diseño del porta muestras, el modelo 1 tuvo inconvenientes en el transporte de la muestra y en su colocación en los sistemas de calcinación y síntesis de CNTs por CVD, además de que puede ocurrir la caída de el sustrato del porta muestras ocasionado por la salida de etanol, a través del difusor (figura 2.2), para que esto no ocurriera se diseño el modelo 2 (figura 5.2) que impide la caída del sustrato ya que este modelo cuenta con una superficie cóncava en su base, con la finalidad de permitir una mejor distribución de los vapores expulsados por el difusor y proporcionarle un soporte a la muestra (las características detalladas sobre estos modelos los encontramos en la sección 3.3.1).

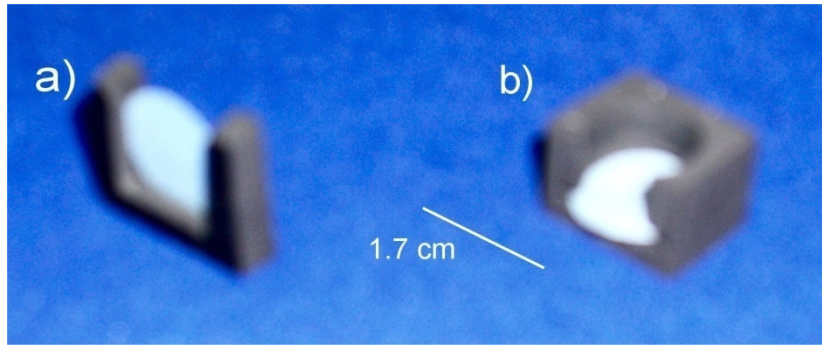


Figura 5.2 a) Imagen del porta muestras modelo 1 b) Imagen del porta muestras modelo 2, el cual impide la caída del sustrato y proporciona una mejor distribución de los vapores expulsados en el proceso de síntesis.

#### 5.4 Cambio del difusor del sistema de CVD

Los vapores expulsados por la boquilla del sistema de CVD no se dispersan sobre toda la superficie del sustrato. En realidad se trata de una mejora en el difusor del sistema de CVD (tiene la función de dispersar el vapor de etanol para el crecimiento de los nanotubos), ya que en un principio el difusor consistía en una boquilla de un tubo delgado, sin embargo para llevar a cabo una mejor distribución del vapor de etanol, se optó por cambiar la boquilla a un difusor de sistema de regadera, permitiendo así cubrir en su totalidad la caja contenedora de las muestras en el sistema de CVD (figura 5.3).

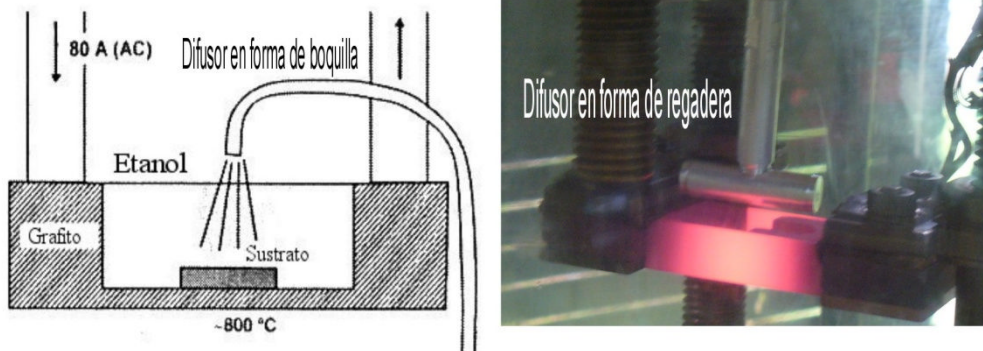


Figura 5.3 Imagen que muestra los tipos de difusores el sistema de CVD instalados,

#### 5.5 Ausencia de crecimientos de CNTs en las pistas.

El análisis de muestras por MEB presenta imágenes en las cuales se observan crecimientos de manera no densificada (figura 5.5), y en casos más graves la ausencia total de CNTs (figura 5.4). Este error es propiciado por los siguientes motivos.

## 1) Depósito sin catalizadores.

Este incidente puede presentarse en el procedimiento descrito en la sección 3.2 en el inciso 6, Una imagen que arroja este error se muestra en la figura 5.4, la cual es una imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) en el que observamos la ausencia de nanotubos de carbono en el interior de una pista.

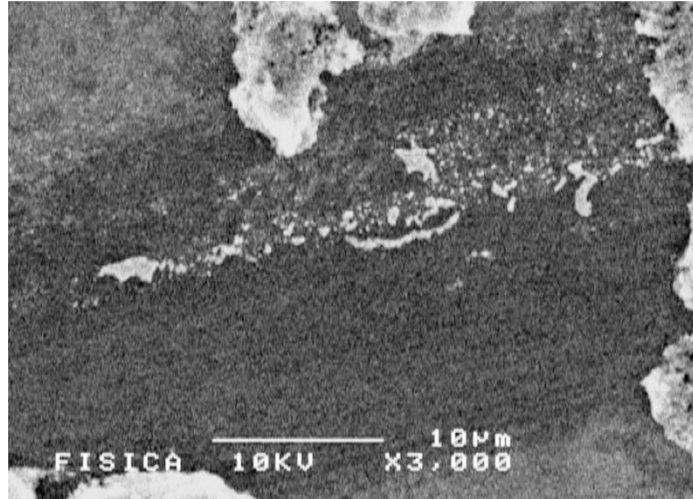


Figura 5.4 Imagen tomada por microscopia electrónica de barrido (MEB) en la que observamos la ausencia de nanotubos de carbono en el interior de la pista por no contener acetatos de cobalto y molibdeno.

El reparo consiste en agitar la solución catalítica, hasta obtener una mezcla homogénea entre los acetatos y el alcohol, como se explicó con anterioridad. Es importante agitar la solución ya que los acetatos tienden a precipitarse.

## 2) Depósito de una solución catalítica caducada.

Este error fue un tanto difícil de descubrir ya que no se tenía registro alguno de la caducidad de una solución catalítica, una imagen que arroja esta situación se observa en la figura 5.5, la cual es una imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) en la que observamos posibles crecimientos de nanotubos de carbono no alineados ni de manera densificada, en contraposición a los resultados obtenidos en la referencia [10].

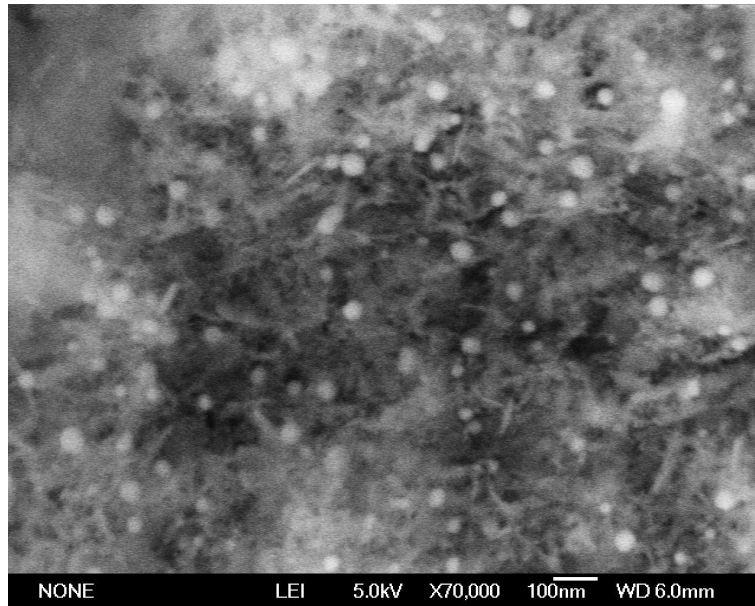


Figura 5.5 Imagen tomada por microscopia electrónica de barrido (MEB) en la que observamos posibles crecimientos de nanotubos de carbono no alineados ni de manera densificada, la causa de ello es el utilizar una solución catalizadora caduca.

El reparo de esta situación consistió en elaborar una nueva solución con acetatos de cobalto y molibdeno de acuerdo a la solución 3, y etiquetarlo con su fecha de elaboración para futuras referencias (se pretende en trabajos posteriores investigar cual es la fecha de caducidad de las soluciones catalíticas).



# Capítulo 6

## Conclusiones y perspectivas

El uso de las técnicas litográficas ha aumentado en los últimos tiempos debido a la utilidad que tiene dentro del ámbito de la nanotecnología. Este trabajo aporta una técnica litográfica rayar-depositar con AFM y para darle una aplicación decidimos hacer patrones de acetatos precursores de nanotubos de carbono para posteriormente sintetizarlos por el método de CVD y así obtener patrones con nanotubos de carbono. Para llevar a cabo este trabajo primero se estudiaron las distintas formas alotrópicas del carbono y sus aplicaciones, además del trabajo previo para la síntesis de nanotubos de carbono por CVD reportado en la referencia [10], optando por los siguientes materiales a utilizarse: la alúmina porosa como sustrato, una solución catalítica hecha en base a acetatos de Cobalto (Co) y Molibdeno (Mo). Así como también las diversas técnicas litográficas desarrolladas en la E.S.F.M. encaminados al desarrollo de dispositivos electrónicos.

La técnica Rayar-depositar cuenta con dos métodos de aplicación; el convencional y el alterno. En el procedimiento del método convencional se utiliza una aguja de insulina montada como punta de STM en el AFM, donde la jeringa es recortada y cargada con la solución catalítica, que al realizar un rayado sobre el sustrato; esta deposita los catalizadores generando un patrón definido (ver capítulo 3 sección 3.2). El procedimiento del método alterno es análogo al anterior, solo que en este, la punta no corresponde a la de una jeringa de insulina sino a la de una aguja tipo Butterfly montada como punta de STM en el AFM. Este tipo de punta permite perfeccionar el modo de descenso de los catalizadores, ya que en el método convencional es efectuado por la fuerza de gravedad y su tiempo de ejecución es impreciso y con este método se regula el descenso haciendo presión al embolo por otro lado también permite la carga de la jeringa en su totalidad con la solución catalítica de manera independiente.

Los análisis por AFM obtenidos en el proceso se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 6.1 Superficies analizadas por A.F.M.

Superficie	Rugosidad	Altura promedio
Oro	215 Å	749 Å
Pista con catalizadores	164 Å	560 Å
Pista después de CVD	64800 Å	265000 Å

Esta información nos asegura que hubo depósito en cada parte del proceso. El grosor de las pistas con catalizadores que se pueden obtener con esta técnica esta en el intervalo de 5.17 a 45.30  $\mu\text{m} \pm 0.05$ , que es menor al de un circuito convencional

(aprox. 500  $\mu\text{m}$ ). De acuerdo a la información proporcionada por la película después del proceso presenta mayor rugosidad, altura y área que el oro y en consecuencia que la película de catalizadores, lo que indica la posible presencia de CNTs en esta película.

El análisis por microscopia de barrido (MEB) solo se empleó en muestras que cuentan con el método de síntesis por CVD ya que con esta técnica se puede evidenciar la posible presencia de nanotubos de carbono. En la figura 4.5 se observa como la técnica raya la película de oro y deposita catalizadores en la región central del rayado dejando las orillas sin catalizadores esto se debe a la posición del ojo de la aguja (sección 3.2).

Las figuras 4, (13-15) se observan concentraciones de posibles nanotubos de carbono en forma césped en el interior de las pistas, semejantes a los reportados en la referencia 10. No es posible hacer una afirmación debido a que el tamaño de las pistas no es suficientemente amplio como para evidenciarlos con otras técnicas, por ejemplo con Microscopia Electrónica de Transmisión.

Por lo tanto se desarrollo satisfactoriamente la técnica de litografía rayar-depositar ya que por sus características se puede aplicar a diversas superficies (películas con propiedades de aislantes eléctricos, térmicos, etc.) usando una amplia variedad de soluciones a depositar este método permite el cambio de solución a ser depositada, ya sea en soluciones más densas, mas viscosas o gel catalítico, gracias a que el descenso de estos es a través de presión al embolo de la jeringa.

Por otra parte no podemos afirmar como ya se mencionó el haber obtenido patrones con nanotubos de carbono pero es muy factible debido a que se usó el mismo proceso que la referencia 8 en donde las imágenes de MEB son semejantes y hacen otros análisis que aseguran la presencia de nanotubos de carbono.

Esta técnica puede usarse como un proceso litográfico intermedio entre el uso de papel con pluma y el DPN, ya que como se mencionó anteriormente, la jeringa se puede cargar con diferentes tintas y aplicarse a diversas superficies. A continuación se muestran ejemplos de ello.

Tabla 6.2 Posibles tintas y sustratos para implementarse en la técnica

<b>Tintas</b>	<b>Solvente</b>	<b>Sustrato</b>	<b>Aplicación</b>
Sol-Gels ( $M_2O_n$ , M=Al, Si, Sn)	Etanol, Agua	Silicio Oxidado	Fabricación de mascararas, Dispositivos nanoelectrónicos de Estado Sólido
Platino (Sales de $H_2PtCl_6$ )	Agua	Silicio	Dispositivos microelectrónicos, Dispositivos nanoelectrónicos
Proteínas (IgG)/MHA	Acetonitrilo	Oro en SiOx	Inmunoensambles, Investigación farmacéutica

Finalmente con la experiencia de este trabajo se espera elaborar un dispositivo electrónico totalmente funcional basado en las técnicas de litografía de la ESFM.





# Apéndice A

## Instrumentos de caracterización

En este trabajo se emplearon tres instrumentos de microscopia, para caracterizar las muestras.

### A.1 Microscopio óptico compuesto (M.O.C.)

Para imágenes panorámicas, se utilizó un microscopio óptico compuesto marca ZEISS, modelo 1021. Al microscopio se le adaptó una cámara web marca Creative (objetivo 40/0.65), para capturar fotografías digitales de la muestra.

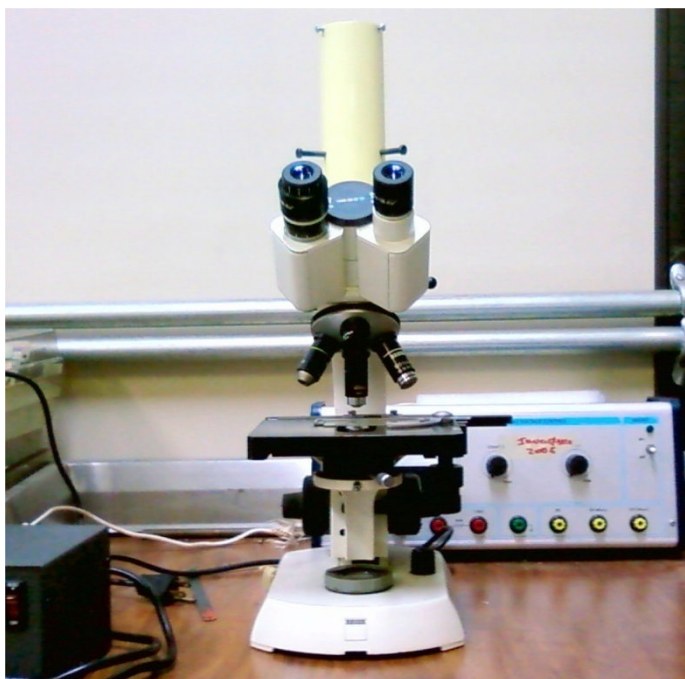


Figura A.1 Fotografía del microscopio óptico compuesto utilizado para la caracterización de las muestras.

### A.2 Microscopio de fuerza atómica (A.F.M.)

Para el análisis de topografía se utilizaron: el microscopio de fuerza atómica marca Autoprobe CP of Park Scientific Instruments, con puntas ultralevers de 2  $\mu\text{m}$  y de 0.6  $\mu\text{m}$ . Modelo No. APM-L-OGAU de la ESFM-IPN (ver figura A.2), usando el modo de contacto, usando análisis lineal y regional de la superficie.



Figura A.2 Imagen fotográfica del microscopio de fuerza atómica empleado para la técnica de rayado y caracterización de las muestras.

### A.3 Microscopio electrónico de barrido (M.E.B.)

También se utilizó la microscopia electrónica de barrido, se utilizó para obtener imágenes de los nanotubos sobre el sustrato, para ello se utilizó el microscopio electrónico JSM6300 JEOL del CINVESTAV-IPN, y con un microscopio FEI, modelo Sirion, con cañón de emisión de campo FEG-SEM de la ESFM-IPN (ver figura A.3).operado en el intervalo de 2-5 KV, obteniendo imágenes con electrones secundarios.



Figura A.3 fotografía del microscopio electrónico de barrido.

# Apéndice B

## Microscopia de sonda de barrido (SPM)

La microscopia SPM consiste en una familia de formas de microscopia donde una sonda puntiaguda barre la superficie de una muestra, monitorizándose las interacciones que ocurren entre la punta y la muestra.

Es una herramienta de imagen con un amplio intervalo dinámico, que abarca los reinos de los microscopios ópticos y electrónicos. También se le considera como un perfilador con una resolución en tres dimensiones.

Las dos principales formas de microscopias SPM son:

- Scanning Tunneling Microscopy (STM)
- Atomic Force Microscopy (AFM)

Las técnicas de microscopia SPM tienen en común:

- Una punta
- Un sistema de nanodesplazamiento (piezoeléctrico)
- Una muestra
- Un dispositivo de acercamiento punta muestra
- Una electrónica y/o informática de control

### B.1 Microscopia de fuerza atómica.

El microscopio de fuerza atómica consta de una punta afilada con un tamaño en su longitud de aproximadamente un par de micras y en su diámetro de 100 Å. La punta está localizada en el extremo de un soporte llamado cantiléver, con una longitud del orden de 100  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  (ver figura B.1).

Para la generación de imágenes la muestra es desplazada en un plano horizontal por medio de un piezoeléctrico que se encuentra por debajo de la muestra generando un barrido. En este proceso el cantiléver sufre inclinaciones por la fuerza entre los átomos de la punta y los de la muestra. Entonces la inclinación del cantiléver es detectada mediante un haz láser que incide sobre su dorso y es reflejada en un fotodetector para enviar una señal al piezoeléctrico generando un cambio en su posición vertical y con ello mantener la fuerza de interacción constante, entre la

punta y la muestra. Finalmente con la información obtenida del movimiento del piezoeléctrico se genera un mapa topográfico de la muestra.

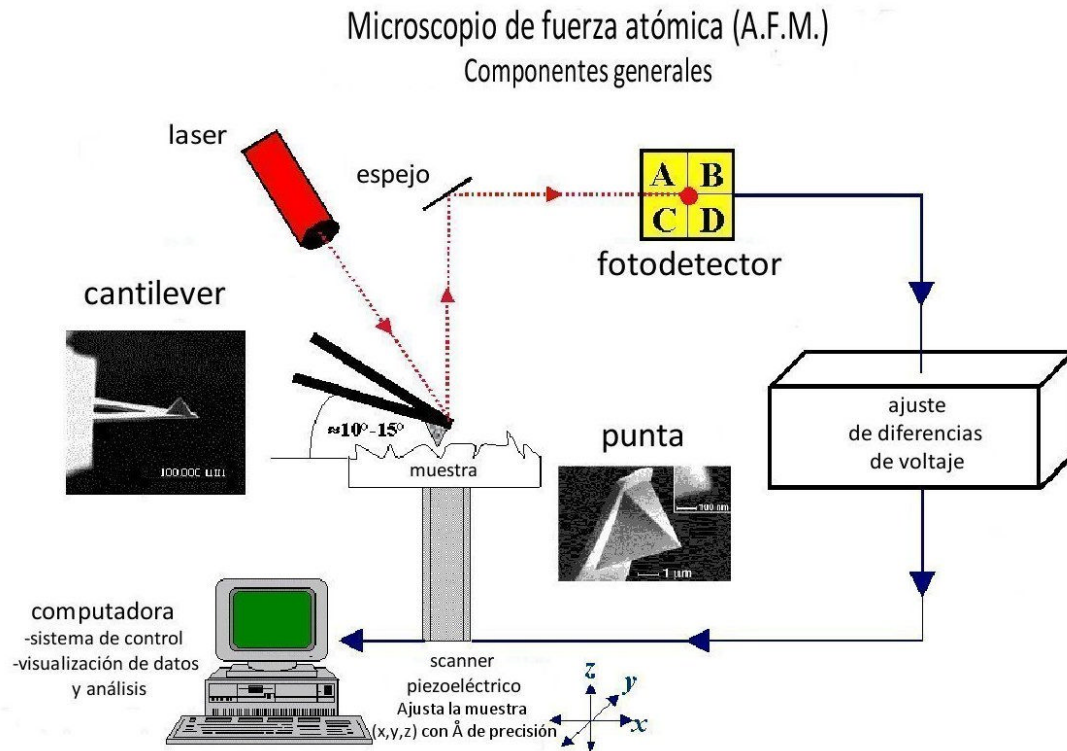


Figura B.1 Componentes generales del A.F.M.

### B.1.2 AFM de contacto

En este modo de aplicación, la punta se mantiene muy cerca de la muestra. La punta se encuentra al final del cantiléver, conforme la superficie es barrida, la fuerza de contacto origina la flexión del cantiléver de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra.

Para obtener una imagen grafica de la superficie, se detecta la posición del cantiléver, mediante el empleo de técnicas ópticas. Una radiación laser incide sobre el dorso especular del cantiléver y de ahí se refleja sobre un fotodetector sensible a la posición.

# Apéndice C

## Análisis de región con A.F.M.

En el modo de análisis de región, se trabaja con áreas o regiones seleccionadas de una imagen que proviene de un barrido hecho a la muestra.

La pantalla de análisis de región está dividida en cuatro menús: En la parte superior izquierda se encuentra la imagen de barrido, conteniendo la imagen que se quiere analizar. Debajo de la muestra activa está un panel el cual contiene una máscara, la cual representa la región seleccionada en el barrido que se desea analizar. En la parte inferior derecha encontramos una tabla que muestra las mediciones de las regiones selectas que se analizaran. Arriba de la tabla esta un grafico que expone el histograma de altura para las regiones seleccionadas (ver figura C.1).

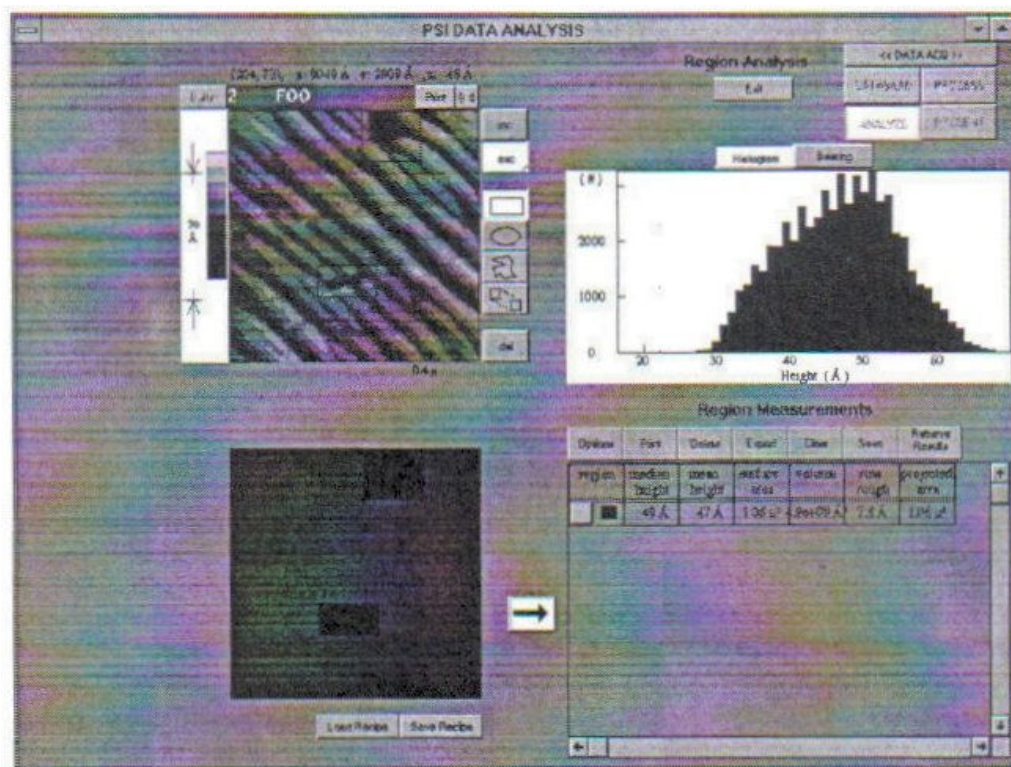


Figura C.1. Imagen del software para el análisis de región.

En general se sigue estos pasos para analizar regiones:

- 1) Introduzca la imagen de barrido que se desea analizar.
- 2) Seleccionar una área de la imagen de barrido, a esta imagen selecta se le llama máscara, la cual es mostrada bajo la imagen de barrido.
- 3) Se selecciona los parámetros que se quieren medir.
- 4) Se ejecutan las mediciones, las cuales aparecerán en una tabla.
- 5) Guardar e imprimir información.

Los parámetros reportados son los siguientes:

**Rp-v:** La medición Rp-v proporciona la distancia máxima pico a valle dentro de las áreas selectas. Rp-v esta dado por la siguiente expresión:

$$Rp - v = z_{\max} - z_{\min}$$

**Median height:** Esta dada por la altura promedio dentro de las áreas seleccionadas en la máscara, viene dada por la siguiente expresión:

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n$$

Donde N es el número de datos dentro de las áreas seleccionadas en la máscara.

**Rms rough:** La rugosidad RMS (raíz cuadrada media de rugosidad) viene dada por la desviación estándar de los datos, determina mediante la definición estándar:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}}$$

Donde  $\bar{z}$  es la altura promedio.

## Referencias

- [1] A. Mesa-Escamilla “Litografía de rayado con el A.F.M.” Tesis de licenciatura, 2007.
- [2] O. Tapia-Vilchiz “Preparación de una tinta catalítica para la síntesis de nanotubos de carbono” Tesis de licenciatura 2008.
- [3] D. L. Heiserman, “Exploring Chemical Elements and their Compounds”. McGraw-Hill. 1992.
- [4] J. Ortiz-López “Tendencias actuales de la física en México, El redescubrimiento del carbono”, Dirección de publicaciones del IPN 2008. ISBN 978-970-36-0440-1
- [5] G. Rueda-Morales y J. Ortiz-López, “Evolution of molecular ordering and phase transitions in  $C_{60}/C_{70}$  solid solutions”, *Physical status solid (B)* 241, 261 (2004).
- [6] S. Ijima, “Helical micro tubes of graphitic carbon”, *Nature (London)* 354, 56 (1991).
- [7] Mauricio Terrones y Humberto Terrones, *Scientific American*, 76, 2004.
- [8] G. Ortega-Cervantez, G. Rueda-Morales y J. Ortiz-López, “Catalytic CVD production of carbon nanotubes using etanol” *Microelectronocs Journal* 36, 495 (2005).
- [9] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus; *Physical Properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, 2003.
- [10] G. Ortega-Cervantez “Preparación y estudio de arreglos auto ensamblados de nanotubos de carbono obtenidos por CVD a partir de alcohol” Tesis doctoral ESFM-IPN (2007).
- [11] M Terrones “Carbon nanotubes: síntesis and properties, electronic devices and other emerging applications” *Internatinal Materials Reviews*, 19, 325 (2004).
- [12] Pedro A. Serna, Antonio Correia “Nanotecnología: el motor de la próxima revolución tecnológica” *Apuntes de ciencia y tecnología*, No 9 diciembre del 2003.
- [13] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* 388 (1997) 756.
- [14] A. Thess, R. Lee, T. 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. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.



[15] M. Endo, K. Takeuchi, K. Igarashi, M. Kobori, H. W. Shiraishi, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 1841.

[16] Multidisciplinary project: wondrous world of carbon nanotubes “a review of current carbon nanotube technologies”, Eindhoven university of Technology, February 2003.

[17] M. Terrones, *International materials Reviews*, 49(6) (2004) 325-377.

[18] D. Lysenkov, H. Abbas, G. Müller, *J. Vca. Sci Technol. B24* (2), 1067-1071(2006).

[19] D. Lysenkov, H. Abbas, G. Müller, J. Engstler, K. P. Budna and J. J. Schneider, *J. Vca. Sci. Technol. B* 23 (2), 809-813 (2005).

[20] S. Murayama, R. Kojima, Y. Miguchi, S. Chianshi, M. Kohno, *Chemical Physics Letters* 360, 229-234 (2002).

[21] G. Ortega-Cervantes, G. Rueda-Morales, J. Ortiz-López “CVD growth of carbon nanotubes on catalyst patterns generated with AFM lithography” *J. Mater Sci: Mater Electron*, February 2007.