

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

"Preparación de una tinta catalítica para la síntesis de Nanotubos de Carbono"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

LICENCIADO EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS

PRESENTA

OLGA TAPIA VILCHIS

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Gabriela Rueda Morales

México, D.F. Octubre del 2008

ÍNDICE GENERAL

	Pagina
Resumen	1
CAPÍTULO 1. Antecedentes e introducción	
1.1 El Carbono y sus formas alotrópicas	2
1.1.1 El grafito y el diamante	2
1.1.2 Fullerenos	3
1.1.3 Nanotubos	4
1.1.3.1 Métodos de producción de nanotubos de carbono	8
1.2 Técnicas de Nanolitografía	11
1.3 Scanning Probe Microscopy (SPM)	16
1.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	17
1.4 Objetivos y breve descripción del trabajo	20
CAPITULO 2. Desarrollo Experimental	
2.1 Tintas propuestas y materiales empleados	21
2.1.1 Sustratos empleados	21
2.1.2 Preparación de tintas	21
2.1.2.1 Primera y segunda tinta	21
2.1.2.2Tercera tinta	22
2.2 Entintado	22
2.2.1 Entintado con estilógrafo	22
2.2.2 Entintado con jeringa para insulina	23
2.2.3 Entintado con MFA	24
2.3 Síntesis de nanotubos por CVD de pared fría	25
2.4 Técnicas de caracterización	26
2.4.1 Microscopia Óptica	26
2.4.2 Microscopia de Fuerza Atómica	27
2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido	27
CAPÍTULO 3. Resultados	
3.1 Muestras A	31
3.1.1 Muestra A1	31
312 Muestra A2	32
3 2 Muestra B	33
3 3 Muestra C	35
34 Muestra D	38
35 Muestra F	41
CAPÍTULO A Conclusiones y perspectives	41
DTPL TOCDAETA	43 14
	74 14
	40 40
	4ð 50
	50

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Página

CAPITULO I. Table 1 a Descriptionadas del combana	2
Figure 1 e. Dignogición ecomótrico de los enhiteles de ²	2
Figura 1.a. Disposición geometrica de los orbitales sp	2
Figure 1.6 Disposición geometrica de los orbitales sp	
Figura 1 d Tinos de nanotubos de carbono de naned simple	т 5
Table 1 b. Clasificación de Nanotubos de Carbono	6
Figure 1 e. Ded hexagonal desenvallada de un nanotubos	7
Figura 1 f Arreala experimental para síntesis de panatubas por descarga de arca	, Q
Figura 1 a Esquema del arrealo experimental para síntesis por CVD	10
Figura 1 h Esquema del proceso DPN	11
Tabla 1 c. Tintas y sustratos comercializados por la compañía nanoink	12
Figura 1 i Obleas fotolitoaráficas	13
Figura 1 i Esquema de la configuración de los haces de jones y electrones	15
Figura 1 k Imagen del ETB Strata DB2935 de FET	16
Figura 1.1. Esquema generalizado de microscopia SPM	17
Figura 1.m. Esquema que muestra el dispositivo del cantilever	18
Figura 1.n. La fuerza vs distancia de separación	19
CAPÍTULO 2	
Figura 2.a Entintado con estilógrafo	23
Figura 2.b. Entintado con jeringa para insulina	23
Figura 2.c. Imagen de cantilever "soporte en V"	24
Figura 2.d. Esquema que representa el proceso de entintado con MFA	25
Tabla 2.a. Muestras presentadas	25
Figura 2.e. Dibujo esquemático del sistema CVD de pared fría	26
Figura 2.e. Microscopio compuesto	27
Figura 2.f. Fotografía de un MEB	27
Figura 2.g. Distribución de electrones primarios al penetrar la muestra	28
Tabla 2.b. Información que se puede obtener a partir del tipo de electrones detectado	28
Figura 2.h. Diagrama del MEB	29
CAPÍTULO 3.	
Tabla 3.a. Panorama general de muestras	30
Figura 3.a. Micrografía de MEB de manojos de Nanotubos de carbono alineados vertical	mente o
la superficie del sustrato	31
Figura 3.b. Micrografía de microscopía óptica de muestra A1	32
Figura 3.c. Micrografía de MFA plana de barrido MFA de la muestra A2	32
Figura 3.d. Micrografía de MFA en tres dimensiones correspondiente a la misma zor	na de la
figura anterior	33
Figura 3.e. Micrografía MFA de 70 μ m sobre sustrato de cobre previo al entintado	33
Figura 3.f. Micrografía MFA en tres dimensiones sobre la misma región de la fig anterior	34
Figura 3.g. Micrografía MFA de 30 μ m de la muestra B	34
Figura 3.h. Micrografía MFA en tres dimensiones correspondiente a la figura anterior	35
Figura 3.i Micrografía de MFA de 1.6 μ m sobre alumina porosa previo al entintado	36

Figura 3.j. Micrografía de MFA de 16 μ m realizado fuera de la zona del patrón de entintado muestra C	de la 36
Figura 3.K. Micrografia de MFA en tres dimensiones correspondiente a la misma zona o	de la
figura anterior	37
Figura 3.m. Micrografía de MFA de 4 μ m correspondiente a la muestra D en la cual se evid	encia
la presencia de posibles manojos de nanotubos de carbono	38
Figura 3.n. Micrografía de MEB correspondiente a una región fuera del levantamiento de pe	lícula
de la tinta 3 correspondiente a la muestra D	39
Figura 3.ñ. Micrografía de MEB de la muestra D	40
Figura 3.o. Imagen de MEB sobre el patón de la muestra E	41
Tabla 3.b Panorama general de resultados	42
Figura B.1. Espectro Raman de la muestra D	51

RESUMEN

Se proponen materiales a utilizarse como tinta generadora de nanotubos de carbono por el método de crecimiento CVD para trazar pistas usando la técnica de DPN con ayuda del MFA. Se prepararon tres tintas conteniendo como base acetatos de cobalto y molibdeno (esta combinación ya ha sido probada como precursora de nanotubos de carbono [18]), las tintas 1 y 2 disueltas en etanol en gel y la tinta 3 en una mezcla de etanol y glicerol. Se determinaron las siguientes condiciones que debe cumplir la tinta: que se adhiera al sustrato, que se mantenga un patrón de catalizadores (cuando el solvente se evapora guedan principalmente los catalizadores) y que sobre el patrón se sinteticen Nanotubos de carbono posterior al CVD. Para facilitar la prueba de las primeras dos condiciones se hicieron patrones con diferentes técnicas de entintado en diferentes sustratos. Posteriormente los entintados se sometieron a CVD para sintetizar sobre ellos los nanotubos de carbono. Las muestras se caracterizaron por Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica. Las tintas 1 y 2 solo cumplieron con las primeras dos condiciones, esto se debe a que se elaboraron con un gel comercial, del cual algún componente inhibió la síntesis de nanotubos de carbono. Debido a la experiencia obtenida con la tinta 1 y 2, se decidió probar primero que se cumplía con sintetizar Nanotubos de carbono, así que se deposito la tinta 3 por inmersión a un substrato de alumina porosa y después de un tratamiento térmico, se sometió a CVD para la síntesis de Nanotubos. Se obtuvieron tapetes de manojos de nanotubos perpendiculares al sustrato (como se esperaba {18]). Seis meses después para probar que la tinta 3 cumple las condiciones se entintó con la técnica DPN con el MFA (el implemento de esta técnica es parte de este trabajo) y se aplicó el método de síntesis por CVD. Las dos primeras condiciones se cumplieron, pero no hubo evidencia de manojos de nanotubos de carbono, esto puede deberse a que la tinta se degrado por el paso del tiempo, pero aún así podemos decir que la tinta 3 satisface las condiciones propuestas, ya que por una parte el entintado prueba las 2 primeras condiciones y el deposito por inmersión la última condición.

<u>CAPÍTULO 1</u>

ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN

1.1 El Carbono y sus formas alotrópicas

El carbono es un elemento químico de número atómico seis y símbolo C. Es sólido a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza cuatro formas alotrópicas del carbono: grafito diamante, fullerenos y nanotubos. Es el pilar básico de la química orgánica; se conocen cerca de diez millones de compuestos de carbono, y forma parte de todos los seres vivos conocidos. En la tabla 1.a se muestran algunas propiedades del carbono.

Tabla 1.a. Propiedades del carbono
Z (Número atómico) = número de protones o electrones): 6
Masa atómica:12,01115 uma
Electronegatividad: 2.55 (Pauling)
Configuración electrónica: 1s²2s²2p²

1.1.1 El grafito y el diamante

En las formas alotrópicas el carbono incluye, sorprendentemente, una de las substancias más blandas, conductoras de color negro (el grafito) y la más dura, aislante eléctrica, transparente (el diamante) y, desde el punto de vista económico, uno de los materiales más baratos (carbón) y uno de los más caros (diamante). Más aún, presenta una gran afinidad para enlazarse químicamente con otros átomos pequeños, incluyendo otros átomos de carbono con los que puede formar largas cadenas, y su pequeño radio atómico le permite formar enlaces múltiples. Así, con el oxígeno forma el dióxido de carbono, vital para el crecimiento de las plantas; con el hidrógeno forma numerosos compuestos denominados genéricamente hidrocarburos, esenciales para la industria y el transporte en la forma de combustibles fósiles; y combinado con oxígeno e hidrógeno forma gran variedad de compuestos como, por ejemplo, los ácidos grasos, esenciales para la vida, y los ésteres que dan sabor a las frutas [1].

En el grafito, cada átomo de carbono esta ligado a tres átomos de carbono que se encuentran en un mismo plano. Para conseguir una configuración que da lugar a esta simetría, la estructura electrónica del carbono se debe modificar para dar lugar a tres electrones de valencia en vez de dos, cada uno ocupando nuevos orbitales con la simetría trigonal requerida. Este cambio ocurre como resultado de la proximidad con los otros átomos, lo cual induce la formación de orbitales híbridos en donde la configuración de la capa L del estado base se modifica al promoverse uno de los electrones 2s hacia los orbitales 2p. Estos nuevos orbitales se denominan híbridos sp² porque están formados de un orbital s combinado con dos orbitales p para formar tres orbitales sp², quedando un electrón p no-hibridizado libre sin ligarse [3]. Los tres orbitales sp² son coplanares y están orientados 120° entre si figura 1.a).



Figura 1.a. Disposición geométrica de los orbitales sp²

A muy altas presiones, el carbono adopta la forma del diamante, en el cual cada átomo está unido a otros cuatro átomos de carbono, encontrándose los 4 electrones en orbitales sp³ (ver figura 1.b), como en los hidrocarburos. El diamante presenta la misma estructura cúbica que el silicio y el germanio y, gracias a la resistencia del enlace químico carbono-carbono, es, junto con el nitruro de boro, la sustancia más dura conocida. La transición a grafito a temperatura ambiente es tan lenta que es indetectable.



Figura 1.b Disposición geométrica de los orbitales sp³

1.1.2 Fullerenos

Los Fullerenos son aquellas moléculas de carbono que tienen estructura de armazón hueco tridimensional constituido por 12 pentágonos y 20 hexágonos. De estos fullerenos el más conocido es el C_{60} el cual tiene una extraordinaria estabilidad y debida a sus 60 átomos de carbono, que le dan una forma casi esférica, muy parecida a la de un balón de fútbol soccer, en cuyos vértices se sitúa cada átomo, ver figura 1.c. El siguiente en importancia es el C_{70} , que tiene 12 pentágonos y 25 hexágonos unidos, que le hacen tomar una forma alargada parecida a la de un balón de rugby.



Figura 1.c. Imagen del C_{60} .

El C_{60} y el C_{70} fueron descubiertos en 1985 por los investigadores Harold W. Kroto, de la universidad de Sussex, Inglaterra, Richard E Smalley y Robert F. Curl, de la universidad de Rice, en Houston, en E. U., mientras realizaban trabajos en astrofísica buscando moléculas de carbono desconocidas [2]. Esta nueva familia de moléculas constituye la tercera forma pura del carbón en estado sólido, después del diamante y el grafito.

Los fullerenos se obtienen principalmente de manera sintética a partir de alguna forma común de carbono (usualmente grafito) bajo condiciones extremas de temperatura requeridas para formar un vapor de átomos de carbono que después se condesan (con ayuda de un gas inerte He o Ar) [3]

1.1.3 Nanotubos

Los nanotubos de carbono son estructuras del elemento carbono que se componen de láminas de grafeno enrolladas sobre sí mismas como se puede ver la figura 1.d. Están compuestos de dos regiones, la primera región es la superficie cilíndrica del nanotubo que es una capa de grafeno de cierto tamaño que se envuelve sobre si misma en una determinada dirección para formar un cilindro. La segunda región es el casquillo o tapa del nanotubo en la que se substituyen algunos anillos hexagonales por pentagonales para producir la curvatura necesaria para que la estructura se cierre. La estructura de las tapas es similar o derivada de un fullereno, tal como el C_{60} (ver figura 1.e (a)), aunque puede ocurrir que los nanotubos no se presenten con tapas. La simetría de los nanotubos se puede clasificar en tres tipos según sea el arreglo atómico (orientación) de la hoja de grafeno respecto al eje del tubo [4]. Estos son: nanotubos tipo "sillón" (armchair), tipo "zigzag" y tipo "guiral". Las designaciones de los primeros dos tipos describen la geometría que tiene las terminaciones de la sección transversal del nanotubo, como se muestra en la figura 1.d. El arreglo atómico de la hoja de grafeno se describe convencionalmente a través de una pareja de números enteros (n,m), donde 0<m<n, que define el vector guiral de cada nanotubo. Los nanotubos tipo sillón están descritos por parejas de enteros iguales, es decir, por vectores de la forma (n,n). Para los tipo zigzag en cambio, el entero m es fijo e igual a cero, es decir, se describen por vectores (n,0) y los quiral son cualquier otra combinación (n,m) que no cae dentro de las anteriores. Todos los nanotubos tipos sillón son buenos conductores de la electricidad y se dice que son de tipo metálico. Los zigzag son metálicos solo si el número n del vector (n,0) es múltiplo de tres, de otra manera, son semiconductores. Los nanotubos guirales son metálicos si la diferencia n-m del vector (n,m) es múltiplo de tres, en otro caso son semiconductores. Del universo de los posibles nanotubos, un tercio de ellos es metálico y los otros dos tercios son semiconductores [4].



Figura 1.d. Tipos de nanotubos de carbono de pared simple (a) zigzag, (b) sillón y (c) quiral

Descripción de nanotubos de Carbono de Pared Simple (SWNT)

En la cartografía de un plano de grafito en un cilindro, las condiciones de frontera para la unión perfecta de las ligaduras pueden ser satisfechas solamente si uno de los vectores de la red de Bravais (definido en términos de los dos vectores primitivos de la red y un par de índices enteros (n, m)) de la capa de grafito describe completamente la circunferencia del cilindro. Los nanotubos cuyos índices de traslación de la red son de la forma (n, 0) o (n, n) tendrán dos operaciones de simetría helicoidal mientras que todos los otros conjuntos de nanotubos tendrán las tres operaciones helicoidales equivalentes. Los nanotubos tipo (n, 0) son llamados nanotubos de zigzaq, mientras que los de tipo (n, n) son llamados nanotubos armchair (butaca), todos los demás serán helicoidales o guirales. La figura 1.d, muestra la terminación de cada uno de los tres nanotubos. Los extremos consisten de un hemisferio de un fullereno. Cada tapa contiene 6 anillos pentagonales y un número apropiado y colocación de anillos hexagonales seleccionados para el perfecto acoplamiento de la sección cilíndrica. La simetría de un nanotubo de carbono se clasifica en aquiral o guiral. Para un nanotubo de carbono aquiral su imagen espejo tiene una estructura idéntica a la original. Hay solo dos casos de los nanotubos aquirales: armchair y zigzag. El nombre de zigzag y armchair se originan de la forma de los anillos de la sección transversal como se muestra en el borde de los nanotubos en la figura 1.d (a) y (b), respectivamente. Así se tiene una variedad de geometrías en nanotubos de carbono las cuales pueden cambiar el diámetro, quiralidad y la estructura de las tapas. En la tabla 1.b se muestra la clasificación de los nanotubos de carbono.

	son enteros y n≠m.			
	Tipo	$\theta^{a)}$	C h ^{b)}	Forma de sección transversal
I	armchair	30 ⁰	(n, n)	
	zigzag	0 ⁰	(n, 0)	~~~~
Ī	quiral	0°< θ < 30°	(n, m)	Mezcla de las dos anteriores

Tabla 1.b. Clasificación de Nanotubos de Carbono. a) Ángulo quiral θ,b) Vector quiral, donde n, m son enteros y n≠m.

La celda unitaria de un nanotubo de carbono de pared simple la definen los vectores quiral y de traslación que a continuación se describen.

Vector quiral: $\overrightarrow{C_h}$

La estructura de un nanotubo de carbono de una sola pared se especifica por el vector (OA de la figura 1.e) el cual corresponde a una sección perpendicular al eje del tubo (también llamado el ecuador del nanotubo). El enrollamiento de la red hexagonal del nanotubo se muestra en la figura 1.e, en la cual \overrightarrow{OB} es la dirección del eje del nanotubo, y la dirección \overrightarrow{OA} corresponde al ecuador. Al considerar los sitios equivalentes cristalográficamente O, A, B y B, el enrollamiento de la malla hexagonal resulta en la coincidencia de los puntos O y A (y de los puntos B y B). Los vectores \overrightarrow{OA} y \overrightarrow{OB} definen el vector quiral $\overrightarrow{C_h}$ y el vector traslación \overrightarrow{T} de un nanotubo de carbono, respectivamente. El vector quiral $\overrightarrow{C_h}$ puede ser expresado por los vectores unitarios en el espacio real $\overrightarrow{a_1} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right)$ y $\overrightarrow{a_2} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right)$ de la red hexagonal, donde la constante de la malla $a = |\overrightarrow{a_1}| = |\overrightarrow{a_2}| = 1.44\sqrt{3} = 2.49$ Å donde 1.44 Å es la distancia C-C. Así el

vector quiral es,

$$\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2} \equiv (n, m), \text{ donde } n, m \text{ son enteros (} 0 \le |m| \le n).$$
(1)

El diámetro del nanotubo de carbono, d_t , está dado por L/ π , en donde L es la longitud de la circunferencia del nanotubo de carbono.

$$L = \left| \overrightarrow{C_h} \right| = \sqrt{\overrightarrow{C_h}} \bullet \overrightarrow{C_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}.$$
(2)

Nótese que los vectores $\vec{a_1} y = \vec{a_2}$ no son ortogonales y que el producto interno entre $\vec{a_1} y = \vec{a_2}$ produce

$$\vec{a}_1 \bullet \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \bullet \vec{a}_2 = a^2, \quad \vec{a}_1 \bullet \vec{a}_2 = \frac{a^2}{2},$$
 (3)

Un ejemplo del diámetro en un nanotubo armchair (5, 5), cuya tapa es un hemisferio de fulereno C_{60} , sería de d_t = 0.68 nm.

El ángulo quiral θ , está definido como el ángulo entre los vectores $\overrightarrow{C_h}$ y $\overrightarrow{a_1}$, con valores de θ en el rango de $0^0 \le |\theta| \le 30^0$, a causa de la simetría hexagonal de la red. El ángulo quiral θ denota el ángulo de inclinación de los hexágonos con respecto a la dirección del eje del nanotubo, y el ángulo θ especifica la simetría helicoidal. El ángulo θ está definido tomando el producto interno de $\overrightarrow{C_h}$ y $\overrightarrow{a_1}$, produciendo una expresión para el cos θ :

$$\cos\theta = \frac{\overrightarrow{C_h} \bullet \overrightarrow{a_1}}{\left|\overrightarrow{C_h}\right| \left|\overrightarrow{a_1}\right|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$
(4)

Así relacionando θ a los enteros (n, m) definidos en la ecuación (1). En particular los nanotubos, zigzag y armchair corresponden a θ = 0° y θ = 30°, respectivamente.



Figura 1.e. Red hexagonal desenvollada de un nanotubo. El nanotubo se forma cuando O y A, y B y B'. OA y OB definen el vector quiral C_h y el vector de translación T del nanotubo respectivamente. La figura corresponde a $C_h = (4, 2)$, $d = d_R = 2$, T = (4, -5), N = 28.

Vector de traslación: T

El vector de traslación \vec{T} , se define como el vector unitario de un nanotubo de carbono en 1D. El vector \vec{T} es paralelo al eje del tubo y es normal al vector quiral $\vec{C_h}$ en la red desenrollada. El vector de la red \vec{T} mostrado como \vec{OB} en la figura 1.e puede ser expresado en términos de los vectores base $\vec{a_1}$ y $\vec{a_2}$ como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a_1} + t_2 \vec{a_2} \equiv (t_1, t_2),$$
(donde t_1, t_2 son enteros).
(5)

Los nanotubos de carbono tienen importantes características mecánicas, poseen un módulo de Young en su dirección axial que junto con su gran longitud hacen que el nanotubo en su totalidad sea muy flexible. El diámetro de los nanotubos es de unos cuantos nanometros, de manera que aquellos que son formados por una sola lámina pueden considerarse estructuras casi unidimensionales pues la razón de su longitud con su diámetro es cercana a 1000. Estas clases de nanotubos son denominados nanotubos de pared simple y su diámetro típico es de 1.2 nm, sin embargo esta cifra es muy variable.

Por su parte los nanotubos que son formados por varias capas de grafeno son llamados nanotubos de pared múltiple y se pueden considerar como una colección de nanotubos de pared única con diversos diámetros compartiendo un mismo eje. La longitud y el diámetro de este tipo de nanotubos es muy diferente a los de pared única y en consecuencia sus características también son diferentes.

Las primeras aplicaciones industriales que se han dado a los nanotubos son las siguientes:

- Automóviles: Mangueras antiestáticas de combustible y partes plásticas conductoras para pintado spray electrostático
- Aeroespacio: partes de aviones

1.1.3.1 Métodos de producción de nanotubos de carbono

En general los nanotubos de carbono se producen por las siguientes técnicas: a) Descarga de arco eléctrico, b) Ablación láser y c) Deposición de vapor químico (CVD).

a) Descarga de arco eléctrico

Este método es quizá el más común y fácil de producir nanotubos de carbono, los cuales se crecen por un arco-vaporización producida entre dos electrodos de grafito, con o sin catalizadores, y confinados en un recinto que es posible llenar con gases, usualmente helio, argón o incluso hidrógeno a presiones de entre 50 y 700 mbar. La corriente directa es de 50 a 100 A a través de aproximadamente 20 V para generar una descarga de plasma de alta temperatura entre los electrodos para vaporizar uno de ellos, de manera que los nanotubos se sintetizan de este vapor [5]. El producto obtenido son nanotubos mezclados con partículas de catalizador y carbono por lo que es necesario separarlos por otros métodos. Además los nanotubos dependen de la uniformidad del arco o de plasma así como de la mezcla de los gases que se usen en el crecimiento.

La figura 1.f muestra esquemáticamente un sistema para la síntesis de nanotubos de carbono por descarga de arco.



Figura 1.f. Arreglo experimental para síntesis de nanotubos por descarga de arco.

<u>b) Ablación láser</u>

En esta técnica de crecimiento se usa un láser de alta potencia para vaporizar un blanco de carbono (grafito, con o sin catalizadores) confinado en un horno en una atmósfera de gas inerte de helio o argón, con una presión aproximadamente de 500 torr haciendo que el vapor de plasma muy caliente se expanda rápidamente y que al enfriar se formen los nanotubos de carbono por la condensación de moléculas y átomos de carbono [6].

Es posible usar un láser continuo o un láser de pulsos para vaporizar el blanco en el horno a 1200°C. La principal diferencia entre usar un láser continuo y uno de pulso es que en el primero se requiere de mayor potencia. Los catalizadores empleados solo producen nanotubos de pared simple y se ha reportado incluso que se pueden encontrar en manojos de entre 10 y 20 nm de diámetro [4]. Sin embargo el diámetro de los nanotubos puede cambiar si se modifican parámetros como la temperatura de crecimiento o la composición de catalizadores.

En general esta técnica nos provee de nanotubos mucha más limpios (por arriba del 90% de pureza) [6].

c) Deposición por vapor químico (CVD)

En este método se coloca una fuente de carbono en fase de gas y una fuente energética, tal como un plasma, un filamento resistivo caliente, o simplemente el calentamiento por radiación de un horno, los cuales actuarán sobre una molécula gaseosa de carbono [6]. Las fuentes de carbono gaseosas comúnmente usadas incluyen metano, monóxido de carbono, acetileno y etanol. La fuente

de energía es para "romper" la molécula y generar carbono atómico reactivo que se difundirá sobre un substrato caliente cubierto con catalizador metálico (Ni, Fe o Co) en un horno que se calienta a 600°C y lentamente el gas libera átomos de carbono, que se recombinan en forma de nanotubos [6].

Esta técnica se caracteriza porque es capaz de producir nanotubos a gran escala que generalmente son largos y de pared simple (dependiendo de las partículas del catalizador).

La síntesis de nanotubos de carbono por CVD involucra una cuidadosa preparación del sustrato y catalizadores. El catalizador es generalmente preparado por chisporroteo (sputtering) de un metal de transición sobre un sustrato y entonces usando grabación química o el recocido térmico se induce la nucleación de partículas catalizadoras. Los resultados del recocido térmico forman nucleaciones en el sustrato, de las cuales los nanotubos crecerán. Amoníaco puede ser usado como el grabador. Las 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 han venido desarrollado, tales como CVD asistido por plasma, CVD químico térmico, CVD catalítico usando alcohol, crecimiento en fase de 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.

La figura 1.g muestra un esquema del arreglo experimental para el método CVD.



Figura 1.g. Esquema del arreglo experimental para síntesis por CVD.

La investigación sobre nanotubos de carbono es tan apasionante (por sus múltiples aplicaciones y posibilidades) como compleja (por la variedad de sus propiedades electrónicas, termales y estructurales).

1.2 Técnicas de Nanolitografía

La nanolitografía o litografía a la escala de nanómetros, se refiere a la fabricación de microestructuras con patrones litografiados en los que, al menos, una de sus dimensiones es menor de 100 nm. La nanolitografía se usa principalmente para la fabricación de circuitos integrados [15]. A continuación se describen brevemente algunas técnicas de litografía.

a) DPN

La técnica DPN (Dip Pen Nanolitogrphy) por sus siglas en ingles que se emplea para realizar litografía a escala muy pequeña desde el orden de nanometros de la siguiente manera: el material elegido como tinta es transferido de una punta de MFA cubierta en la superficie con algún material en analogía con el proceso familiar de escritura con un bolígrafo [10].

La técnica DPN la ideó y desarrolló en 1999 Seunghun Hong, profesor de física, y sus colaboradores de la Florida State University. DPN es una técnica de deposición directa. En comparación con una impresora normal de chorro de tinta, (que puede alcanzar un tamaño mínimo de impresión de unas 10 micras, o lo que es igual, el diámetro de un cabello humano), la resolución actual del DPN es de unos 14 nanómetros, es decir, mil veces más fina que un cabello humano: lo cual significa una verdadera revolución en la tecnología de impresión directa.

Un patrón de DPN es realizado por la difusión de tinta desde la punta del MFA hacia la muestra considerando que entre la punta y la superficie de la muestra existe una capa de agua condensada. La figura 1.h muestra esta técnica. Además el tamaño del patrón está relacionado con el tiempo de contacto entre la punta y la superficie: si 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 pueden influir en el tamaño son: velocidad con la que se realizan los patrones, la temperatura ambiente y la humedad.

El criterio que se debe tomar en cuenta para que un material sea utilizado como "tinta" es que este tenga una consistencia de fluido denso para que pueda ser liberado desde la punta del MFA y a su vez se adhiera a la superficie.



Figura 1.h. 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.

Existen compañías [17] que comercializan tintas y sustratos para DPN (ver tabla 1.c). La originalidad de este trabajo de tesis consiste en desarrollar nuestras propias tintas para litografía por AFM que generen nanotubos de carbono después de su correspondiente proceso de síntesis.

Tintas	Solvente	Substrato	Aplicación
Sol-Gels (M2On, M=Al, Si, Sn)	Etanol, agua	Silicio oxidado	Fabricación de mascaras, dispositivos nanoelectrónicos de Estado Sólido
Sol-Gel (nanoestructuras magnéticas , BaFe)	Etileno	Silicio oxidado	Grabados de alta densidad, propiedades novedosas
Nanopartículas (Q-Au)	Cloroformo	Electrodos de SiOx,	Dispositivos microelectrónicos
Nanopartículas (Fe3O4)	Agua	Si, SiOx, mica	Grabados de alta densidad, propiedades novedosas
Oro (sales de HAuCl₄)	Agua	Silicio	Dispositivos microelectrónicos
Platino (sales de H2PtCl6)	Agua	Silicio	Dispositivos microelectrónicos, dispositivos nanoelectrónicos,
DNA	DMF	Au	Nanoarreglos de DNA, biosensores
Proteína (IgG)	PBS	Au	Arreglos de proteínas
Proteína (IgG)	PBS	SiO ₂	Arreglos de proteínas
Proteínas (IgG)/MHA	Acetonitrilo	Oro en SiOx	Inmunoensambles, investigacíon farmacéutico
DNA/Polímero (PAH)	PAH en NaCl w/ agua	SiOx	Combinación molecular

 Tabla 1.c.
 Tintas y sustratos comercializados por la compañía nanoink.

Nanopartículas de oro/MHA	Acetonitrilo con MHA	Oro en SiOx	Aplicaciones en sensores ópticos
Partículas magnéticas /MHA	Acetonitrilo con MHA	Oro en SiOx	Dispositivos de almacenaje, electrónica molecular
Nanotubos de carbono/Mercaptoimidazole	Confidencial	Oro	Sensores dispositivos nanoelectrónicos
Estucturas de Au, Ag, Pd	Acetonitrilo con MHA	Au, Ag, Pd	Microdispositivos electrónicos
Polímeros conductores (THF)	THF	Electrodos de Oro	Pantallas, dispositivos microelectrónicos
Ácido Octadecilfosfonico	Ninguno	Mica	Método novedoso de DPN

b) Fotolitografía o 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 (ver figura 1.i). El silicio, en forma cristalina, se procesa en la industria en forma de obleas. Las obleas se emplean como substrato litográfico, no obstante existen otras opciones como el vidrio, zafiro, e incluso metales [15].



Figura 1.i Obleas fotolitografiadas.

Esta técnica ha sido predominante en el uso de patrones desde el comienzo de la era de los semiconductores, es capaz de producir patrones ligeramente por debajo de los 100 nm, usando longitudes de onda muy cortas (usualmente 193 nm de manera usual) para llegar cerca de los 32 nm [15].

Procesos de la fotolitografía

Un ciclo típico de procedimientos en litografía de silicio podría constar de los siguientes procesos:

- Preparación del sustrato. Se empieza depositando una capa de metal conductivo de varios nanómetros de grosor sobre el substrato.
- Aplicación de las resinas fotoresistentes. Se aplica sobre la capa metálica otra capa de resina fotoresistente. 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 substrato de silicio.
- Exposición a la luz. Se usa una placa (denominada *fotomáscara*) con áreas opacas y transparentes con el patrón a imprimir. La fotomáscara se coloca interponiéndose entre la placa preparada y la fuente luminosa, de este modo, se exponen a la luz, sólo unas partes de la fotorresina, mientras que otras quedan ocultas en la oscuridad.
- Desarrollo. En esta fase, la fotoresistencia está preparada para reaccionar de forma diferente a un ataque químico, dejando el patrón de la fotomáscara 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 fotorresistentes, dejando la oblea con las marcas originales de la fotomáscara [15].

Las salas limpias donde se realizan 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 fotorresinas. 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 fotomáscara a toda la superficie de la oblea al mismo tiempo. Una de las principales desventajas, de este procedimiento, son las necesarias dependencias de un substrato, 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. Cuando se elabora un circuito integrado complejo, la oblea pasa por el ciclo unas cincuenta veces. Para la elaboración de un transistor de capa delgada (TFT) el proceso de fotolitografía se ejecuta unas cuantas veces [15].

d) Litografía por haz de iones focalizado (Focused Ion Beam, FIB)

La litografía por haz de iones focalizado, FIB, utiliza un haz de iones de galio para realizar tanto grabados como depósitos localizados en la superficie de los materiales. El aparato permite visualizar y controlar *in situ* los procesos que se realizan gracias al doble haz o *dual beam*, que combina el haz de iones con un haz de electrones. Ambos son confocales y forman entre si un ángulo de 52° (ver figura 1.j) [15].



Figura 1.j. Esquema de la configuración de los haces de iones y electrones.

Es posible realizar, sin utilizar máscaras, el ataque iónico reactivo de muestras y el depósito de capas metálicas (Pt i W) y aislantes (SiO 2). La técnica permite realizar estructuras tridimensionales. Asimismo, es posible controlar estos procesos con una precisión de decenas de nanómetros (30nm). Uno de los aparatos qué realiza esta técnica es un Strata DB235 fabricado por FEI Company (ver figura 1.k) [15].



Figura 1.k. Imagen del FIB Strata DB235 de FEI.

La máxima resolución del equipo se garantiza mediante un equipo dinámico de compensación de campos electromagnéticos. Recientemente, se han incorporado como accesorios:

- Neutralizador de iones para evitar distorsiones creadas por cargas eléctricas

- Equipo compensador de campos electromagnéticos

e) Litografía por Nanoimpresión (Nanoimprint Lithography, NIL)

El proceso de Nanoimprint Lithography (NIL) se utiliza para replicar estructuras nanométricas en polímeros termoplásticos aplicando presión y temperatura controladas.

• La nanoimpresión permite utilizar el polímero estructurado como máscara de grabado

Esta técnica presenta las siguientes características:

- ✓ La resolución lateral (dimensión mínima de las estructuras estampables) es de 30 nm.
- ✓ Temperatura de trabajo: hasta 250°C
- ✓ Rango de presión de trabajo: de 5 a 70 bar. La presión se aplica de manera hidráulica, alcanzando una uniformidad en el proceso de 10 nm sobre la máxima superficie estampable.
- ✓ Tamaño de los substratos: entre 10 y 65 mm de diámetro [15].

1.3 SPM (Scanning Probe Microscopy)

La técnica SPM (Scanning Probe Microscopy) es una herramienta que amplia el reino de los microscopios ópticos y electrónicos, además de contar con un perfil de resolución en tres dimensiones sin precedente. El campo de aplicación de esta técnica resalta el estudio de:

- Semiconductores: sustratos, películas delgadas
- Polímeros y Fibras: porosidad y uniformidad
- Sistemas para almacenamiento de datos ópticos y magnéticos
- Ciencia de los materiales: minerales, metales, superficies pulidas, cristales moleculares

La familia de instrumentos de microscopia SPM se basan en una punta que barre la superficie de una muestra, registrando las interacciones que ocurren entre la punta y la muestra se usa en una amplia variedad de disciplinas, científicas, ya que es posible estudiar superficies proporcionando una imagen en tres dimensiones del orden menor a micras [9].

Los microscopios SPM contienen los siguientes componentes básicos ilustrados en la figura 1.1 y mencionados a continuación:

- 1. Punta.
- 2. Sistema de nanodesplazamiento (piezoeléctrico).
- 3. Muestra.
- 4. Dispositivo de acercamiento punta/muestra.
- 5. Sistema que controla la posición vertical de la punta
- 6. Sistema computarizado que convierte los datos en imágenes



Figura 1.I. Esquema generalizado de microscopia SPM.

Las dos principales formas de microscopías SPM son:

- Scanning Tunneling Microscopy (STM). Desarrollada por Binning y Roher en los laboratorios IBM (Suiza), descubrimiento por el que recibieron el Premio Nobel de Física en 1986
- Microscopio de Fuerza Atómica (MFA). (Binning y col., 1986). En esta se distinguen tres modos principales: i) Modo de contacto, ii) Modo de no-contacto y iii) modo de contacto intermitente.

1.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

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 100Å. La punta está localizada en el extremo de un soporte llamado cantilever (figura 1.m) con una longitud del orden de 100 a 200 μ m.



Figura 1.m. Esquema que muestra el dispositivo del cantilever.

Generación de Imágenes con MFA

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 cantilever sufre cierta inclinación producida por la fuerza entre los átomos de la punta y los de la muestra. La inclinación del cantilever es detectada mediante el láser que incide sobre su dorso y es reflejada en un dispositivo (fotodetector) para enviar una señal al piezoeléctrico generando un cambio en su posición vertical (subir o bajar) y con ello mantener la fuerza de interacción entre la punta y la muestra constante. Por último con la información obtenida del movimiento del piezoeléctrico se genera un mapa topográfico de la muestra. La principal fuerza que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals la cual se esquematiza en la figura 1.ñ. Este tipo de microscopia puede ser aplicada tanto a materiales aislantes, semiconductores o conductores [9].



Figura 1.n. La fuerza va a cero cuando la distancia entre los átomos de la punta y la superficie de la muestra alcanza un par de Å. Cuando a fuerza de Van der Waals llega a ser positiva los átomos están en contacto.

En la figura 1.n. apreciamos dos regiones: 1) Región de contacto, en éste el cantilever es colocado a unos Å de la superficie de la muestra y la fuerza es repulsiva. 2) Región de no contacto. La distancia entre el cantilever y la superficie de la muestra es del orden desde diez a cientos de Å y la fuerza interatómica entre estas es atractiva. Las técnicas de contacto intermitente, contacto y no contacto del MFA son explicadas a continuación.

MFA de contacto.

En este modo de aplicación de la técnica MFA la punta se mantiene muy cerca de la muestra. La punta se encuentra al final del cantilever. Conforme la superficie es barrida, la fuerza de contacto origina la flexión del cantilever de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra [12].

Para obtener una imagen gráfica de la superficie, se detecta la posición del cantilever, mediante el empleo de técnicas ópticas. Una radiación láser incide sobre el dorso especular del cantilever, y de ahí se refleje sobre un fotodetector sensible a la posición [12].

Se puede trabajar en modo de fuerza constante o modo de altura constante.

- Ventajas: amplia gama de muestras a analizar; se pueden realizar medidas de elasticidad [12].

-*Desventajas*: como la punta está en contacto con la superficie esto puede provocar la destrucción de la punta o modificación de la superficie; barridos más lentos [12].

MFA de no-contacto

En esta técnica se excita el cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, por lo que esta técnica se utiliza cuando no se quiere deteriorar la superficie a medir ya que la fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy baja [12].

-Ventajas: no existe modificación ni contaminación de la superficie de la muestra [12].

-Desventajas: resoluciones altas requieren que la punta se sitúe muy cerca de la superficie por lo que el barrido ha de ser muy lento para no perder el "contacto" con la superficie y con ello la oscilación de la punta se puede ver frenada por la existencia de capas de agua/contaminación, ocasionando que las gotas de agua se confundan con la topografía de la muestra [12].

MFA de contacto intermitente

Uno de los problemas que presenta la técnica MFA es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra. Para solventar este problema se utiliza una variante de la técnica MFA conocida popularmente como Tapping Mode. En esta aplicación, la punta está en intermitente contacto con la superficie a la vez que la barre [12].

-*Ventajas:* medida muy estable; resolución elevada; evita imágenes artificiales que ocurren en MFA [12].

-Desventajas: no puede trabajar en medio líquido; no se llega a resolución atómica; barridos más lentos [12].

1.4 Objetivos y breve descripción del trabajo

El objetivo de este trabajo es proponer materiales a utilizarse como tinta generadora de nanotubos de carbono por el método de crecimiento CVD para trazar pistas usando la técnica de DPN con ayuda del MFA tradicional (sin software de litografía).

Este trabajo esta formado por cuatro capítulos. En el capitulo 1 es una introducción a lo que son los nanotubos de carbono, algunos métodos de síntesis y técnicas de litografía conocidas. El capitulo 2 se presentan materiales y técnicas usadas para entintado además de características del CVD empleado para la síntesis de nanotubos, así como las técnicas de caracterización utilizada. En el capitulo 3 se muestran los resultados obtenidos y su análisis. Finalmente en el capitulo 4 se presentan conclusiones y perspectivas.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Tintas propuestas y materiales empleados

2.1.1 Sustratos empleados

A continuación se muestran los sustratos que fueron empleados

- ✓ Lamina de Cobre de 0.127 mm de grosor (ALDRICH CHEMICAL COMPANY. Inc Wilwauntil wis 532333, 25g =150×150mm 99% de pureza), el cual fue sometida a una limpieza con acido nítrico al 10% y un enjuague con alcohol. Posteriormente se sometió a un tratamiento térmico de 400°C durante 5 minutos.
- ✓ Alumina porosa (Anodisc 13, Whatman) con un tamaño promedio de poro de 200 nm aproximadamente. El sustrato de alumina no requiere de ningún tratamiento previo.
- ✓ Cuarzo plano (SPL Supplics division of structure probe, inc.)

2.1.2 Preparación de tintas

Se elaboraron tres diferentes tintas, las cuales en su preparación contaban con catalizadores de acetatos de Co y Mo ya que experimentalmente han mostrado alta selectividad de catálisis [13] además de que el Co es buen precursor en la síntesis de nanotubos de carbono [14] y la presencia de Mo ayuda a inhibir la formación de partículas grandes de Co.

2.1.2.1 Primera y segunda tinta

Los materiales que se emplearon para realizar la primera y segunda tintas fueron:

Catalizadores.	0.033 gramos de acetato de Co
	0.0174 gramos de acetato de Mo

Gel. Se emplea un gel comercial que esta elaborado con: etanol en estado gel (alcohol desnaturalizado sanitizante instantáneo) con la siguiente fórmula: cada 100 ml contiene alcohol etílico 70°G.L., 100 ml de benzonato de natonium, 0.7 mg de alcohol etílico desnaturalizado.

El primer material que se emplea como tinta 1 se elaboró mezclando 0.0165 gramos de acetato de Co y 0.0087 gramos de acetato de Mo con 3.5 mililitros de gel comercial sometiéndolos a ultrasonido por 30 minutos.

Posteriormente se realiza la tinta 2 mezclando 0.0165 gramos de acetato de Co y 0.0087 gramos de acetato de Mo con 50 mililitros de gel comercial sometiéndolos por 30 minutos a ultrasonido.

Esta última mezcla tiene una razón de concentración de 1.63:1 de Co y Mo respectivamente.

2.1.2.2 Tercera tinta elaborada

El material que se requiere para elaborar la tercera tinta es:

Catalizadores.	0.6 gramos de acetato de Co
	0.6 gramos de acetato de Mo

Solventes. 100 ml de etanol 100 ml de glicerol

Las soluciones se preparan mezclando durante seis horas con un agitador magnético hasta homogenizar las siguientes mezclas

0.3 gr de acetato de Co + 50ml de etanol = mezcla A
0.3 gr de acetato de Mo + 50ml de etanol = mezcla B
0.3 gr de acetato de Co + 50ml de glicerol = mezcla C
0.3 gr de acetato de Mo + 50ml de glicerol = mezcla D

Posteriormente se prepararan las siguientes soluciones:

40ml de mezcla A + 10ml de mezcla B = *mezcla 1* 40ml de mezcla C + 10ml de mezcla D = *mezcla 2*

Finalmente la tinta 3 se realiza al mezclar durante 15 minutos en ultrasonido 25 % de mezcla 1 con 75% de la mezcla 2, teniéndose una concentración de 0.48 % de Co y del 0.12% de Mo, es decir, una razón de 4 a 1 respectivamente.

2.2 Entintado

2.2.1 Entintado con estilógrafo

Se emplea un estilógrafo de tamaño de salida de tinta de 0.5 mm como portador de la tinta 1. Posteriormente se realiza una línea sobre un sustrato de cuarzo (ver figura 2.a) para finalizar con un tratamiento térmico de 5 minutos a 400°C previo a un crecimiento por CVD de pared fría. Teniéndose así:

Muestra A1 = entintado con tinta 1 sobre sustrato de cuarzo Muestra A2 = entintado con tinta 1 sobre sustrato de cuarzo + CVD Observemos que las muestras A1 y A2 es la misma pero A1 es previo a un CVD



Figura 2.a Entintado con estilógrafo.

2.2.2 Entintado con jeringa para insulina

Se usa una jeringa para insulina de 216 x 32mm y 3ml de capacidad como portadora de la tinta 2 donde los sustratos empleados son cobre y alumina porosa (ver figura 2.b). El proceso de entintado con la jeringa es el siguiente:

- 1. Se llena la jeringa con la tinta 2
- 2. Se realiza un patrón en forma de línea sobre el sustrato de cobre
- 3. La muestra de cobre se somete a un tratamiento térmico a temperatura de 400 °C durante 5 minutos para su secado previo a un crecimiento

Por lo que se tiene:

Muestra B = entintado con tinta 2 sobre sustrato de cobre Muestra C = entintado con tinta 2 sobre sustrato de alumina porosa + CVD



Figura 2.b. Entintado con jeringa para insulina

2.2.3 Entintado con microscopio de fuerza atómica

Se emplea la técnica de DPN adaptada al equipo MFA (autoprobe CP Park scientific instrument) con que se cuenta en la ESFM. El procedimiento es el siguiente:

Se deposita una gota de la tinta en un extremo del sustrato que se desea entintar (en este caso se empleó una gota de la tinta 3 y como sustrato alumina porosa). Posteriormente cerca de la gota se maneja el MFA en condiciones normales para realizar un barrido de topografía sobre una muestra, el cual consiste en:

- a) Hacer incidir el haz del láser del MFA en el cantilever para que dicho haz se refleje en un fotodetector.
- b) Obtener un voltaje entre -100 y 100V.
- c) Realizar un acercamiento automático.

Para cargar la punta con la tinta se levanta un poco el cantilever y se acerca manualmente hacia donde se encuentra la gota para "mojar ligeramente" el soporte en "V" (ver figura 2.c). Esto quiere decir que solo se moje la parte inferior del soporte, si no es así, no es posible manipular automáticamente el equipo ya que la señal del láser se dispersa si el cantilever se moja completamente.



Figura 2.c. Imagen de cantilever "soporte en V"

Ya cargada la punta se coloca en la zona donde se quiere entintar y se acerca la punta al sustrato con el procedimiento usual del MFA. La figura 2.d nos muestra de forma esquemática el proceso de entintado por este método.

Se pueden realizar barridos cuadrados de manera automática o líneas horizontales y verticales de manera manual. Se empleó alumina porosa como sustrato y se realizó un entintado en forma de línea sobre ésta.

Por último éste sustrato entintado se somete a un CVD, teniéndose lo siguiente:

Muestra E = entintado con tinta 3 sobre sustrato de alumina porosa + CVD



Figura 2.d. Esquema que representa el proceso de entintado con MFA.

La tabla 2.a nos muestra un panorama general de todos los métodos de entintado empleados, aunque podemos observar en dicha tabla que la muestra D se le aplicó la tinta por sumergimiento, esto con el objeto de probar la tinta 3, es decir, si era generadora de nanotubos de carbono previo a un entintado.

	Tinta	Aplicación de tinta		
Muestra	empleada:	por:	sustrato	CVD
A1	1	estilógrafo	Cuarzo	No
A2	1	estilógrafo	Cuarzo	Si
В	2	jeringa para insulina	Cobre	Si
С	2	jeringa para insulina	Alumina porosa	Si
		sumergimiento		
D	3	(durante 30 minutos)	Alumina porosa	Si
E	3	entintado por MFA	Alumina porosa	Si

Tabla 2.a. Muestras presente	adas
------------------------------	------

2.3 Síntesis de nanotubos por CVD de pared fría

Para obtener nanotubos se requiere:

- \checkmark $\,$ Una fuente de carbono en estado gaseoso.
- ✓ Una fuente de energía para romper las moléculas de la fuente de carbono para así obtener carbono atómico reactivo (para ello se requiere de una alta temperatura).

✓ Un sustrato con catalizadores que propician la formación de los nanotubos

En el proceso de entintado se aplican los catalizadores sobre el sustrato y posteriormente se somete a un tratamiento térmico.

El sistema de CVD por pared fría consta de una cámara acoplada a un sistema de vacío, donde se instala un bloque de grafito con una cavidad (donde se deposita el sustrato calcinado) de tal manera que se pueda calentar por el paso de una corriente eléctrica de 80 A de manera controlada (hasta 850°C). Por medio del entintado el sustrato está cargado de catalizadores y es necesario darle un tratamiento térmico de 400°C. durante 5 minutos.

Para la síntesis de nanotubos de carbono, la muestra se introduce al sistema, se evacua la cámara hasta llegar a 100 militorr aproximadamente. Por encima del sustrato se ubica la salida de un tubo delgado por el cual se inyecta primero una mezcla de argón con 3% de hidrógeno y se incrementa la temperatura a 750 °C.

Después se reemplazan estos gases por vapor de etanol el cual se mantiene por 20 minutos. Por último se interrumpe el paso de la corriente y el flujo de alcohol es reemplazado nuevamente por la mezcla de gases hasta que el sistema llega a temperatura ambiente de manera natural. La figura 2.e muestra un esquema de este método.



Figura 2.e. Dibujo esquemático del sistema CVD de pared fría.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Microscopia Óptica

Se empleó un microscopio marca ZEISS modelo 1021, al cual le fue instalado en el ocular una cámara web marca creative (USA), para obtener fotografías de las muestras que fueron sometidas a entintado con gel anteriormente. La figura 2.e muestra la imagen de un microscopio compuesto.



Figura 2.e. Microscopio compuesto [9].

2.4.2 Microscopia de Fuerza Atómica

La topografía de las muestras se analizó con un microscopio de de Fuerza Atómica AutoProbe CP de Park Scientific de la ESFM-IPN. Se utilizó la cabeza del MFA con puntas Microlevers y Ultralevers de 0.6 μ m

2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La topografía de las muestras se analizó con un microscopio FEI, modelo Sirion, con cañón de emisión de campo de FEG-SEM de la ESFM-IPN.



Figura 2.f. Fotografía de un MEB.

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), fue inventado en el año de 1981 por Ernst Ruska, BERD Binning y Heinrich Rohrer, permitiendo una aproximación profunda al mundo atómico, su resolución está entre 3 y 20nm dependiendo del microscopio [8].

Funcionamiento del MEB

El funcionamiento del MEB consiste en hacer incidir un haz muy concentrado de electrones (electrones primarios) desde una fuente hacia la muestra que se desea caracterizar. El haz penetra la muestra generando una distribución de electrones dependiendo de la profundidad de penetración como se muestra en la figura 2.g.



Figura 2.g. Distribución de electrones primarios al penetrar la muestra

En la tabla 2.b se muestra la información que se puede obtener a partir del tipo de electrones recolectados.

Tipo de electrones generados:	Información que aporta:
electrones secundarios	topografía,
	Dominios magnéticos
electrones retrodispersados	composición, topografía
	Estado cristalino
electrones transmitidos	composición, estado
	cristalino
electrones absorbidos	composición, topografía
electrones Auger	distribución elemental
	de superficie
Rayos X	distribución de elementos

Tabla 2.b.	Información que se puede obtener a partir
	del tipo de electrones detectado

Generación de imágenes con MEB

A partir de un cañón o fuente de electrones llamados primarios se dirige el haz de electrones por medio de lentes hacia la muestra. Una porción de los electrones primarios que han interaccionado con la muestra se conocen como electrones secundarios que al ser recolectados y contados por un detector forman imágenes correspondientes a la topografía que presenta la muestra. Cada punto leído corresponde a un píxel en un monitor, así que para generar toda la imagen se repite este proceso al realizar un barrido sobre toda la superficie de la muestra por medio de las lentes deflectoras las cuales dirigen el haz de electrones.

Este microscopio puede ampliar lo objetos 200.000 veces. La siguiente figura 2.h es un diagrama del MEB.



Figura 2.h. Diagrama del MEB.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

Para cumplir el objetivo planteado en este trabajo es necesario que la tinta catalítica para la síntesis de nanotubos satisfaga las siguientes condiciones:

- 1. Se pueda adherir al sustrato.
- 2. Se mantenga un patrón de catalizadores.
- 3. Que sobre el patrón se sinteticen nanotubos de carbono posterior al CVD.

La tabla 3.a presenta un panorama general de las muestras con que se trabajaron para encontrar la mejor tinta que satisficiera las condiciones antes mencionadas.

	Tinta	aplicación de tinta					
Muestra	empleada:	por:	sustrato	CVD			
A1	1	estilógrafo	cuarzo	no			
A2	1	estilógrafo	cuarzo	si			
В	2	Jeringa para insulina	cobre	si			
С	2	Jeringa para insulina	Alumina porosa	si			
	2	sumergimiento		ai			
D	3	(durante 30 minutos)	Alumina porosa	SI			
		entintado por MFA					
E	3	(DPN)	Alumina porosa	si			

Tabla 3.a. Panorama general de muestras.

Las dos primeras condiciones se verificaron por microscopia óptica en todas las muestras.

Resultados ya publicados han demostrado que por el método de CVD, usando como catalizadores acetatos de Co y Mo sobre sustratos de cuarzo [18] y alumina [14] se obtienen películas delgadas de unas cuantas micras formadas por una densa población de nanotubos de carbono agrupados en manojos alineados en dirección vertical al sustrato. Estas condiciones se verifican por MFA y MEB.

Las siguientes imágenes (figura 3.a) corresponden al trabajo realizado por Maruyama y colaboradores [18] en el que se manejan las siguientes condiciones de síntesis: Cuarzo como sustrato en el cual se depositan por inmersión acetatos de Co y Mo tratados térmicamente a 400°C. Posteriormente la síntesis se lleva a cabo en un CVD convencional a una temperatura de 800° durante una hora usando como fuente de carbono etanol y manteniendo un flujo de gas Ar/H2 (3% H2) durante el proceso de síntesis. El Análisis de estos resultados los lleva a cabo por MEB, TEM y Espectroscopia Raman. Con las imágenes de MEB se evidencian la presencia de los manojos de Nanotubos de carbono y el grosor de la película formada. Por TEM obtienen información de tubos individuales (previa preparación especial de la muestra) y por espectroscopia

Raman pueden dar detalles del tipo de nanotubos de carbono (pared múltipla o sencilla), estimaciones del diámetro de ellos y proporción de defectos contenidos.



Figura 3.a. Micrografía de MEB de manojos de Nanotubos de carbono alineados verticalmente a la superficie del sustrato.

Las condiciones de síntesis son muy similares a las que se usan en este trabajo de tesis, así que se espera que los resultados sean muy similares.

3.1 Muestras A

La muestra A se clasifica en A1 y A2, donde A1 corresponde antes de un CVD y A2 posterior al CVD. A esta muestra A se realizó un patrón de entintado en forma de línea con estilógrafo.

3.1.1 Muestra A1

La figura 3.b muestra una micrografía por MFA correspondiente a la muestra A1 que fue tomada posterior a un secado del entintado en condiciones ambientales. Para esta imagen se empleó un microscopio óptico compuesto (objetivo 40/0,65) con una cámara Web adaptada. Se observa el trazo de 0.5mm de grosor con bordes definidos y buena adherencia al sustrato así como se puede observar la presencia de catalizadores (puntos brillantes en la fotografía) por lo que satisface las dos primeras condiciones para ser una buena tinta.



Figura 3.b. Micrografía de microscopía óptica tomada con resolución de 640x480 píxeles sobre la muestra y con una escala de aumento de 30 veces de su tamaño original de 0.5 mm.

3.1.2 Muestra A2

Las siguientes imágenes se obtuvieron después del CVD correspondiente a la muestra A2 aunque se realizaron varios barridos desde 10 μ m hasta 0.5 μ m sobre el patrón para esta muestra no se encontraron indicios de tapetes de nanotubos de carbono. En la figura 3.c se muestra una micrografía de MFA de 10 μ m que fue uno de las que se obtuvo con menor ruido.



Figura 3.c. Micrografía de MFA plana de barrido MFA de la muestra A2.



Figura 3.d. Micrografía de MFA en tres dimensiones correspondiente a la misma zona de la figura anterior.

3.2 Muestra B

Con la segunda tinta se realizaron patrones sobre un sustrato de cobre que corresponde a la muestra B. Para observar la superficie del sustrato se realizaron barridos de MFA (figuras 3.e y 3.f).



Figura 3.e. Micrografía de MFA de 70 μ m sobre sustrato de cobre previo al entintado.



Figura 3.f. Micrografía de MFA en tres dimensiones sobre la misma región de la figura anterior.

Se puede observar en la imagen que la superficie del sustrato de cobre presenta una topografía irregular que puede ayudar a la adherencia de la tinta, pero puede ser un obstáculo para la observación de los tapetes de nanotubos ya que el orden del grosor de la película es similar al de los cambios topográficas. Las siguientes son imágenes de barridos hechos sobre los patrones realizados en la muestra B, figuras 3.e y 3.f.



Figura 3.g. Micrografía de MFA de 30 μ m de la muestra B.

Esta imagen fue tomada directamente sobre el patrón de entintado con CVD por lo que podemos observar las diferencias en la morfología del cobre con y sin entintado (ver figuras 3.f y 3.h), las cuales cambian con entintado, es decir, pierde rugosidad en su superficie. La superficie de la muestra no es uniforme y no tiene la morfología de una película formada por tapetes de nanotubos de carbono.



Figura 3.h. Micrografía de MFA en tres dimensiones correspondiente a la figura anterior.

De acuerdo a los resultados en esta sección la tinta 2 satisface las condiciones 1 y 2 para ser una buena tinta catalítica, ya que la tinta se adhiere sobre el sustrato y los catalizadores se mantuvieron sobre éste al observarse en el microscopio óptico (se omite la imagen correspondiente porque es semejante a la de la figura 3.b) sin embargo, no hay evidencia de la presencia de tapetes nanotubos de carbono después del CVD. Como se comentó anteriormente, la rugosidad que presenta el sustrato de cobre puede ser la razón de que no se formen tapetes de nanotubos, pueden haberse formado racimos de nanotubos aislados que no fueron detectados.

3.3 Muestra C

Para observar las características de la alumina porosa empleada como sustrato en la muestra C, se presentan imágenes de MFA (ver figura 3.i).



Figura 3.i Micrografía de MFA de 1.6 μ m sobre alumina porosa previo al entintado.

Observemos en esta imagen que el tamaño de poro es de aproximadamente 0.3 μ m el cual es mayor al valor reportado en la sección 2.1.1 (0.2 μ m).

Posteriormente se realizó un patrón de entintado en forma de línea y fue sometido a CVD. A continuación se muestran los barridos obtenidos por MFA, en donde las figuras 3.i y 3.j se realizaron fuera del patrón de entintado y la figura 3.l corresponde a un barrido sobre el patrón.





No hay registro de tapetes de nanotubos, pues no existían las condiciones para su crecimiento, es decir, por estar fuera de la zona de entintado por lo que carecía de catalizadores.



Figura 3.k. Micrografía de MFA en tres dimensiones correspondiente a la misma zona de la figura anterior. Topography, 04130004.HDF



Figura 3.1. Micrografía de MFA de 1μ m en tres dimensiones sobre el patrón de entintado de la muestra C.

En la figura 3.1 se puede observar una película uniforme que posiblemente pudiera estar compuesta por tapetes de nanotubos de carbono, para verificar esto se preparó la muestra C para observarla por MEB pero no hubo resultados favorables al no contar con la presencia de manojos de nanotubos de carbono al observarla de perfil. No se muestra la imagen porque no se guardo.

La tinta 2 sobre este tipo de sustrato se adhirió muy bien y el patrón del entintado se mantiene bien definido (similar al de la figura 3.b al ser analizado por microscopia óptica) pero no se observan tapetes de nanotubos de carbono después del CVD. Como se mencionó al inicio de esta sección la síntesis por CVD de nanotubos de carbono con estos catalizadores y sobre alumina porosa resulta ser exitosa, entonces en este caso suponemos que la tinta 2 fue la causante de que no se formaran tales tapetes de nanotubos (puede ser que algún componente del gel este inhibiendo la formación de los manojos de nanotubos.

3.4 Muestra D

Para esta muestra se decidió aplicar la tinta 3 por inmersión durante 30 minutos (no hay entintando) para probar en primera instancia que esta tinta es capaz de propiciar la síntesis de tapetes de nanotubos de carbono, antes de aplicar el entintado. Posteriormente el sustrato fue sometido a un tratamiento térmico 500°C durante 5 minutos y fue sometido a CVD por el método de pared fría. La razón de esta decisión es economizar tiempo y para probar si hay evidencia de tapetes de Nanotubos entonces se realizaría el entintado (Muestra E)

La muestra D fue analizada con barridos MFA (ver figura 3.m) y MEB (ver figuras 3.n, 3.ñ, 3.o y 3.p)



Figura 3.m. Micrografía de MFA de 4 μ m correspondiente a la muestra D en la cual se evidencia la presencia de posibles manojos de nanotubos de carbono.



Figura 3.n. Micrografía de MEB correspondiente a una región fuera del levantamiento de película de la tinta 3 correspondiente a la muestra D.

Las imágenes 3.m y la 3n son similares una con otra y corresponden a imágenes de una vista superior de un tapete formado de manojos de nanotubos de carbono. Para evidenciar la presencia de nanotubos de carbono se optó por hacer un raspado a esta muestra y así levantar la película para poder observarla de perfil y con ello evidenciar la presencia de manojos de nanotubos.



Figura 3.ñ. Micrografía de MEB de la muestra D. Raspado para exponer la presencia de nanotubos de carbono.

La figura 3.ñ a) se puede apreciar una región en la que el sustrato fue raspado a propósito con la punta de una pinza muy fina para levantar el tapete de manojos de Nanotubos, la 3.ñ b) nos muestra una panorámica lateral de un conjunto de manojos de nanotubos y la figura 3.ñ c) es un acercamiento de la 3.ñ b). Como se puede observar estas micrografías son similares a las de Maruyama (figura 3.a) donde el espesor de la película es de aproximadamente 1.5 micras y las de la muestra D es de aproximadamente 2 micras. Esta muestra fue analizada por espectroscopia Raman (ver apéndice B) donde se corroboro la presencia de nanotubos de carbono.

3.5 Muestra E

Finalmente ya con la prueba de que la tinta 3 puede ser usada para sintetizar Tapetes de nanotubos de carbono (muestra D) se hace un patrón en forma de línea sobre un sustrato de alumina porosa con entintado MFA, es decir, aplicando la técnica de litografía por DPN (sección 1.2.3.a) y observado en un microscopio óptico presentado una imagen similar a la de la figura 2.b. Posteriormente se sometió a CVD esta muestra (figura 3.g).



Figura 3.o. Imagen de MEB sobre el patón de la muestra E.

Claramente se observan crecimientos alargados como agujas y otro material no uniforme. En el ángulo superior izquierdo se observan orificios que se pueden atribuir a los poros de la alumina porosa. En esta figura no es evidente la presencia de nanotubos, (debiera ser similar a la de la fig. 3.n). Esto no tiene nada que ver con la técnica de entintado, una posible razón por la que no hay evidencia de un tapete de nanotubos es que el patrón se hace seis meses después de la preparación de la tinta por tanto en ese lapso de tiempo la tinta se degrada y ya no funciona como precursora de nanotubos de carbono.

De acuerdo a estos resultados la tinta 3 aplicada sobre el sustrato de alumina porosa cubrió las dos primeras condiciones para que fuera una buena "tinta catalítica", ya que quedo adherida muy bien al sustrato y al ser observada bajo el microscopio óptico se observó una imagen similar al de la figura 3.b. Debido a la prueba hecha con la muestra D se sugiere que es candidata a sintetizar nanotubos de carbono siempre y cuando se use antes de envejecer.

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos

Muestra	MO	MFA	MEB	nanotubos
A1	si	no	no	no
A2	si	si	no	no
В	si	si	no	no
С	si	si	si	no
D	no	si	si	si
E	no	no	si	no

Tabla 3.b. Panorama general de resultados.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En la actualidad los conceptos de nanociencia y nanotecnología están directamente relacionados con la creación de materiales útiles, dispositivos y sistemas a través de un control de sus componente a escala nanométrica con el objetivo de explotar las nuevas propiedades y fenómenos que emergen a dicha escala.

El desarrollo y la producción de artefactos en cuyo funcionamiento resulta crucial dimensiones en el orden de los 100 nm, permitirá obtener materiales con una enorme precisión en su composición y propiedades. Estos nuevos materiales podrían proporcionar por ejemplo: estructuras con una resistencia sin precedentes y ordenadores extraordinariamente compactos y potentes. Los procedimientos técnicos mas utilizados para controlar la precisión de la fabricación son: el mecanizado ultrapreciso, técnicas litográficas tales como: fotolitografía, DPN, etc.

En este contexto el objetivo de este trabajo es proponer materiales a utilizarse como tinta generadora de nanotubos de carbono por el método de crecimiento CVD para trazar pistas usando la técnica de DPN con ayuda del MFA. En base a los resultados obtenidos, la tinta 3 favorece el crecimiento de nanotubos de carbono y tiene la consistencia necesaria, para poder realizar DPN sobre sustrato de alumina porosa. Posiblemente las tintas 1 y 2 no favorecen al la síntesis de nanotubos debido a la composición del gel empleado (principal material del que están compuestas).

De estos resultados también se derivan otras contribuciones y perspectivas:

- Se aprendió como se logra tener una consistencia de gel. Tanto los componentes, como la fabricación. Este procedimiento será útil para la fabricación de otras tintas.
- Comparando con otros resultados obtenidos en la ESFM para mejorar la eficiencia en la producción de tapetes de manojos de nanotubos por CVD (ver apéndice A).
- El primer acercamiento al implemento de la técnica de DPN con el "AFM Park Scientific" de la ESFM que servirá como experiencia para aplicarlo en el nuevo MFA Innova que cuenta ya con software de nanolitografía lo que nos permitirá realizar patrones de pistas para aplicaciones electrónicas.
- Ya que la tinta 3 es buena candidata para usarse para generar patrones de Nanotubos de carbono es necesario realizar estudio de la degradación con el tiempo de ésta para proponer un tiempo de caducidad.

[1] Evolucion de transiciones de fase y reorientación molecular en soluciones sólidas $(C_{60})_x (C_{70})_{1-x}$, Gabriela Rueda Morales, tesis de doctorado, ESFM, IPN, 2004.

[2] Hugh O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond and, fulerenos, noyes publicaciones.

[3] Tendencias actuales de la física en México, <u>El redescubrimiento del carbono,</u> Jaime Ortiz, IPN, 2008.

[4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, 2003-01-01

[5] V. Cruz Alvarez, J. Ortiz-López, C. Mejia García, J.S. Arellano-Pereza, V.M. Sánchez Martínez y J. Chávez-Carvayacr, Ansotropics in carbon nanotube syntesis by the hygrogen arc plasma jet method, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 13, 299 (2005).

[6] The Wondrous World of _Carbon Nanotubes a review of current carbon nanotube technologies , Eindhoven Universit6y Technology, Febrero 2003, archivo Wondrous World of Carbon Nanotubes Final.pdf en http://wwwstudents.chem.tue.nl/ifp03/syntesis.html

[7] G. Ortega-Cervantez, G. Rueda-Morales y J. Ortiz-López, Catalitic CVD production of carbon nanotubes using etanol, Microelectronics Journal, 36, 495 (2005).

[8] Sintesis y caracterizacion de Nanotubos de Carbono por arco eléctrico, Zeferino Martínez Elena, 2005, tesis de licenciatura, ESFM, IPN

[9] A practical guide to scanning probe microscopy, Rebecca Howland and Lisa Benatar Copyright© 1993-1996

[10] Encyclopedia of nanoscience and cacotechnology, volume 3 , Hari Singh Nalwa, M Sc., Ph. D. Standford Scientific Corporation, los Angeles California

[11] Microsoft ® Encarta ® 2006. © 1993-2005 Microsoft Corporation. Reservados todos los derechos.

[12] Lee,K.-B.; Park, S.-J.; Mirkin, C. A.; Smith, J. C.; Mrksich, M. "Protein Nanoarrays Generated by Dip-Pen Nanolithography," *Science*, 2002,*295*(5560), 1702-1705. http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_de_fuerza_atomica

[13] Relationship between the structure/composition of Co-Mo catalysts and their ability to procedure single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation, Jose E Herrera, Lkeandro Balzano, Artmando Borgna, Walter E Alvarez and Daniel E Resasco, 2001

[14] Preparación y estudio de arreglos autoensamblados de nanotubos de carbono obtenidos por CVD a partir de alcohol. Gerardo Ortega Cervantez, 2007, tesis de Doctorado, ESFM, IPN

[15] http://www.pcb.ub.es/homepcb/live/es/p907.asp

[16] http://es.wikipedia.org/wiki

[17] www.nanoink.net

[18] Murakami, Chaishi, Miyachi, Hu, Ogura, Okubo, Maruyama, Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy, Chemical Phusics Letters 385 (2004)

Catalizador

Catalizador es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, permaneciendo él mismo inalterado (no se consume durante la reacción). A este proceso se le llama catálisis. Los catalizadores no alteran el balance energético final de la reacción química, sino que sólo permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad. Muchos de los catalizadores actúan alterando superficies permitiendo encontrarse y unirse o separarse a dos o más reactivos químicos [14].

Condensación

Una reacción de condensación tiene lugar cuando dos hidróxidos metálicos (M-OH + HO-M) se combinan para producir una especie de óxido metálico (M-O-M). Esta reacción forma una molécula de agua [14].

Densidad

La densidad de la mezcla es la masa de la solución entre el volumen de esta mientras que la concentración en dichas unidades es la masa de soluto entre el volumen de la disolución. Se suelen usar los gramos por litro (q/l) y a veces se expresa como: **% m/v**

% en masa/volumen = $\frac{\text{masa de soluto (g)}}{\text{volumen de disolucion (ml)}} \cdot 100$

Se llama **soluto** su abreviatura (Slt) a la sustancia minoritaria (aunque existen excepciones) en una disolución o, en general, a la sustancia de interés.

Lo más habitual es que se trate de un sólido que es contenido en una solución líquida (sin que se forme una segunda fase) [14].

Fulereno

Los **fullerenos** son la tercera forma más estable del carbono, tras el diamante y el grafito. Fueron descubiertos y se han hecho muy populares entre los químicos, tanto por su belleza estructural como por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos, ya que se presentan en forma de esferas, elipsoides o cilindros. Los fulerenos esféricos reciben a menudo el nombre de *buckyesferas* y los cilíndricos el de *buckytubos* o nanotubos. En términos matemáticos, la estructura de un fulereno es un poliedro convexo con caras pentagonales y hexagonales.

Quiral

Se denomina **quiral** o se dice que tiene quiralidad toda figura geométrica, o todo grupo de puntos, si su imagen en su espejo plano, idealmente realizada, no puede hacerse coincidir consigo misma. Un centro **quiral** es un átomo de carbono con cuatro sustituyentes distintos

Solución

En química, una **disolución** (del latín *disolutio*) o **solución** es una mezcla homogénea, a nivel molecular de una o más especies químicas que no reaccionan entre sí.

APENDICE A

El siguiente trabajo fue presentado en: 3rd Mexican **Workshop** on Nanostructured Materials. **CINVESTAV**-IPN México City. 11-13 june 2008.

Preparación de una Tinta Catalítica para la Síntesis de Nanotubos de Carbono

<u>O. TAPIA-VILCHIS</u>, G. RUEDA-MORALES*, G. ORTEGA-CERVANTEZ * y J. ORTIZ-LOPEZ* Escuela Superior de Física y Matemáticas, I.P.N. Edificio 9, UPALM, 07738 México, D.F. Fax. 57296000 ext 55051 Email: gruedamorales@yahoo.com.mx

La síntesis de nanotubos de carbono (CNTs) por depósito de vapor químico (CVD) resulta ser un método exitoso y los resultados varían dependiendo de la fuente de carbono, la temperatura de exposición, de los sustratos y catalizadores utilizados [1]. La motivación de este trabajo es generar una tinta catalítica precursora para usarla en DPN (Dip Pen Nanolitography) y sobre ella sintetizar CNTs por CVD para obtener patrones [2]. Este estudio consiste en comparar la eficiencia de sintetizar CNTs con catalizadores bimetálicos Co-Mo y Fe-Mo y el efecto que causa variar su consistencia. Con los resultados obtenidos se propone una tinta generadora de CNTs. Se sintetizaron CNTs por CVD usando catalizadores bimetálicos Co-Mo y Fe-Mo. La solución A se preparó disolviendo acetatos de Co y Mo en etanol durante una hora en ultrasonido (1.6:1 Co:Mo). Por otro lado, para variar su consistencia, se disolvieron acetatos de Co y Mo en etanol y por separado en glicerol durante seis horas con un agitador magnético. Para preparar la solución B se mezclan las soluciones anteriores para obtener una relación 4:1 Co:Mo. La solución B resulta más densa que la solución A. Una tercera solución C se preparó disolviendo los acetatos de Fe y Mo en etanol durante una hora en ultrasonido (1.7:1 Fe:Mo). Estas soluciones fueron depositadas en alúmina porosa por el método de sumergimiento. Los CNTs se obtuvieron por CVD de pared fría usando alcohol como fuente de carbono por 20 minutos a 800°C. Los resultados fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido. La letra en la micrografía indica la solución catalítica de partida. En principio se pueden observar tapetes densos de CNTs en todos los casos. Comparando las soluciones A y B no se observan diferencias sustanciales (longitud de los CNTs aproximadamente 2μ m). En **C** se observa que la longitud de los CNTs es de aproximadamente 500nm. Por lo tanto la eficiencia es mayor usando catalizadores bimetálicos Co-Mo que Fe-Mo, esto se debe a que la mezcla catalítica Co-Mo es más activa a las condiciones de síntesis usadas y por tanto es un buen candidato para usarse como tinta. Por otro lado al no haber diferencias sustanciales entre A y B nos indica que el aumento en la consistencia (adición de glicerol) no afecta al resultado. Este estudio nos indica que la solución B se puede probar como tinta generadora de CNTs (por CVD) ya que por su consistencia es más apropiada que la solución A para usarse en DPN.



Becarios COFAA [1] S. Maruyama, et al., Chem. Phys. Lett. **360**, 229 (2002).

En este apéndice se muestra el espectro Raman de la **muestra D**, obtenido en un espectroscopio Perkin Elmer con una línea de excitación de 785nm. El espectro Raman de nanotubos de carbono presenta tres rangos de frecuencias importantes. A bajas frecuencias (100-300 cm⁻¹) ocurre el modo radial respiratorio RBM que da información acerca del diámetro de los nanotubos de pared simple; en el rango de 1150 a 1450cm⁻¹ se presentan modos vinculados con los defectos estructurales, conocidos como modos D, y a frecuencias más altas (1450-1600 cm⁻¹) ocurren los modos de estiramiento tangencial o modos G que dan información del carácter metálico o semiconductor de los nanotubos en resonancia con la excitación del láser, así como también indican la presencia de nanotubos de pared múltiple. La aparición de bandas asociadas a estos modos en un espectro Raman son fuerte evidencia de la presencia de nanotubos de carbono [1,2].



Figura B.1. Espectro Raman de la muestra D

En la Figura B.1 se muestra el espectro Raman de la **muestra D** (círculos) en el rango de 800 a 2200 cm⁻¹, la banda de bajas frecuencias no fue posible medirla. En la parte superior de la figura se presentan las bandas D y G que quedan bien descritas por cinco lorentzianas, D1 y D2 correspondientes a la banda D y G-, GO y G+ correspondientes a la banda G y en la parte inferior se muestra una representación de la banda G extraída del espectro de la parte superior. Se identifica la señal GO como el modo de estiramiento de una hoja de grafeno cerca de 1583 cm⁻¹en este caso se presenta en la posición 1581cm⁻¹, esta señal también se atribuye a la presencia de nanotubos de pared múltiple. Al doblar la hoja para formar un nanotubo, se rompe la simetría y

este modo se desdobla en dos, correspondientes a dos tipos de estiramientos tangenciales G+, que corresponden al modo a lo largo del eje y se ubica por arriba del modo del grafito en este caso a 1600cm⁻¹ y el otro llamado G-, que corresponde al modo perimetral cuya posición espectral en este caso es de 1483cm⁻¹ (se ubica a por debajo del modo del grafito). La separación evidente de los picos G+ y G- indica que los diámetros son muy pequeños y la simetría de la señal G- que los nanotubos son del tipo semiconductor [1,2].

Por otro lado la región de la banda D se activa por la presencia de defectos, al respecto la señal D1 la identificamos con la presencia de carbón amorfo y la señal D2 a defectos en los nanotubos [1,2].

Por tanto con este análisis concluimos que en la **muestra D** la mayoría de los nanotubos de carbono es de pared múltiple, de diámetro pequeño y de tipo semiconductor con defectos además de tener una capa de carbón amorfo posiblemente depositado en el mismo procedimiento de síntesis.

[1] M. S. Dresselhaus y P. C. Eklund, Advanced Physics 49, 705 (2000)

[2] A Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, New Jornal of Physics **5**, 139 (2003).