



UNIVERSIDAD AUTONOMA  
DE SAN LUIS POTOSI

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN  
COMUNICACION OPTICA  
Facultad de Ciencias

**CARACTERIZACION DE NANOESTRUCTURAS  
POR ESPECTROSCOPIA DE FUERZAS**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO EN:  
MAESTRIA EN CIENCIAS APLICADAS  
P R E S E N T A:  
MARIELA BRAVO SANCHEZ



Asesoras de Tesis:  
Dra. Marisol Reyes Reyes  
Dra. Magdalena Martínez Mondragón

Diciembre del 2006

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE SAN LUIS POTOSÍ

---

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN  
COMUNICACIÓN ÓPTICA

Facultad de Ciencias

CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS  
POR ESPECTROSCOPIA DE FUERZAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO EN:

MAESTRÍA EN CIENCIAS APLICADAS

P R E S E N T A:

MARIELA BRAVO SÁNCHEZ

Asesoras de Tesis:

Dra. Marisol Reyes Reyes

Dra. Magdalena Martínez Mondragón

Diciembre de 2006

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>16</b>
1.1. Formas del carbono . . . . .	16
1.2. Hibridación del átomo de carbono . . . . .	18
1.2.1. Hibridación $sp^3$ . . . . .	18
1.2.2. Hibridación $sp^2$ . . . . .	19
1.2.3. Hibridación $sp$ . . . . .	20
1.3. Nanotubos de carbono . . . . .	21
1.3.1. Estructura . . . . .	21
1.3.2. Estructura electrónica . . . . .	27
1.3.3. Energía de dispersión y densidad de estados de nanotubos armchair y zig-zag . . . . .	29
1.3.4. Principales propiedades electrónicas, químicas y mecánicas y apli- caciones . . . . .	32
<b>Referencias</b>	<b>36</b>
<b>2. Síntesis de nanoestructuras</b>	<b>40</b>
2.1. Método de arco eléctrico . . . . .	41
2.2. Vaporización por láser . . . . .	43
2.3. Deposición química de vapores (CVD) . . . . .	45
2.4. Pirólisis . . . . .	47
2.5. Síntesis de Flama . . . . .	49
2.6. Método de reacción solar . . . . .	49
2.7. Nanoalambres (NAs) . . . . .	52
<b>Referencias</b>	<b>54</b>
<b>3. Técnicas de caracterización</b>	<b>67</b>
3.1. Microscopía electrónica . . . . .	67
3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB) . . . . .	68
3.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) . . . . .	70
3.2. Microscopía de barrido por sonda (MBS) . . . . .	74
3.2.1. Microscopía de barrido por efecto túnel (MBT) . . . . .	74
3.2.2. Microscopía de fuerza atómica (MFA) . . . . .	76
<b>Referencias</b>	<b>95</b>

<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>98</b>
4.1. Descripción de las muestras y el equipo utilizado . . . . .	98
4.2. Caracterización morfológica . . . . .	100
4.2.1. <b>Caracterización por MET</b> . . . . .	100
4.2.2. <b>Caracterización por MEB</b> . . . . .	102
4.2.3. <b>Caracterización por MFA</b> . . . . .	104
4.3. Experimentos por Espectroscopía de fuerzas . . . . .	108
4.3.1. Aspectos generales . . . . .	108
4.3.2. Variación de frecuencia . . . . .	113
4.3.3. Cielos individuales . . . . .	116
4.3.4. Experimentos sobre un $NA@NT'$ . . . . .	123
4.3.5. Experimentos en una carpeta de $NA@NT'$ . . . . .	126
<b>Referencias</b>	<b>130</b>
<b>A. Cálculo de parámetros principales de NTs en Mathematica</b>	<b>134</b>
<b>B. Zona de Brillouin del grafeno</b>	<b>135</b>
<b>C. Energía de dispersión del grafito</b>	<b>137</b>
<b>D. Aproximación de enlace fuerte</b>	<b>138</b>
<b>Referencias</b>	<b>141</b>
<b>E. Aplicación de nanotubos en FETs</b>	<b>143</b>
<b>Referencias</b>	<b>145</b>

## Agradecimientos

Gracias principalmente a Dios por la existencia, y a mi mamá, ya que sin ella la estupenda labor del creador no hubiera sido posible y además por darme siempre su apoyo para culminar mis metas. Quiero agradecer muy sinceramente a: Lupita, Paty, Gela, Toñita, Sofía, Liliana, Pancho, Joaquín, Blanquita, Jorge Fortuna, Jorge Ortega, Ismael y Magda por todo el apoyo que me brindaron durante estos dos años y además por su cálido trato que hace que las cosas parezcan más sencillas. Gracias a Ezequiel por todo lo aprendido en el taller de máquinas, por sus consejos y paciencia. Gracias a Pepe Nieto por su gran disposición para transmitir sus conocimientos y al doctor Javier González por sus consejos, su tiempo y apoyo, y a ambos por la amistad que me brindaron. Un agradecimiento y reconocimiento especial a todos mis profesores, los doctores: Valentin, Hugo Navarro, Javier González, Alfonso, Luis Felipe, Gustavo, Ángel, Andrei, Javier de Auda, por sus invaluable enseñanzas. Gracias al Dr. Raúl y al Dr. Andrei por su ayuda durante el período que realicé mi trabajo de tesis. Gracias al Dr. Lev por su amistad incondicional y por su apoyo. También quiero agradecer a todos mis compañeros de generación y a los que no lo son también: Pilar, Jeovana, Edison, Esaú, David chico y David grande, Carlos, Victor, Fermin y Bertha, quienes fueron parte importante de mi entorno estudiantil. Gracias especiales a mis asesoras, las doctoras: Marisol y Magda por las extensas revisiones que realizaron, por su invaluable tiempo y dedicación y su inmensurable interés en este proyecto de tesis así como al doctor Román López Sandoval por la revisión del presente trabajo. Gracias a los Dres. Alfonso Lastras, Raúl Balderas por apoyarme como sinodales para la presentación final. Gracias a los técnicos: Imelda Monsiváis y Fernando Rodríguez del instituto de metalurgia por el apoyo para la caracterización por MET y MEB de las muestras utilizadas en este trabajo. En general, gracias a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en específico al IICO que me respaldó durante mis dos años de estudios de Maestría. La realización de este trabajo de tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de la beca CONACYT número 191148 y de los proyectos FAI (México), No. C05-FAI/10/17.38 y PIFI (México) No. C06-PIFI-03.6.6 como instancias de financiamiento.

# Índice de figuras

1.	Se muestra dos sistemas microelectromecánicos (cortesía de Sandia National Laboratories, SUMMIT <sup>TM</sup> Technologies. a) En esta imagen es posible ver las abrazaderas unidas al sustrato y los puntos de contacto entre dos ruedas dentadas y b) Micromotor de vapor de tres pistones. El agua dentro de los tres cilindros de compresión es calentada por corriente eléctrica y se evapora empujando el pistón hacia afuera. Una vez que la corriente es removida, la fuerzas capilares retraen el pistón. c) El contacto en superficies deslizándose en estos sistemas puede ser simulado por la punta de MFA interactuando con la muestra de interés. . . . .	15
1.1.	a) Fullerenos $C_{60}$ , compuesto de 60 átomos acomodados en los vértices. Observe que su estructura es idéntica a la de un balón de fútbol. b) Estructura cristalina fcc del $C_{60}$ , mejor conocida como <b>fullerita</b> [3]. . . . .	17
1.2.	a) Estructura propuesta para las nanoespumas. Formada de hexágonos y heptágonos da lugar a una estructura curvada abierta[6]. b) Imagen de nanoespumas de carbono tomada con un microscopio electrónico de transmisión (MET)[7]. . . . .	17
1.3.	Imágenes obtenidas por Iijima en un MET de nanotubos multicapa. a) De cinco capas con diámetro externo de 6.7 nanómetros, b) De 2 capas con diámetro externo: 5.5 nanómetros y c) De 7 capas con un diámetro interno de 2.3 nanómetros y externo de 6.5 nanómetros[3]. . . . .	18
1.4.	a) Hibridación $sp^3$ del átomo de carbono: Metano $CH_4$ . b) La celda unitaria del diamante de estructura fcc. . . . .	19
1.5.	a) Hibridación $sp^2$ del átomo de carbono: Poliacetileno $(HC - CH)_n$ . b) En el grafito los átomos forman capas de anillos hexagonales unidas por fuerzas de Van Der Waals[4], dando lugar a una estructura tridimensional. . . . .	19
1.6.	a) Orbitales $\sigma$ y b) Orbitales $\pi$ en la hibridación $sp^2$ . . . . .	20
1.7.	Hibridación $sp$ del átomo de carbono: Acetileno $HC \equiv HC$ . . . . .	20
1.8.	a) Orbitales $\sigma$ y b) Orbitales $\pi$ en la hibridación $sp$ . . . . .	21
1.9.	Dos átomos de carbono se encuentran en la celda unitaria del grafeno. a) En el espacio real los vectores de la red son $a_1$ y $a_2$ . b) La red recíproca está definida por los vectores $b_1$ y $b_2$ . . . . .	22
1.10.	Ilustrativamente, tomando una hoja de grafito y enrollándola puede formarse un nanotubo de una capa. . . . .	22
1.11.	Las tapas que cubren los extremos de un nanotubo son los hemisferios de un fullereno $C_{60}$ [11]. . . . .	23
1.12.	Red de hexágonos de un nanotubo[9]. . . . .	23
1.13.	Los tres tipos de nanotubos: a) Zig-zag, b) Armchair y c) Quiral . . . . .	24

1.14. La zona de Brillouin de los nanotubos corresponde al segmento de línea $WW'$ , Los puntos $K$ , $\Gamma$ y $M$ corresponden a los puntos de mayor simetría en la zona de Brillouin del grafeno[12]. . . . .	27
1.15. Se muestran los puntos de más alta simetría $\Gamma$ , $K$ y $M$ . . . . .	27
1.16. Energía de dispersión del grafito en 3D. . . . .	28
1.17. Un nanotubo puede ser metálico o semiconductor. $\frac{1}{3}$ de los nanotubos zig-zag son metálicos y el resto semiconductores. En general todos los nanotubos armchair son metálicos. . . . .	29
1.18. Los vectores $a_i$ , $a'_i$ , $b_i$ y $a''_i$ son los vectores de la red real a) y c) y recíproca b) y d) para un nanotubo armchair y para un nanotubo zig-zag[14]. . . . .	30
1.19. Relación de la energía con el vector de onda para a) nanotubo armchair (5,5), b) nanotubo zig-zag (9,0) y c) nanotubo zig-zag (10,0). . . . .	31
1.20. Densidad de estados para nanotubo armchair (5,5). . . . .	32
2.1. Fotografía que muestra los electrodos de grafito y el momento en el que se crea el arco eléctrico entre los dos. . . . .	42
2.2. Esquema del arreglo experimental para generar arco eléctrico. . . . .	42
2.3. Esquema del método de vaporización por láser. . . . .	44
2.4. Esquema del reactor de CVD. . . . .	45
2.5. Esquema del arreglo de pirólisis . . . . .	47
2.6. Esquema del arreglo de pirólisis de soluciones atomizadas. . . . .	48
2.7. Esquema del reactor solar. . . . .	50
2.8. Imagen de MET de alta resolución de nanotubos de carbono llenos con Fe[164]. . . . .	53
3.1. Eventos que ocurren en una muestra al ser bombardeada por un haz de electrones. . . . .	68
3.2. Esquema del sistema MEB. . . . .	69
3.3. Imagen del MEB (Instituto de Metalurgia, UASLP). . . . .	70
3.4. Fotografía de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) (Instituto de Metalurgia, UASLP). . . . .	71
3.5. Fuente de electrones en el MET. . . . .	71
3.6. Esquema que muestra el proceso que siguen los electrones para la obtención de una imagen en MET. . . . .	72
3.7. Comparación entre un sistema de: a) lentes magnéticas y b) lentes ópticas. . . . .	73
3.8. Esquema donde se indica como el patrón de difracción del haz de electrones está incidiendo radialmente sobre los planos con una orientación $H$ . Un factor que determina las distancias entre una capa y otra es el patrón de interferencia obtenido cuando los planos están en la orientación $V$ [11]. . . . .	73
3.9. Principio de operación del MBT. El piezoeléctrico controla el movimiento en $z$ de la punta mediante un voltaje aplicado por el control, de forma que se mantenga una corriente $J_T$ constante[21]. . . . .	75
3.10. Esquema que muestra las partes fundamentales del MFA. El sistema de detección básicamente está compuesto por el haz y el fotodetector. . . . .	77
3.11. a) Potencial total que describe la interacción entre punta-muestra como función de la distancia entre ellas. b) Fuerza total de interacción. Ambos mostrando el régimen repulsivo y atractivo.[26] . . . . .	78
3.12. En la curva de fuerza se indican los modos en que el MFA puede operar. . . . .	78

3.13. Modos de operación del MFA. a) **Modo de no-contacto**. b) **Modo de contacto intermitente** y c) **Modo de contacto**. Cuando la punta está en contacto con la muestra, dominan las fuerzas de repulsión y se dice que se trabaja en el **régimen repulsivo**, y cuando la muestra está a cierta separación de la punta, éstas se atraen ( $F \neq 0$ ), dominando las fuerzas atractivas, por lo que se está trabajando dentro del **régimen atractivo**. . . . . 79

3.14. Esquema del MFA. . . . . 80

3.15. Esquema de a) un cantilever rectangular y b) un cantilever triangular. . . . . 81

3.16. a) y b) muestran conjuntamente efecto de convolución al barrer una superficie con una punta de mayor tamaño que las partículas superficiales de la muestra y el efecto de barrer la muestra con ángulos de cono distintos de la punta. La línea negra en cada caso es lo que se registra para la imagen final. . . . . 82

3.17. Las deflexiones del cantilever surgen con los movimientos de extensión-retracción del piezo. Las flechas indican los movimientos del cantilever. La extensión del piezo es del punto a1 hasta el punto c1, y la retracción se da del punto c5 al d7. 83

3.18. Curva de fuerza que se obtiene por MFA donde se muestra la deflexión del cantilever con respecto a la distancia de desplazamiento del piezo. . . . . 88

3.19. En la figura se muestran las curvas de corriente del fotodiodo contra el desplazamiento del piezo, convertidas en curvas fuerza-distancia, donde D es la suma de la deflexión del cantilever  $Z_c$  y la posición del piezo  $Z_p$  para: a) Punta y muestra infinitamente duras y sin fuerzas superficiales, b) Punta y muestra infinitamente duras pero con fuerzas superficiales de largo alcance, c) Materiales deformables y sin fuerzas superficiales y d) Materiales deformables con fuerzas de atracción y adhesión. . . . . 90

3.20. Tres tipos de histéresis ocurren en la curva de fuerza: en la región A por la velocidad de oscilación del piezo, región B por la deformación plástica y en la región C por adhesión. . . . . 92

3.21. a) Caso de fuerzas atractivas de largo alcance sin inestabilidades, capilaridad o deformación plástica a gran escala; b) Lo mismo que en a) pero mostrando una deformación plástica a gran escala; c) Como en a) pero mostrando discontinuidades o saltos que son efecto de la inestabilidad del cantilever; d) Fuerzas atractivas de corto alcance con histéresis debido a la complianza elástica local del sistema punta-muestra (la curva continua muestra sólo deformación elástica y la curva punteada muestra el comportamiento siguiente de la deformación plástica inducida por la adhesión en el instante del contacto con una carga aplicada nula; y e) Con una capa líquida delgada. . . . . 93

4.1. a) Imagen obtenida por MET de una muestra de nanotubos de carbono. El tipo de nanotubos obtenidos son aquellos conformados por cilindros concéntricos (NTsMC). El análisis por EDE comprueba la presencia de una concentración baja de hierro, la cual proviene de los extremos de los NTsMC. El  $Cu$  presente en el espectro de EDE proviene de la rejilla en que fué depositada la muestra. . . 101

4.2. Imagen obtenida por MET de: a) una muestra de NTsMC parcialmente llenos de  $Fe$  (FeNA). b) El análisis por EDE comprueba la presencia de hierro en secciones dentro de los NTsMC formando NAs. El  $Cu$  presente en el espectro de EDE proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra. . . . . 101

4.3. Imagen tomada por MEB de una carpeta de NTsMC. . . . . 102

- 4.4. Imágenes de la muestra de NTsMC obtenidas a una amplificación de a) 20x, b) 77x, c) 309x, d) 619x, e) 1238x y f) a 2476x, con el fin de mostrar NTsMC semiaislados en una de las orillas de la carpeta. Las flechas indican puntos característicos de la muestra que son útiles para la identificación de regiones. . . . . 103
- 4.5. Imagen obtenida por MEB de una carpeta de  $NA@NT$ . . . . . 103
- 4.6. Imágenes de la muestra de  $NA@NT$  obtenidas a una amplificación de a) 25x, b) 200x, c) 400x, d) 800x, e) 1600x y f) a 3200x mostrando  $NA@NT$  aislados cerca de una de las orillas de la carpeta. Las flechas indican puntos notables en la muestra, que sirvieron como guía para ir identificando regiones. . . . . 104
- 4.7. a), b) y c) Imágenes obtenidas por MFA de NTsMC sobre un área de  $5\mu m \times 5\mu m$  y d) sobre un área de  $250nm \times 250nm$ . Todas obtenidas a una frecuencia de barrido de 0.5Hz. . . . . 105
- 4.8. a) Imagen obtenidas por MFA de  $NA@NT$  con un tamaño de barrido de: a), b), c), e) y d):  $10\mu m$ , obtenidas con una frecuencia de barrido de 0.6HZ. f) Imagen obtenida en un área de  $1,2\mu m$  y g) sobre un área de 430 nm, ambas obtenidas con una frecuencia de barrido de 0.4 Hz. . . . . 106
- 4.9. Imágenes por MFA de a) nanoestructuras semiaisladas y b) carpeta de nanoestructuras. . . . . 107
- 4.10. Esquema que muestra una forma en la que los tubos pudieran estar sobre el sustrato de  $Si$ , algunos formando cuerdas de tubos y otros sueltos. Los tubos más claros son los que están sobre la superficie y los más oscuros se encuentran bajo éstos. La punta de silicio también está esquematizada para mostrar la diferencia aproximada de tamaños entre ésta y las nanoestructuras. Los dibujos están a una escala aproximada. . . . . 107
- 4.11. Forma de onda aplicada al piezoelectrico en dirección z. . . . . 109
- 4.12. Curva característica de la interacción punta  $Si$ -sustrato  $Si$ . . . . . 110
- 4.13. Curva característica de la interacción de una punta de MFA con un sustrato de silicio[3]. . . . . 111
- 4.14. Curva característica de la interacción punta  $Si$ -sustrato  $Si$ [2]. . . . . 111
- 4.15. Desplazamiento de las curvas de fuerza con diferentes valores del voltaje de referencia. . . . . 113
- 4.16. Variación de frecuencia mostrando medio ciclo correspondiente a : a1) La extensión del piezo para NTsMC, b1) La retracción del piezo para NTsMC, a2) La extensión del piezo para  $NA@NT$  y b2) La retracción del piezo para  $NA@NT$ . 115
- 4.17. Ciclos individuales de oscilación del piezo, para NTsMC. a) Curvas correspondientes a la extensión del piezo y b) Curvas correspondientes a la retracción del piezo. . . . . 117
- 4.18. Ciclo completo (extensión/retracción) del piezo para NTsMC . La figura insertada muestra la pendiente del silicio comparada con las pendientes de la región de régimen repulsivo en NTsMC. Los esquemas 1, 2 y 3 estan relacionados con los respectivos puntos en la curva de fuerza y muestran el ciclo completo en el que la punta y la muestra interactúan. . . . . 118
- 4.19. Ciclos individuales de oscilación del piezo, para  $NA@NT$ . a) Curvas correspondientes a la extensión del piezo, b) Curvas correspondientes a la retracción del piezo y c) Ciclo completo (extensión/retracción) del piezo . . . . . 119

4.20. Punta de MFA resbalando sobre un NT cuando  $f_{punta/muestra} \times \hat{n} \neq 0$ . a) Sobre una imagen en 3D de nanotubos obtenida por MFA y b) En un esquema de nanotubos. . . . . 121

4.21. Modelo esquemático de la fricción induciendo una inclinación del cantilever mientras que el piezo se extiende, causando un efecto de histéresis en la curva de fuerza[4]. . . . . 122

4.22. Ciclos continuos de oscilación del piezo para  $NA@NT$ . . . . . 124

4.23. Ciclos individuales de oscilación del piezo, para  $NA@NT$ . Los esquemas 1, 2 y 3 están relacionados con los respectivos puntos en la curva de fuerza y muestran el ciclo completo en el que la punta y la muestra interactúan. . . . . 127

B.1. a) Celda unitaria del grafeno y b) Red recíproca de la celda unitaria del grafeno 135

B.2. La zona de Brillouin del grafeno . . . . . 136

E.1. Mosfet canal n en modo de aumento. . . . . 144

E.2. FET basado en un nanotubo de carbono de una capa. a) Imagen obtenida por AFM de un NTUC individual sobre tres electrodos de Pt. b) Vista esquemática de un FET basado en un NTUC individual[4]. . . . . 145

# Índice de cuadros

1.1. Isómeros de carbono[9]. . . . .	21
1.2. Tipos de nanotubos. a) Ángulo quiral. b) Vector quiral . . . . .	24
1.3. Parámetros principales de nanotubos de carbono[9]. . . . .	26
1.4. Parámetros mecánicos de nanotubos de carbono y otros materiales. . . . .	35
2.1. Métodos más utilizados para la producción de NTs. . . . .	51
3.1. Comparación de técnicas y propiedades obtenidas en materiales con varios microscopios[4] . . . . .	94
4.1. Características del cantilever triangular y la punta de $Si_3N_4$ . . . . .	99
4.2. Características del cantilever rectangular y la punta de $Si$ . . . . .	99
4.3. Parámetros fijos para NTsMC y $NA@NTs$ al efectuar la variación de la frecuencia. . . . .	114
4.4. Valores de fuerzas de atracción y adhesión y el punto en el que surgen estas fuerzas. . . . .	116
4.5. Parámetros fijos para NTsMC y $NA@NT$ , al efectuar ciclos individuales. . . . .	117
4.6. Fuerza de atracción y adhesión y los desplazamientos del piezo a los que ocurren estas fuerzas, para NTsMC y $NA@NT$ . . . . .	120
4.7. Parámetros fijos para $NA@NT$ , al realizar corridas continuas. . . . .	123
4.8. Valores de fuerzas de atracción y adhesión y el punto en el que surgen estas fuerzas en el caso de la interacción realizada con ciclos continuos en un $NA@NT$ . . . . .	125
4.9. Parámetros fijos para $NA@NT$ , al realizar corridas simples. . . . .	126

# Abreviaturas

Las siguientes son algunas de las abreviaturas utilizadas en esta tesis, las cuales facilitarán la lectura de la misma.

AACVD	Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
DOS	Density Of States
EDE	Espectrometro de Dispersion de Energia
FET	Field Effect Transistor
LACVD	Lasser Assisted Chemical Vapor Deposition
LPCVD	Low Pression Chemical Vapor Deposition
MBS	Microscopia de Barrido por Sonda
MBT	Microscopia de Barrido por Efecto Tunel
MEB	Microscopa Electronica de Barrido
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
MET	Microscopia Electronica de Transmision
MFA	Microscopia de Fuerza Atomica
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
NA	Nano Alambres
<i>NA@NT</i>	Nano Alambres encapsulados en Nanotubos (multicapa)
NEMS	Nano Electro Mechanical Systems
NTs	Nanotubos
NTsDC	Nanotubos de Dos Capas
NTsMC	Nanotubos Multicapa
NTsUC	Nanotubos de Una Capa
PE	Polietileno
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PP	Polipropileno

# Resumen

En este trabajo de tesis se estudiaron nanoestructuras de carbono por espectroscopía de fuerza, es decir, los efectos de interacción entre una punta de silicio y arreglos de carpetas de nanotubos multicapa, así como de nanoalambres encapsulados en nanotubos multicapa. El objetivo de estos estudios fue determinar las condiciones óptimas para la obtención de los espectros o curvas de fuerza, así como establecer criterios que definan la relación entre un determinado arreglo de nanoestructuras y su espectro de fuerza. El interés en estas estructuras nanométricas surge debido a sus propiedades derivadas de sus características tanto atómicas como moleculares. Una de éstas es su geometría cerrada sin enlaces sueltos, lo que impide que al contacto con otros materiales se lleve a cabo alguna reacción química, que pueda ser desfavorable en el desempeño de un sistema determinado, es decir son químicamente estables. Por otro lado, su alta dureza y flexibilidad los hace candidatos ideales para aplicaciones tribológicas en donde los efectos de interacción son sumamente importantes.

Antes de presentar los estudios realizados sobre estas nanoestructuras, se exponen sus conceptos físicos básicos, los cuales comprenden desde el elemento del que están conformados, el origen de su estructura tanto atómica como electrónica, los parámetros geométricos más importantes y según su geometría, las formas en las que pueden ser clasificados. Además, según sus características se mencionan algunas de sus propiedades y en base a éstas, algunas de las aplicaciones de mayor impacto actual. Además, se aportan herramientas que ayudarán a comprender algunos principios básicos fundamentales de nanoestructuras de carbono, a través de programas de cómputo sencillos y una corta revisión de física del estado sólido aplicada a dichas estructuras. Dichas herramientas pueden ser consultadas en la sección de apéndices. Además este trabajo está respaldado por una extensa revisión bibliográfica en el área de nanotecnología, cuyas referencias podrán ser consultadas en el CD contenido en la tesis.

Por otra parte, se describen los métodos de síntesis más utilizados para la obtención de nanotubos de carbono, desde el utilizado por primera vez, que fue el método de arco eléctrico, continuando con vaporización por láser y CVD, hasta las más novedosas técnicas como pirólisis, síntesis solar y síntesis por flama. De estos métodos se da una extensa revisión bibliográfica hasta la actualidad, ya que éstos son modificados continuamente. En particular, el método utilizado para la obtención de las nanoestructuras estudiadas en este trabajo, fue el método de pirólisis de soluciones organometálicas, del cual se da una descripción más detallada.

La caracterización es una parte fundamental para entender el comportamiento de estas nanoestructuras, por lo que se describen las técnicas de caracterización más utilizadas para este propósito. Dentro de estas técnicas se encuentra la microscopía electrónica de transmisión, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de barrido por sonda que comprende tanto la microscopía de barrido por efecto túnel como la microscopía de fuerza atómica. De estas técnicas, la microscopía electrónica fue una herramienta imprescindible para determinar características estructurales y composición química de los arreglos de nanoestructuras con los que se trabajó, así como para identificar regiones en las que se llevarían a cabo las interacciones de estudio. Por otra parte, de la microscopía de barrido por sonda, la de fuerza atómica fue ampliamente utilizada tanto para la ob-

servación de imágenes en dos y tres dimensiones como para la obtención de los espectros de fuerza.

Cabe resaltar que los estudios por espectroscopía de fuerza sobre nanotubos de carbono individuales, han sido de los más prolíferos. Por otro lado, el estudio sobre sistemas de carpetas de nanotubos o aglomerados, es escaso. Aún más interesante es el caso de nanoalambres de hierro encapsulados dentro de nanotubos de carbono, de los cuales a la fecha no existe trabajo alguno que involucre estudios por microscopía de fuerza atómica, ya sea para obtener imágenes o para estudios por espectroscopía de fuerzas. Debido a esto, los resultados presentados en este trabajo de tesis son de gran relevancia, al presentar un estudio del proceso completo de la interacción entre una punta de silicio y los siguientes materiales: carpetas de nanotubos de carbono, carpetas de nanoalambres contenidos en nanotubos de carbono y un solo nanotubo. El proceso completo involucra los eventos de acercamiento, contacto y alejamiento entre las nanoestructuras y la punta. De esta manera, este trabajo establece el inicio de una área de investigación en nanoestructuras de carbono y nanoalambres de materiales ferromagnéticos. Entre los resultados más relevantes del análisis realizado en los espectros de fuerza obtenidos, se establecieron las condiciones óptimas con las que es posible realizar interacciones entre diferentes nanoestructuras y una punta de silicio. Los resultados muestran que la forma y distribución de un espectro de fuerza está directamente relacionada con aspectos geométricos de la muestra en estudio. En particular, se determinaron diámetros de nanoestructuras que conforman aglomerados o carpetas. Estos diámetros resultan comparables con los que se obtuvieron por microscopía electrónica de transmisión. Además, se determinó que existe una fuerte adhesión entre nanotubos de carbono y silicio, lo cual indica que es factible realizar estudios de espectroscopía de fuerza con una punta compuesta por un nanotubo. Estos resultados son documentados por primera vez.

En general, cabe destacar que tanto las condiciones de estudio, como los parámetros geométricos del sistema de medición y del de estudio son altamente significativos en los resultados obtenidos, ya que dichos sistemas involucran órdenes de magnitud atómicas.

En lo que respecta a la parte técnica para la obtención de espectros de fuerza, se da una guía del sistema utilizado en este trabajo.

Finalmente, este trabajo de tesis puede ser utilizado como punto de partida para futuras investigaciones tribológicas, campo que en recientes años ha comenzado con una intensa actividad con la llamada "nanotribología" debido a las implicaciones en el desarrollo de nuevas nano-tecnologías.

# Motivación

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, se ha observado y comprobado experimentalmente que poseen propiedades excepcionales, en parte debido a su estructura unidimensional. Entre dichas propiedades puede mencionarse por ejemplo, que son químicamente estables, mecánicamente rígidos, conductores con comportamiento balístico y altamente flexibles. Por esta razón, éstos han abierto nuevas perspectivas para varias aplicaciones, tales como nanotransistores, dispositivos emisores de campo, músculos artificiales, o bien en la creación de nuevos materiales reforzados y/o con propiedades de desempeño mecánico que puedan minimizar el desgaste, reduciendo factores como fricción y adhesión. Englobando este último campo de aplicación se encuentra la tribología, cuyo campo de estudio cubre todos los aspectos del comportamiento mecánico-estructural, además del aspecto químico de los materiales, llevándolos desde su estudio a nivel atómico hasta sus aplicaciones. Con el advenimiento de los nanotubos y otras estructuras nanométricas dentro de esta área, se ha venido desarrollando un campo ligado que es la nanotribología y cuyo impacto a nivel tecnológico así como económico, depende de las propiedades de estas estructuras. Como un ejemplo de la utilidad e impacto de investigaciones nanotribológicas en sistemas conocidos como MEMS y NEMS<sup>1</sup> entre otras aplicaciones en nanotecnología, se muestra la siguiente figura. En ésta se muestra dos sistemas microelectromecánicos involucrando la interacción entre diferentes componentes, en los que efectos como adhesión, atracción, fricción y capilaridad se ven involucrados.

Las componentes micro/nano-mecánicas que componen los sistemas MEMS/NEMS son fabricados usando dispositivos a nanoescala basados en componentes moleculares compatibles con el silicio.

Sin embargo existe una gran brecha entre los estudios experimentales a nivel atómico y el diseño a macroescala de sistemas tribológicos y es necesario cubrir cada uno de los aspectos relativos al comportamiento químico-mecánico de estos materiales nanoestructurados. Una de las herramientas más importantes que ha ayudado a entender el comportamiento tribológico de los materiales a escala atómica es la microscopía de fuerza atómica, cuyo sistema permite simular los efectos involucrados en la interacción entre distintos materiales, al utilizar una punta de MFA interactuando con la muestra de interés.

---

<sup>1</sup>MEMS: Micro-Electro-Mechanical Systems. NEMS: Nano-Electro-Mechanical Systems.

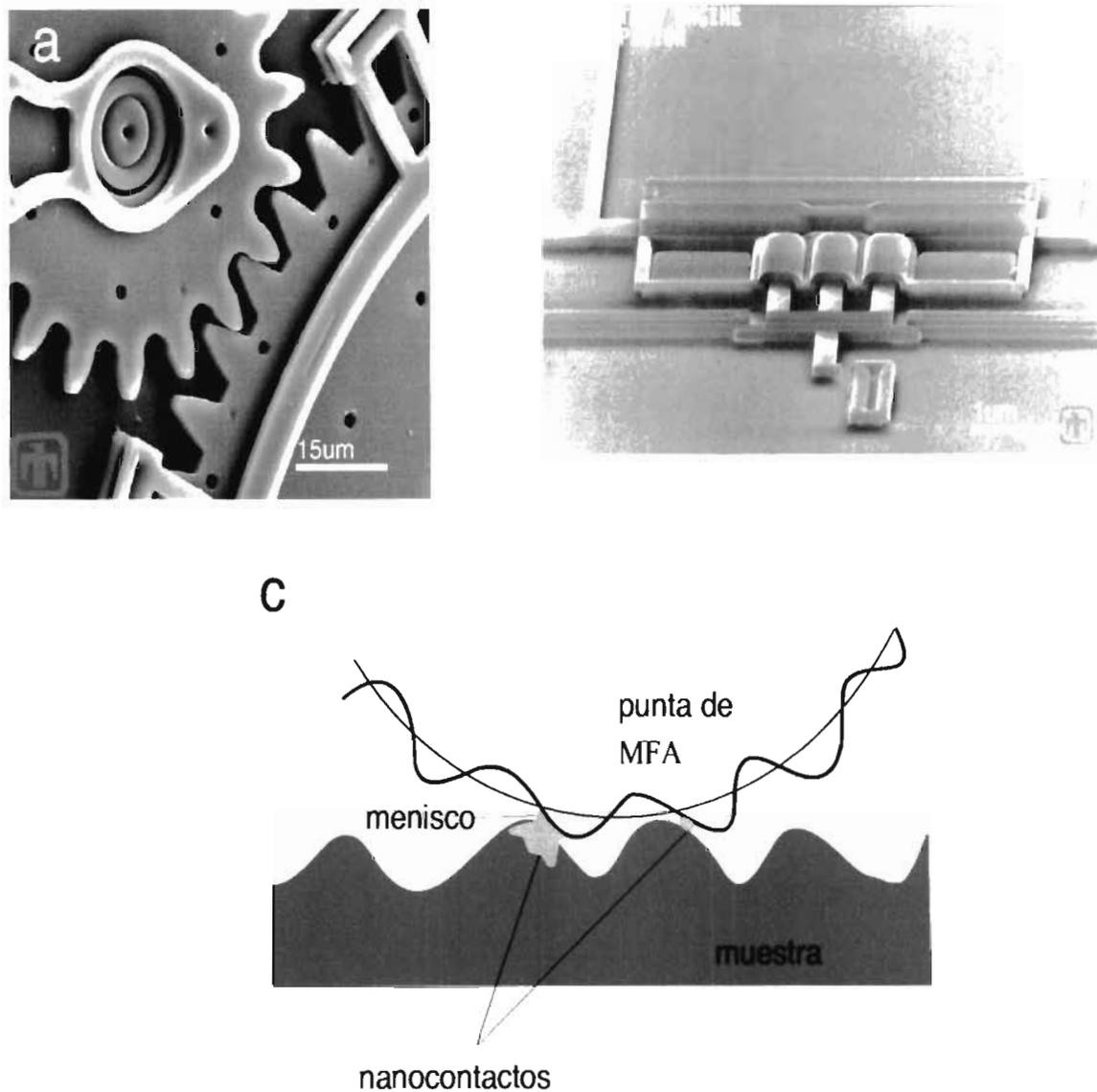


Figura 1: Se muestra dos sistemas microelectromecánicos (cortesía de Sandia National Laboratories, SUMMIT<sup>TM</sup> Technologies. a) En esta imagen es posible ver las abrazaderas unidas al sustrato y los puntos de contacto entre dos ruedas dentadas y b) Micromotor de vapor de tres pistones. El agua dentro de los tres cilindros de compresión es calentada por corriente eléctrica y se evapora empujando el pistón hacia afuera. Una vez que la corriente es removida, la fuerzas capilares retraen el pistón. c) El contacto en superficies deslizándose en estos sistemas puede ser simulado por la punta de MFA interactuando con la muestra de interés.

# Capítulo 1

## Introducción

En el presente capítulo son descritas las formas cristalinas del carbono y la manera en que este elemento hibridiza dando lugar a diferentes formas alotrópicas, de las cuales una de las formas más importantes que concierne a los últimos avances tecnológicos, son los nanotubos. En este capítulo se describe su estructura, propiedades electrónicas, químicas y mecánicas. En base a sus propiedades se citan algunas de las aplicaciones de mayor impacto actual.

### 1.1. Formas del carbono

El carbono, con 4 electrones de valencia, es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y presenta 3 formas alotrópicas: diamante, grafito y fullerenos. A partir de la síntesis de fullerenos han sido identificados y sintetizados otro tipo de estructuras como los nanotubos y las nanoespumas, éstas últimas descubiertas recientemente[1].

En el diamante cada átomo de carbono se encuentra unido a otros cuatro formando un arreglo estructural tridimensional en donde los 4 electrones de valencia se encuentran en orbitales híbridos  $sp^3$ . Por otra parte, en el grafito cada átomo se encuentra unido a otros tres formando arreglos hexagonales en el plano en donde 3 electrones de valencia se encuentran en orbitales híbridos  $sp^2$ . Los fullerenos que tienen una estructura muy parecida a la del grafito, también tienen 3 átomos unidos a otros tres formando anillos hexagonales, pero la diferencia radica en que en estos existe la inclusión de anillos pentagonales, los cuales permiten que la geometría se curve formando estructuras cerradas altamente estables[2]. Este es el caso del fullereno  $C_{60}$  que contiene 60 átomos de carbono acomodados en los vértices de un arreglo de 12 pentágonos y 20 hexágonos y la distribución de los pentágonos es lo que lo hace la estructura molecular más estable de toda la familia de fullerenos (Fig 1.1a).

La estructura cristalina del fullereno  $C_{60}$ , mejor conocida como **fullerita**, se encuentra de forma compacta, así que ocupa un volumen mínimo del espacio (Fig. 1.1b).

En el caso de las nanoespumas, estas presentan un tipo de hibridación intermedia entre  $sp^3$  y  $sp^2$ , en donde los átomos de carbono se unen formando anillos hexagonales y heptagonales. Los anillos heptagonales producen que la estructura de las nanoespumas sea de curvatura contraria a la de los fullerenos (Fig 1.2a). Entre sus principales características, se encuentran que son estructuras altamente magnéticas a temperaturas por debajo

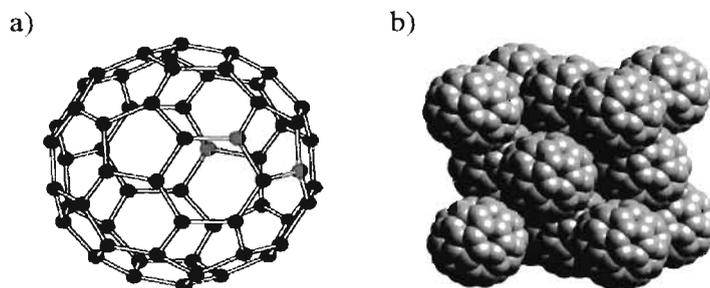


Figura 1.1: a) Fullerenos  $C_{60}$ , compuesto de 60 átomos acomodados en los vértices. Observe que su estructura es idéntica a la de un balón de fútbol. b) Estructura cristalina fcc del  $C_{60}$ , mejor conocida como **fullerita**[3].

de  $-183^{\circ}C$  y son ferromagnéticas<sup>1</sup> a temperatura ambiente[5]. La figura 1.2b muestra una imagen de las nanoespumas obtenida con un microscopio electrónico de transmisión (MET).

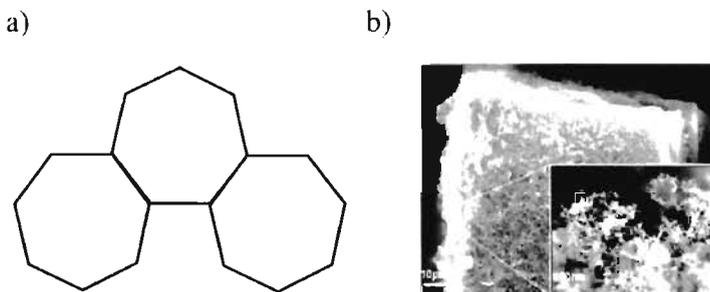


Figura 1.2: a) Estructura propuesta para las nanoespumas. Formada de hexágonos y heptágonos da lugar a una estructura curvada abierta[6]. b) Imagen de nanoespumas de carbono tomada con un microscopio electrónico de transmisión (MET)[7].

Los nanotubos (NTs), que tecnológicamente hablando son los que mayor impacto han causado debido a sus sorprendentes propiedades físico-químicas, son descendientes directos de los fullerenos y por lo tanto del grafito, ya que la forma en que están acomodados sus átomos es idéntica a la de estos dos, solo que en este caso existe tal número de anillos hexagonales y pentagonales, que permiten que la estructura sea lo suficientemente alargada para formar tubos de dimensiones nanométricas, de ahí su nombre. Los NTs, que fueron descubiertos en 1991 por el microscopista Sumio Iijima[3], pueden presentarse en multicapa (NTsMC) o en una capa (NTsUC). Los observados por primera vez fueron nanotubos multicapa que son simplemente un arreglo de NTsUC concéntricos (fig 1.3).

Las propiedades de los materiales, en general, son descritas por el arreglo de sus átomos y por la manera en que puede enlazarse consigo mismo y/o con otros elementos. Esto será mostrado a continuación para el carbono, el cual es de particular interés en este trabajo de tesis.

<sup>1</sup>Ferromagneto es un término utilizado para cualquier material que tenga un momento magnético neto en ausencia de un campo magnético externo[4].

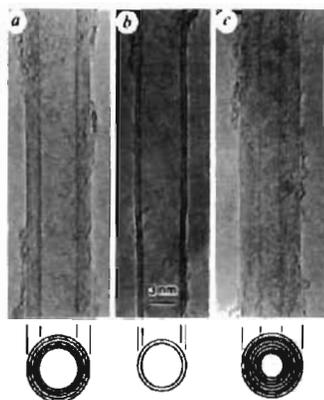


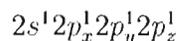
Figura 1.3: Imágenes obtenidas por lijima en un MET de nanotubos multicapa. a) De cinco capas con diámetro externo de 6.7 nanómetros, b) De 2 capas con diámetro externo: 5.5 nanómetros y c) De 7 capas con un diámetro interno de 2.3 nanómetros y externo de 6.5 nanómetros[3].

## 1.2. Hibridación del átomo de carbono

Con 6 electrones en su átomo ocupando los orbitales atómicos  $1s^2 2s^2 2p^2$ , el carbono es el único elemento que puede enlazarse con casi todos los elementos de la tabla periódica además de consigo mismo, gracias a la variedad de configuraciones de estados electrónicos de su átomo o hibridación de sus orbitales atómicos. En el orbital  $1s^2$  se encuentran 2 electrones fuertemente ligados al núcleo del átomo, los cuales no participan en la formación de enlaces, ya que tienen su capa completa, por lo que no serán considerados de aquí en adelante. En fase cristalina, los electrones dan lugar orbitales  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  en los que se encuentran 4 electrones debilmente ligados al núcleo, llamados electrones de valencia, que forman enlaces covalentes con átomos de otro o del mismo elemento, dando lugar a diferentes compuestos. Si el carbono mantuviera la configuración  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ , sólo se podrían formar compuestos divalentes, debido a que los únicos electrones que participarían en el enlace serían los desapareados  $2p_x^1$  y  $2p_y^1$ . Sin embargo, la mayoría de los compuestos orgánicos son tetravalentes, lo que implica la hibridación de orbitales atómicos, es decir, la mezcla de los orbitales  $2s$  y  $2p$ . En el carbono ocurren 3 posibles hibridaciones:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ [8].

### 1.2.1. Hibridación $sp^3$

En el estado excitado uno de los electrones del nivel  $2s$  ocupa el nivel vacío  $2p$  (energía de excitación: aprox. 4 eV) quedando la siguiente configuración:



En esta configuración se tienen 4 electrones desapareados. Cada uno de estos orbitales  $sp^3$  que participan en la formación de enlaces son exactamente iguales y se encuentran dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, logrando así una mayor estabilidad en los enlaces de carbono y de algún otro elemento (por ejemplo el hidrógeno), debido a

que la repulsión entre los átomos de este elemento es mínima (ángulos de  $109^\circ$ ). La figura 1.4a muestra una representación de estos orbitales unidos al hidrógeno.

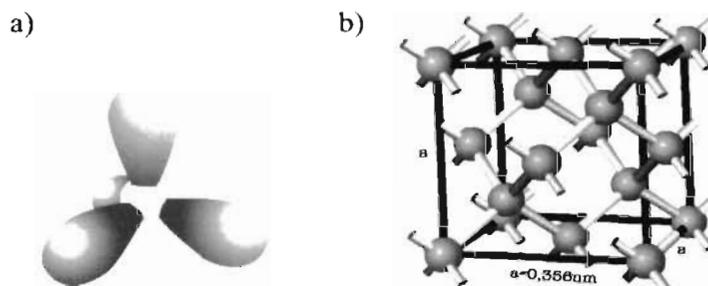


Figura 1.4: a) Hibridación  $sp^3$  del átomo de carbono: Metano  $CH_4$ . b) La celda unitaria del diamante de estructura fcc.

Los nuevos orbitales  $(sp^3)^1 + 1s^1$  formados entre el carbono y el hidrógeno, son llamados orbitales sigma ( $\sigma$ ) por tener mayor carácter  $s$ , es decir los orbitales  $s$  son los que tienen mayor participación en los enlaces.

La estructura del diamante es otro ejemplo de hibridación  $sp^3$  en la que los 4 enlaces  $\sigma$  formados a partir de la hibridación, definen un tetraedro regular, formando una estructura tridimensional como se muestra en la figura 1.4b.

### 1.2.2. Hibridación $sp^2$

Con la participación de un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$  ( $2p_x$  y  $2p_y$ ) se producen tres orbitales híbridos  $sp^2$ , donde los orbitales atómicos participantes en los enlaces, se encuentran en el plano  $xy$  formando enlaces  $\sigma$  y el orbital  $p$  restante se encuentra perpendicular al plano de los otros 3 formando orbitales enlazados  $\pi$  de menor energía de ruptura. El ángulo de enlace de los orbitales es de  $120^\circ$ . En la figura 1.5a se muestra un ejemplo de hibridación  $sp^2$ , en la que 3 orbitales atómicos del  $C$  se unen a otros tres átomos de hidrógeno. A partir de esta hibridación se forman los enlaces  $\sigma$  (figura 1.6a) y los orbitales que quedan sin hibridar forman los orbitales enlazantes  $\pi$  (figura 1.6b).

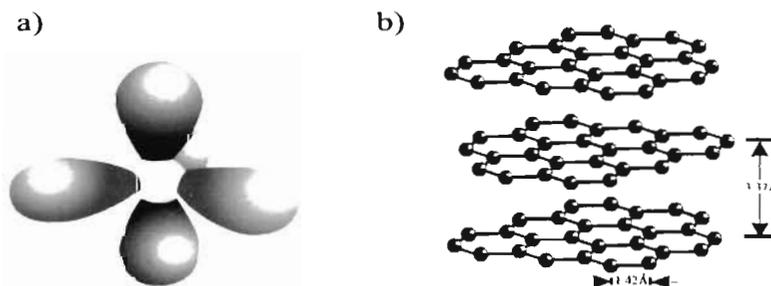


Figura 1.5: a) Hibridación  $sp^2$  del átomo de carbono: Poliacetileno  $(HC - CH -)_n$ . b) En el grafito los átomos forman capas de anillos hexagonales unidas por fuerzas de Van Der Waals[4], dando lugar a una estructura tridimensional.

El grafito es otro ejemplo de hibridación  $sp^2$  que produce una estructura bidimensional como la que se muestra en la figura 1.5b. Este tipo de hibridación también forma estruc-

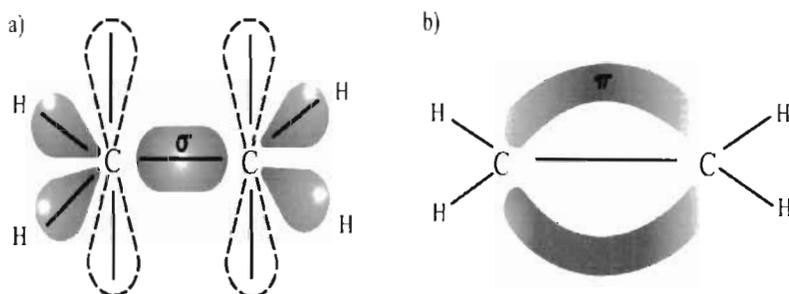


Figura 1.6: a) Orbitales  $\sigma$  y b) Orbitales  $\pi$  en la hibridación  $sp^2$ .

turas cero-dimensionales para la familia de fullerenos y estructuras unidimensionales para los nanotubos.

### 1.2.3. Hibridación $sp$

En este caso sólo participan un orbital  $s$  y uno de los tres  $p$ , formando orbitales híbridos  $sp$ , quedando dos orbitales  $p$  sin hibridar (fig 1.7). Los enlaces son formados entre los orbitales híbridos  $sp$  formando enlaces  $\sigma$ , y los otros 2 orbitales sin hibridar que se encuentran perpendiculares uno del otro forman enlaces débiles  $\pi$ . El ángulo formado entre los dos orbitales híbridos  $sp$  es de aproximadamente  $180^\circ$ . Como ejemplo de esta hibridación está el acetileno, en donde dos átomos de carbono se unen a dos de hidrógeno formando los orbitales  $\sigma$  (figura 1.8a) y los que quedan sin hibridar forman los enlaces  $\pi$  de menor energía (figura 1.8b). De esta forma un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$  dan un triple enlace  $HC \equiv CH$ .

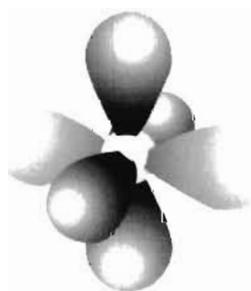
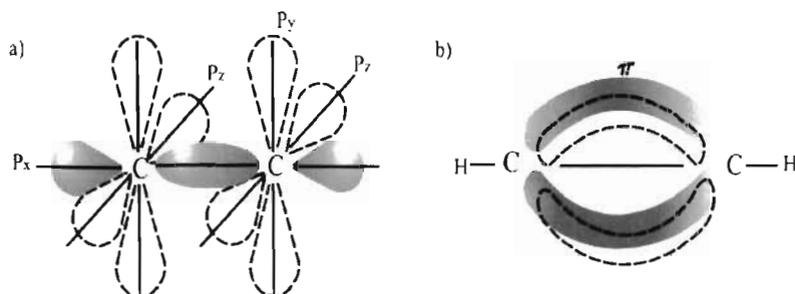


Figura 1.7: Hibridación  $sp$  del átomo de carbono: Acetileno  $HC \equiv HC$

En general para una hibridación  $sp^n$ ,  $n + 1$  electrones se encuentran en el orbital híbrido  $\sigma$  y  $4 - (n + 1)$  electrones en el orbital  $\pi$ . La hibridación  $sp^n$  es importante para determinar la dimensionalidad de moléculas y sólidos basados en el carbono, el cual es el único elemento de la tabla periódica que tiene isómeros en 0D, 1D, 2D y 3D (cuadro 1.1)[9].

Figura 1.8: a) Orbitales  $\sigma$  y b) Orbitales  $\pi$  en la hibridación  $sp$ .

Dimensión	0D	1D	2D	3D
Isómero	$C_{60}$ fullerenos	nanotubo	fibra grafito	diamante amorfo
Hibridación	$sp^2$	$sp^2(sp)$	$sp^2$	$sp^3$
Longitud del enlace (Å)	1,40(C - C), 1,46(C - C)	1,44(C - C)	1,42(C - C)	1,54(C - C)
Propiedades electrónicas	Semiconductor $E_g = 1,9eV$	metal o Semiconductor	Semimetal	aislante $E_g = 5,47eV$

Cuadro 1.1: Isómeros de carbono[9].

## 1.3. Nanotubos de carbono

### 1.3.1. Estructura

En la formación del grafito, los orbitales híbridos  $sp^2$  se enlazan formando hexágonos, donde todos los enlaces  $\sigma$  están en el plano  $xy$ . Estos hexágonos se unen paralelamente formando láminas, las cuales interactúan por medio de fuerzas de Van der Waals<sup>2</sup>. La separación entre éstas es de  $3,37\text{Å}$ , la cual es mucho más grande que la distancia entre dos átomos de carbono vecinos ( $a_{c-c} = 1,42\text{Å}$ ) [10] (fig.1.5b).

A menudo se utiliza la estructura del grafito en 2D como primera aproximación del grafito en 3D en el cálculo de su estructura electrónica, como es mostrado en la sección 1.3.2. Esta aproximación del grafito en 2D consiste en una lámina de grafito generalmente conocida como grafeno o lámina de grafeno. La celda unitaria para el grafeno en el espacio real y recíproco se muestra en la figura 1.9.

Cada átomo de carbón en el grafeno tiene cuatro electrones de valencia, de los cuales tres se encuentran en los orbitales que forman los enlaces híbridos  $\sigma$  en el plano  $xy$ . el cuarto está en el orbital sin hibridar  $2p_z$ , que se encuentra perpendicular a los otros 3. Debido a que los 3 electrones forman enlaces co-planares estos no participan en la conductividad, por lo tanto el grafito sólo tendrá un electrón de conducción en el orbital  $2p_z$  por átomo de carbono. Esta aproximación del grafito en 2D (plano de la red hexagonal) es útil para determinar algunas propiedades de estados electrónicos en los nanotubos de carbono, ya que la estructura básica de un NT está basada en una lámina de grafito

<sup>2</sup>Las fuerzas de Van der Waals unen a grupos de átomos mediante una atracción electrostática débil. La energía para romper estos enlaces débiles es mucho más pequeña que la que se necesita para romper los enlaces covalentes que mantienen unidos al resto de los átomos en una molécula [4].

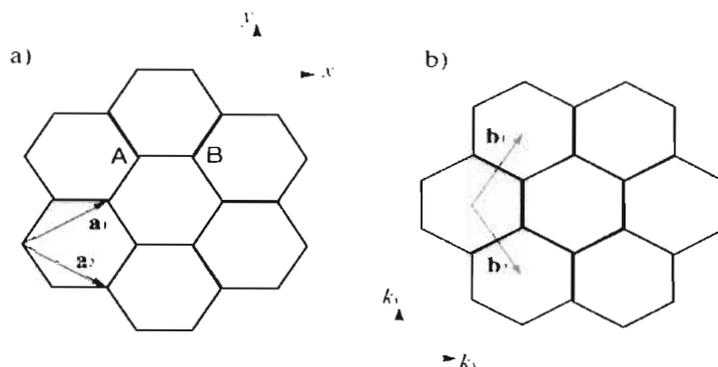


Figura 1.9: Dos átomos de carbono se encuentran en la celda unitaria del grafeno. a) En el espacio real los vectores de la red son  $a_1$  y  $a_2$ . b) La red recíproca está definida por los vectores  $b_1$  y  $b_2$ .

(grafeno) enrollada (fig. 1.10).

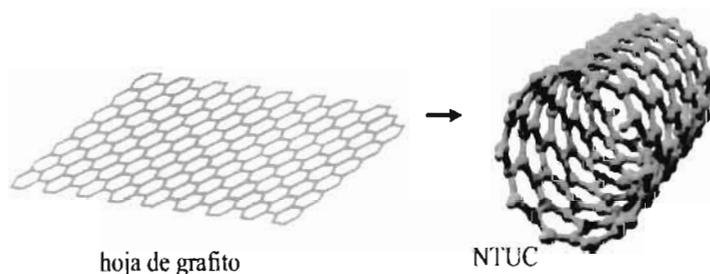


Figura 1.10: Ilustrativamente, tomando una hoja de grafito y enrollándola puede formarse un nanotubo de una capa.

Generalmente, los NTsUC tienen un diámetro de aproximadamente  $0,7 - 10\text{nm}$  y una longitud del orden de micras, por lo que su razón longitud/diámetro es de aproximadamente  $10^4 - 10^5$  y debido a esto es que se les considera estructuras unidimensionales.

Los nanotubos de carbono están cubiertos en sus extremos por tapas formadas de 6 pentágonos y un cierto número de hexágonos, de forma que cierre perfectamente la estructura. Esta tapa constituye exactamente el hemisferio de un fullereno  $C_{60}$  (fig. 1.11).

Estas estructuras unidimensionales pueden ser clasificadas de acuerdo a la dirección en que una lámina de grafito sea enrollada, es decir la orientación que los hexágonos puedan llegar a tener respecto al eje del nanotubo. Se considerará ahora la estructura periódica a lo largo del eje del nanotubo sin tomar en cuenta las tapas.

La estructura de un NTUC puede describirse considerando una lámina de grafito (fig 1.12), en la que se define un vector  $\overline{OA}$ , el cual corresponde a una sección perpendicular al eje del nanotubo, y un vector  $\overline{OB}$  que está en dirección del eje del nanotubo. Tomando esta hoja de grafito y enrollándola de tal forma que el punto O y el punto A coincidan, al igual que el punto B y B', se obtiene un nanotubo armchair (fig 1.13a). Por otra parte si se unen los puntos O y B y los puntos A y B' se obtiene un nanotubo zig-zag (fig.1.13b). El nanotubo quiral (fig 1.13c) es obtenido enrollando casi arbitrariamente una hoja de grafito. Los nanotubos armchair y zig-zag pueden ser clasificados como aquirales.

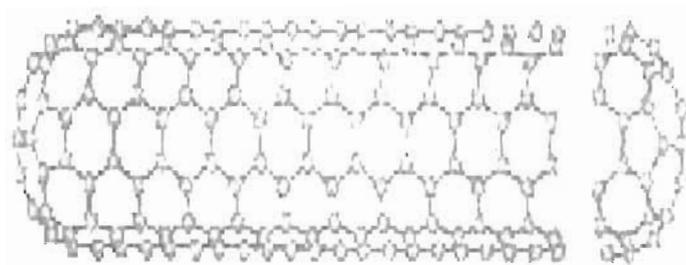


Figura 1.11: Las tapas que cubren los extremos de un nanotubo son los hemisferios de un fullereno  $C_{60}$ [11].

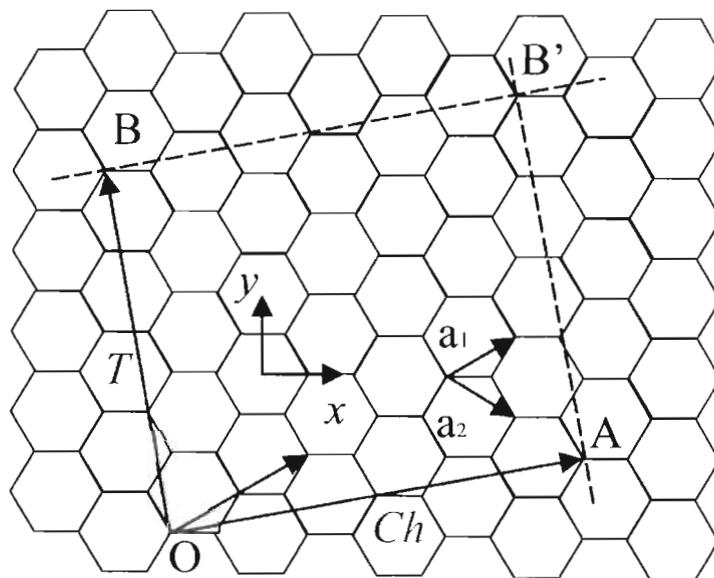


Figura 1.12: Red de hexágonos de un nanotubo[9].

los cuales se distinguen porque su imagen especular es idéntica a la original, lo que no sucede con los nanotubos quirales. Los vectores  $\overline{OA}$  y  $\overline{OB}$  definen el vector quiral  $C_h$  y el vector translacional  $T$ , respectivamente. El vector quiral puede ser expresado por los vectores unitarios reales  $a_1$  y  $a_2$  de la forma[9]:

$$C_h = na_1 + ma_2 = (n, m) \quad (n, m \text{ son enteros } 0 \leq |m| \leq n,) \quad (1.1)$$

donde

$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right); \quad a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right) \quad (1.2)$$

son los vectores que definen la celda unitaria de la red hexagonal, siendo  $a$  el parámetro de red del nanotubo, aclarando que  $a_1$  y  $a_2$  no son ortogonales una de otra, ya que el producto interno entre éstas es[9]:

$$a_1 \cdot a_1 = a_2 \cdot a_2 = a^2, \quad a_1 \cdot a_2 = \frac{a^2}{2} \quad (1.3)$$

Símbolo	$\theta^a$	$C_h^b$	Forma de sección transversal
Armchair	$30^\circ$	$(n, n)$	Tipo silla
Zig-zag	$0^\circ$	$(n, 0)$	Tipo sierra
Quiral	$0^\circ <  \theta  < 30^\circ$	$(n, m)$	Mezcla tipo silla - sierra

Cuadro 1.2: Tipos de nanotubos. a) Ángulo quiral. b) Vector quiral

donde  $a = |a_1| = |a_2| = 1,44A \cdot \sqrt{3} = 2,49A^3$ .

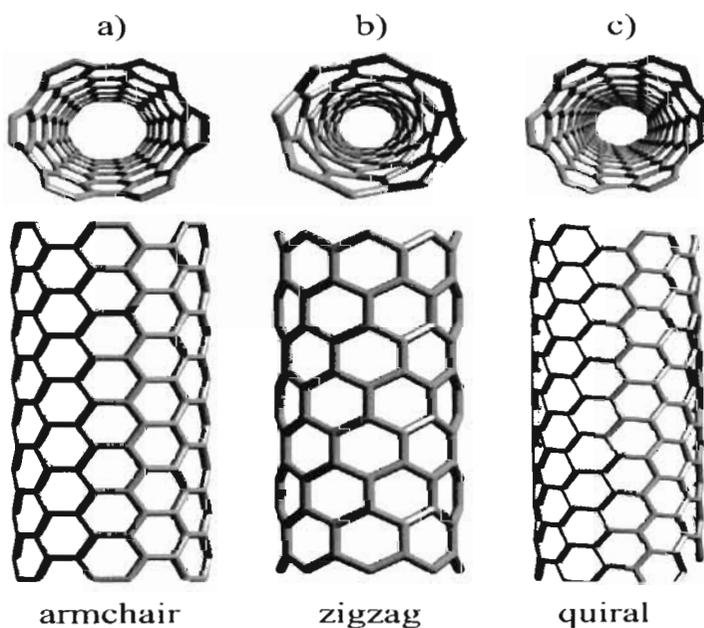


Figura 1.13: Los tres tipos de nanotubos: a) Zig-zag, b) Armchair y c) Quiral

De acuerdo con el cuadro 1.2, un NT armchair corresponde al caso cuando  $n = m$  [ $C_h = (n, n)$ ], un zig-zag cuando  $m = 0$  [ $C_h = (n, 0)$ ] y un nanotubo quiral al resto de los vectores quirales  $(n, m)$ . Por otro lado, el diámetro de un nanotubo está determinado por la longitud del vector quiral  $C_h$ . Los NTsUC con diferentes vectores quirales tienen diferentes propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas. El diámetro ( $d_t$ ) en un NTUC está definido de la siguiente manera[9]:

$$d_t = \frac{L}{\pi}, \quad (1.4)$$

<sup>3</sup>La longitud del enlace C-C para el grafito es de 1,42Å y para los nanotubos de carbono es de 1,44Å.

donde  $L$  es la longitud de la circunferencia del nanotubo y se determina con la siguiente ecuación:

$$L = |C_h| = \sqrt{C_h \times C_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.5)$$

Además, existe también un ángulo quiral que define el ángulo de inclinación de los hexágonos con respecto a la dirección del eje de los nanotubos. Éste está definido por los vectores  $C_h$  y  $a_1$  en un rango de  $0^\circ < |\theta| < 30^\circ$ , debido a la simetría hexagonal de la red. De la simetría de la red, el ángulo quiral  $\theta$  se define como el producto interno de  $C_h$  y  $a_1$ :

$$\cos\theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h| |a_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (1.6)$$

de esta forma el ángulo quiral está directamente relacionado con el vector quiral  $(n, m)$ . Particularmente, el nanotubo zig-zag corresponde a  $\theta = 0^\circ$  y el armchair a  $\theta = 30^\circ$ .

Los nanotubos además, como toda estructura cristalina, tienen invariancia translacional ( $T$ ), la cual se define como[9]:

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 \equiv (t_1, t_2) \quad t_1, t_2 \text{ enteros.} \quad (1.7)$$

Este vector es paralelo al eje del nanotubo y perpendicular al vector quiral  $C_h$ . Combinando las ecuaciones (1.1), (1.3) y (1.7) resultan:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, \quad (1.8)$$

donde  $d_R$  es el máximo común divisor de  $2m+n$  y  $2n+m$ . De esta forma se obtiene el vector de translación reducido, que al aplicarlo sobre un nanotubo  $(n, m)$  permanecerá invariante.

Otro de los parámetros que se puede calcular en los nanotubos es el número de hexágonos en su celda unitaria ( $N$ ), dividiendo su área  $|C_h \times T|$  entre el área de un hexágono  $|a_1 \times a_2|$  resultando[9]:

$$N = |C_h \times T| / (|a_1 \times a_2|); \quad N = \frac{2(m^2+n^2+nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}. \quad (1.9)$$

Para conocer el número de átomos de carbono por celda unitaria en el nanotubo, simplemente multiplicamos el número de hexágonos por 2, ya que cada uno contiene dos átomos de carbono.

$$\text{Número de átomos de carbono u orbitales } 2p_z = 2N \quad (1.10)$$

Estos son algunos de los parámetros más importantes presentes en NTsUC, los cuales se resumen en el cuadro 1.3 y cuyos valores numéricos pueden ser obtenidos para un nanotubo específico en el Apéndice A.

Por otro lado, es importante definir la zona de Brillouin de los nanotubos, para poder determinar los electrones que participan en la conducción, que son los que se encuentran en la vecindad de esta zona. La zona de Brillouin puede ser obtenida a partir de la red

Símbolo	Nombre	Fórmula	Valor
$a$	Long. de vector unitario	$a = \sqrt{3}a_c \quad c = 2,49A$	$a_{c.c} = 1,44A$
$a_1, a_2$	Vectores unitarios	$(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}), (\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2})$	Coordenadas $x, y$
$C_h$	Vector quiral	$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$	$(0 \leq  m  \leq n)$
$L$	Longitud de $C_h$	$L =  C_h  = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	
$d_t$	Diámetro	$d_t = \frac{L}{\pi}$	
$\theta$	Ángulo quiral	$\cos\theta = \frac{C_h \cdot a_1}{ C_h   a_1 } = \frac{2n+1}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$\tan\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+1}$
$T$	Vector translacional	$T = t_1a_1 + t_2a_2 \equiv (t_1, t_2)$ $t_1 = \frac{2m+1}{d_R}, \quad t_2 = \frac{2n+1}{d_R}$	$\gcd(t_1, t_2) = 1$ , $\gcd = \text{greatest common denominator}$
$T'$	Longitud de $T$	$T' =  T  = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	
$N$	Número de hexágonos en la celda unitaria del nanotubo	$N = \frac{ C_h \times T }{ a_1 \times a_2 } = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}$	

Cuadro 1.3: Parámetros principales de nanotubos de carbono[9].

recíproca.

Como se definió anteriormente, los vectores  $C_h$  y  $T'$  (OAB'B) corresponden a la celda unitaria en el espacio **real** del nanotubo. Los vectores de la red recíproca del nanotubo son  $K_1$  y  $K_2$  para  $C_h$  y  $T'$ , respectivamente. Los vectores de la red recíproca  $K_1$  y  $K_2$  pueden obtenerse a partir de las ecuaciones 1.8 y 1.9 y con las siguientes relaciones[9]:

$$\begin{aligned}
 C_h \cdot K_1 &= 2\pi, & T' \cdot K_1 &= 0, \\
 C_h \cdot K_2 &= 0, & T' \cdot K_2 &= 2\pi,
 \end{aligned}
 \tag{1.11}$$

obteniendo finalmente:

$$K_1 = \frac{1}{N}(-t_2b_1 + t_1b_2), \quad K_2 = \frac{1}{N}(mb_1 - nb_2).
 \tag{1.12}$$

La zona de Brillouin del nanotubo se puede definir a partir de la zona de Brillouin del grafeno la cual a su vez se obtiene de su red recíproca<sup>4</sup>. La figura 1.14 muestra la zona de Brillouin del grafeno y la zona de Brillouin de los nanotubos. Los puntos  $\Gamma$ ,  $K$  y  $M$  son los puntos de mayor simetría de la zona de Brillouin(fig 1.15).

Estos puntos son de gran utilidad cuando se definen las energías de dispersión, ya que para valores del vector de onda  $k$ , hay un rango de energías asociados a éstos.

<sup>4</sup>La zona de Brillouin es obtenida en el apéndice B

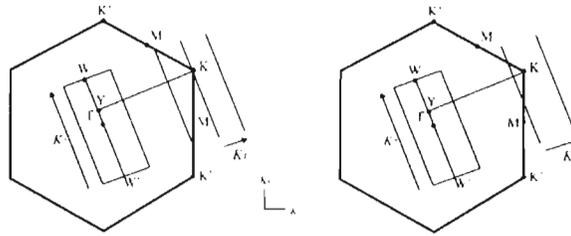


Figura 1.14: La zona de Brillouin de los nanotubos corresponde al segmento de línea  $WW'$ , Los puntos  $K$ ,  $\Gamma$  y  $M$  corresponden a los puntos de mayor simetría en la zona de Brillouin del grafeno[12].

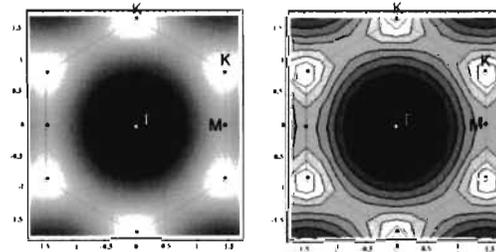


Figura 1.15: Se muestran los puntos de más alta simetría  $\Gamma$ ,  $K$  y  $M$ .

Los nanotubos poseen un comportamiento inherentemente metálico, debido a que el grafito en 2D es un metal con gap cero para excitaciones del electrón que corresponden a las 6 esquinas del hexágono (puntos  $K$ ). Sin embargo para los nanotubos, debido a la estructura cerrada en forma circular, no todos los vectores de onda son permitidos, ya que los vectores de onda asociados con la dirección circular toman valores cuantizados<sup>5</sup>. La zona de Brillouin del grafito es entonces reducida a una zona de Brillouin en 1D para los nanotubos como puede verse en la figura 1.14. Los vectores de onda permitidos corresponden a líneas paralelas a  $WW'$ , que son las que corresponden a las líneas paralelas al vector de la red recíproca  $K_2$  y que se repiten cada  $\mu K_1$  veces, donde  $\mu$  corre desde 0 hasta  $N - 1$ . Estos  $N$  vectores de onda  $\mu K_1$  dan lugar a vectores de onda cuantizados en la dirección circular del nanotubo correspondiente al vector  $C_h$ . La longitud de los vectores de onda asociados a la dirección transversal para un nanotubo de longitud infinita es  $\frac{2\pi}{T}$  y para uno de longitud finita es  $\frac{2\pi}{L_t}$  [13].

Si para un cierto nanotubo las líneas o zonas de Brillouin  $WW'$  pasan a través de las esquinas del hexágono (puntos  $K$ ), el nanotubo será metálico. Sin embargo, la estructura de bandas de energía da cuenta más clara de su comportamiento metálico y semiconductor, para esto se analizará su estructura electrónica.

### 1.3.2. Estructura electrónica

Como se ha visto, la estructura de un nanotubo es la de una hoja de grafeno enrollada, así que su estructura electrónica puede obtenerse a partir de la aproximación en 2D para

<sup>5</sup>Esto es debido a que cuando un electrón se mueve alrededor de la circunferencia del nanotubo, sólo puede estar en estados que sean un número entero de la longitud de onda, si no fuera así el electrón sufriría interferencia destructiva consigo mismo.

la estructura electrónica del grafito. Para el cálculo de las energías de dispersión sólo se consideran electrones de los orbitales  $\pi$ , debido a que son estos los que forman las bandas de energía que son las más importantes para determinar las propiedades de estado sólido y transporte. En la celda unitaria para una lámina de grafito, se tiene un electrón  $\pi$  por átomo de carbono<sup>6</sup>, esto da lugar a dos bandas de energía  $\pi$  degeneradas :  $\pi$  y  $\pi^*$  llamadas banda enlazante y antienlazante y que corresponden a la banda de valencia y de conducción respectivamente. Se puede observar en la figura 1.16 que existe un gap tendiendo a cero en el punto  $K$ , esto se debe que los espacios que ocupan dos átomos de carbono en la red hexagonal son equivalentes uno del otro, y si no lo fueran existiría una energía de gap entre las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ . Debido a que los vectores de onda en la dirección circular toman valores cuantizados y los valores del vector de onda asociados a la dirección longitudinal permanecen constantes, las bandas de energía consistirán de un grupo de energías de dispersión unidimensionales, que corresponden a una sección transversal de las energías de dispersión del grafito en 2D (fig. 1.16). Estas energías son obtenidas a partir de la ecuación 1.14 como se muestra en el apéndice C. El que exista un gap cero en el punto  $K$ , da lugar a efectos cuánticos en la estructura electrónica de los nanotubos de carbono.

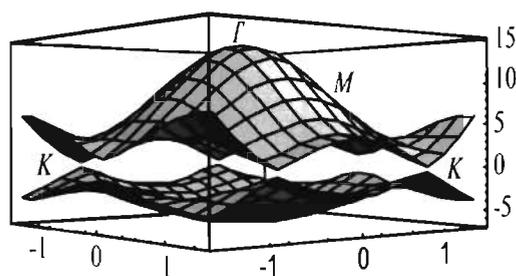


Figura 1.16: Energía de dispersión del grafito en 3D.

Un nanotubo puede ser metálico o semiconductor, y las condiciones para que cumpla una u otra propiedad pueden ser descritas por medio del vector unitario de la red recíproca  $K_1$  y uno de los puntos de más alta simetría de la zona de Brillouin ( $K$ ).

En la figura 1.14 puede definirse un vector  $\overline{YK}$  que sea perpendicular a la zona de Brillouin del nanotubo y que pase por uno de los puntos de más alta simetría definido como  $K$ . La condición para que un nanotubo sea metálico es que si la razón de la longitud del vector  $\overline{YK}$  a  $K_1$  es un entero entonces el nanotubo es metálico. Esto significa que si la zona de Brillouin de un nanotubo ( $WW'$ ) pasa por el punto  $K$ , en donde en las bandas de energía  $\pi$ ,  $\pi^*$  y la densidad de estados al nivel de Fermi tienen un valor finito, los nanotubos serán metálicos. Si por otra parte la línea  $WW'$  no pasa por  $K$ , se observa que existe una energía de gap entre la banda de valencia y la de conducción, entonces el nanotubo será semiconductor.

Esta condición puede expresarse en términos de los vectores de quiralidad  $(n, m)$ [9]:

$$\overline{YK} = \frac{2n+m}{3} K_1. \quad (1.13)$$

<sup>6</sup>Recordando que la celda unitaria del grafito tiene dos átomos de carbono, por lo que se tienen 2 electrones  $\pi$  por celda unitaria.

Un nanotubo será metálico si los vectores de quiralidad cumplen:  $(2n + m)$  o  $(n - m)$  múltiplos de 3, y serán semiconductores si no cumplen esta condición (fig 1.17).

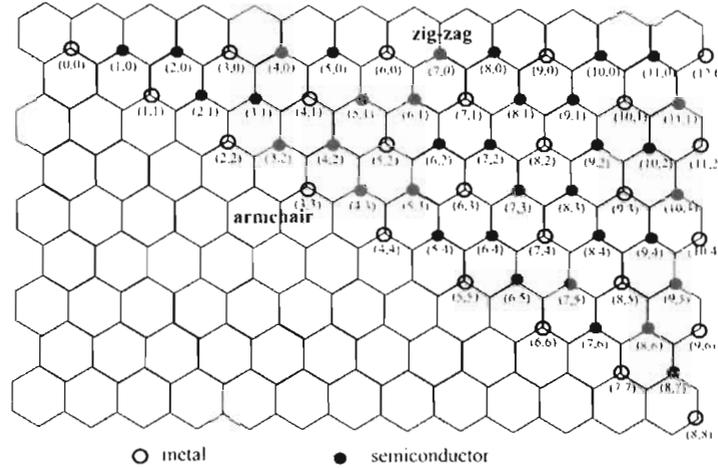


Figura 1.17: Un nanotubo puede ser metálico o semiconductor.  $\frac{1}{3}$  de los nanotubos zig-zag son metálicos y el resto semiconductores. En general todos los nanotubos armchair son metálicos.

### 1.3.3. Energía de dispersión y densidad de estados de nanotubos armchair y zig-zag

Una forma sencilla de obtener las energías de dispersión de estos dos tipos de nanotubos, es considerar la relación de energía de dispersión para el grafito en 2D[12, 14], la cual puede obtenerse con la aproximación de enlace fuerte (TBM: Tight Binding Method) también conocido como LCAO (Linear Combination Atomic Orbitals) o aproximación de Bloch que es descrito en el apéndice D. En el presente trabajo no se han realizado los cálculos y sólo se ha tomado el resultado que arroja esta aproximación[15]:

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm\gamma(1 + 4\cos(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2})\cos(\frac{k_y a}{2}) + 4\cos^2(\frac{k_y a}{2}))^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

De la sección anterior, la zona de Brillouin de un nanotubo corresponde a segmentos de línea  $WW'$ , los cuales se encuentran paralelos al vector de la red recíproca  $K_2$ . Debido a que los vectores de onda en la dirección circular del nanotubo toman valores cuantizados<sup>5</sup>, los segmentos de línea  $WW'$  se repetirán en valores discretos desde 0 hasta  $N - 1$  ( $N$  está dado por la ecuación 1.9) en la dirección del vector de la red recíproca  $K_1$ . De esta forma ahora sólo se tendrá un grupo de energías de dispersión correspondientes al vector  $K_2$ <sup>7</sup>, ya que el vector  $K_1$  adoptó valores cuantizados (figura 1.18).

De la ecuación de energía para el grafito (Ec. 1.14) y considerando que el número de hexágonos en un cristal es  $n$ , se tiene:

$$e^{\frac{ik\sqrt{3}a}{2}} = 1. \quad (1.15)$$

<sup>7</sup>En dirección  $k_y$  para nanotubos armchair y en dirección  $k_x$  para nanotubos zig-zag.

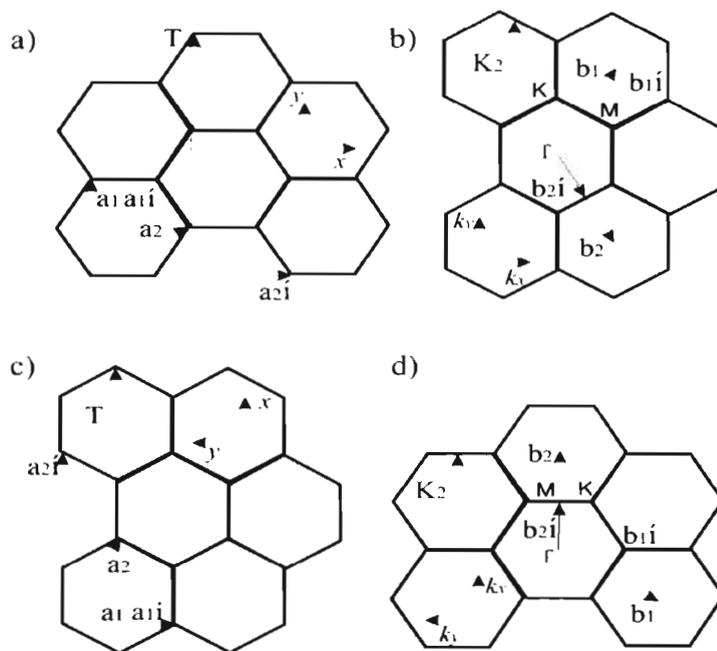


Figura 1.18: Los vectores  $a_i$ ,  $a'_i$ ,  $b_i$  y  $a'_i$  son los vectores de la red real a) y c) y recíproca b) y d) para un nanotubo armchair y para un nanotubo zig-zag[14].

de donde resulta que los valores de  $k$  consistentes con las condiciones periódicas para un nanotubo armchair son:

$$(k_x^q n_x \sqrt{3a})/2 = \frac{\pi q}{n_x} \quad k_x^q n_x \sqrt{3a} = 2\pi q; \quad (q = 1, \dots, n_x), \quad (1.16)$$

entonces

$$k_x^q = \pm \frac{2\pi q}{n_x \sqrt{3a}}; \quad (q = 1, \dots, n_x). \quad (1.17)$$

De esta forma se obtienen las energías de dispersión para un nanotubo armchair ( $C_h = (n, n)$ ) en una dimensión:

$$E_y^q(k) = \pm \gamma \left( 1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n_x}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (q = 1, \dots, n_x), \quad (1.18)$$

donde los máximos de energía se obtienen en el rango  $(-\pi < ka < \pi)$ , en donde  $k$  es un vector unidimensional a lo largo del nanotubo y los signos  $\pm$  corresponden a la banda de conducción y de valencia respectivamente[14].

Las bandas de energía para un nanotubo zig-zag ( $C_h = (n, 0)$ ) son obtenidas bajo la condición de periodicidad del vector  $k_y^q$ :

$$k_y^q = \pm \frac{2\pi q}{n_y a}; \quad (q = 1, \dots, n_y) \quad (1.19)$$

Esta condición aplicada a la ecuación de energías del grafeno, da como resultado[14]:

$$E_q^z(k) = \pm\gamma(1 \pm 4\cos(\frac{\sqrt{3}ka}{2})\cos(\frac{q\pi}{n_y}) + 4\cos^2(\frac{q\pi}{n_y}))^{\frac{1}{2}} \quad (q = 1, \dots, n_y), \quad (1.20)$$

Para este caso los máximos de energía son en el rango  $(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}})$ .

Las energías de dispersión para nanotubos armchair (5,5) y zig-zag (9,0) y zig-zag (10,0)<sup>8</sup> son mostradas en la figura 1.19:

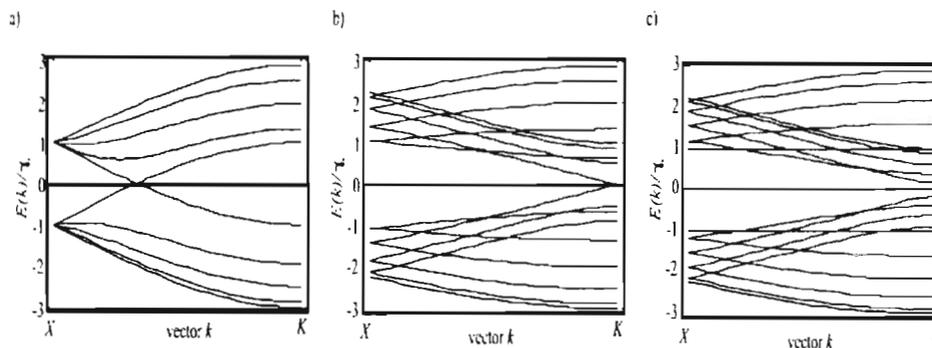


Figura 1.19: Relación de la energía con el vector de onda para a) nanotubo armchair (5,5), b) nanotubo zig-zag (9,0) y c) nanotubo zig-zag (10,0).

De la figura 1.19 se observa como varía la energía electrónica de estos nanotubos con respecto al vector de onda. El nivel de Fermi se encuentra en  $E_F = 0$  y los estados de más baja energía están completamente ocupados mientras que los de más alta energía se encuentran completamente vacíos. Para los nanotubos armchair (5,5) (fig 1.19a) y zig-zag (9,0) (fig. 1.19b) se necesita solamente una baja energía de excitación (ej. 0,14eV para un nanotubo zig-zag (9,0)) para pasar un electrón a un estado desocupado, por lo tanto estos nanotubos serán metálicos. Para el nanotubo zig-zag (10,0) existe una brecha de energías prohibidas (gap) entre las bandas de valencia y de conducción (fig. 1.19c), por lo tanto este nanotubo es semiconductor. Puede deducirse entonces que un pequeño incremento en el diámetro modifica considerablemente las propiedades de conducción de un nanotubo.

Por otra parte, la densidad de estados (DOS: Density of States) ayuda a ver la cantidad de estados disponibles por unidad de volumen, por unidad de energía alrededor de una energía  $E$ . Para todos los nanotubos metálicos, independientemente de su diámetro y quiralidad, la densidad de estados como función de la energía de Fermi ( $N(E_F)$ ) por unidad de longitud a lo largo del eje del nanotubo es una constante dada por:

$$N(E_F) = \frac{8}{\sqrt{3}\pi a \gamma_0}, \quad (1.21)$$

donde  $a$  es la constante de red de la lámina de grafito y  $\gamma_0$  es la energía de traslape entre primeros vecinos. Como se ha visto, la conducción se da principalmente a lo largo del eje del nanotubo ya que los electrones se encuentran confinados en la dirección radial. Esto produce una densidad de estados caracterizada por picos, donde a cada uno de estos le corresponde un vector de onda, conocido como punto crítico en la zona de Brillouin. En

<sup>8</sup>Ver el apéndice C

la figura 1.20 se muestra la densidad de estados para un nanotubo armchair (5,5), el cual es metálico y sin embargo muestra una pequeña energía de gap ( $E_g$ ).

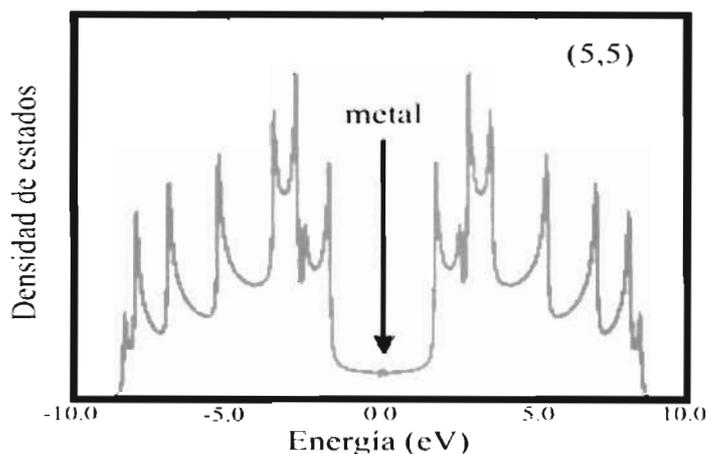


Figura 1.20: Densidad de estados para nanotubo armchair (5,5).

#### 1.3.4. Principales propiedades electrónicas, químicas y mecánicas y aplicaciones

De acuerdo con las características que presentan los nanotubos, actualmente son aplicados en distintas áreas tecnológicas e inclusive una gran cantidad de aplicaciones potenciales son estudiadas. A continuación se listan sus propiedades, y de acuerdo a estas sus actuales y posibles aplicaciones.

##### Propiedades electrónicas

Una de las características de los nanotubos de más alto impacto tecnológico es la propiedad que tienen de comportarse como metales o semiconductores, dependiendo de su diámetro y quiralidad. En la práctica es necesario llevar a cabo mediciones de transporte de carga, para conocer que tipo de comportamiento presentan. Las primeras mediciones de transporte en nanotubos que se realizaron fueron sobre “manojos” de nanotubos[16], de los cuales se describió su comportamiento como semimetales. Poco tiempo después se realizaron mediciones en nanotubos en bulto pero altamente alineados y densamente empaquetados[17], en donde se determinó que la resistividad es más alta en dirección perpendicular a los nanotubos que su dirección axial. Los resultados medidos en la dirección axial o paralela concordaban con aquellos medidos por Langer et al. en manojos aislados de nanotubos[18]. Langer y su grupo realizaron también por primera vez mediciones de transporte de carga en nanotubos individuales[19]. Encontraron que en el transporte eléctrico de estos nanotubos ocurrían efectos de interferencia de electrones, efecto que también ocurría en conductores desordenados de baja dimensionalidad. También, se observó que el proceso de conducción se realizaba en 2D, es decir sólo hacia delante y atrás en dirección axial del nanotubo. Se continuaron realizando mediciones de transporte en manojos de nanotubos[20, 21], pero aún quedaba mucho por demostrar, como por

ejemplo, que los nanotubos deberían actuar como metales, en los que la conducción de electrones es completamente libre, pero esto no se había podido demostrar por la desventaja de utilizar nanotubos multicapa o aún peor, manojos de nanotubos multicapa, de forma que el contacto entre tubo y tubo limitaba el movimiento libre de electrones, como cuando ocurre cuando existen defectos en la estructura cristalina. Era necesario realizar mediciones en nanotubos de una capa. Las características que hacen a los nanotubos tan especiales, fueron demostradas por Tans et al.[13], al utilizar NTsUC, demostrando además su comportamiento balístico en una distancia de  $140nm$ , característica que es enormemente aprovechada para la fabricación de dispositivos nanoestructurados.

En los años 70's se propuso por primera vez la utilización de moléculas individuales como lo son los nanotubos para la fabricación de dispositivos[22]. Las ventajas de utilizar moléculas individuales para la fabricación de dispositivos, en específico transistores, son descritas en el apéndice E.

Otra de las propiedades de los nanotubos es la emisión de campo, efecto cuántico en el que bajo un campo eléctrico suficientemente alto, los electrones que se encuentran cerca del nivel de Fermi pueden pasar a través de una barrera de energía por efecto túnel y escapar al nivel de vacío. Uno de los primeros trabajos en los que se estudia esta propiedad en los nanotubos fué realizada por Rinzier et al.[23] al utilizar nanotubos individuales con las puntas abiertas. Ellos encontraron que cuando las puntas de los nanotubos se encontraban abiertas a temperatura ambiente, el campo de emisión resultaba ser más intenso que cuando eran calentadas con láser a temperatura ambiente. De este hecho concluyeron que estos nanotubos emisores se comportaban como alambres atómicos a temperatura ambiente, emitiendo corrientes de  $0,1$  a  $1\mu A$  con un voltaje de operación de  $80V$  *olts*.

Por otro lado, otra de las primeras mediciones de emisión de campo realizadas en medio ambiente fueron realizadas en películas de NTsMC alineados perpendicularmente a un sustrato inerte[17]. Con este arreglo se observaron densidades de corriente de emisión de campo de  $0,1mA/cm^2$  aplicando voltajes menores que  $200V$  y densidades de corriente mayores a  $100mA/cm^2$  a  $700V$  en una área de emisión de  $1mm^2$ . El haz obtenido con este arreglo resultó estable en medio ambiente y mantuvo su desempeño a tiempos largos.

Otro de los trabajos pioneros en reportar emisión de campo en nanotubos, señalan que a un voltaje de  $200V$ , nanotubos alineados aleatoriamente presentan emisión de corriente de  $400mA/cm^2$ [24]. Por otro lado se ha demostrado además que el proceso de emisión es muy sensible a pequeñas cantidades de impurezas depositadas sobre la superficie de los nanotubos. Específicamente se han dopado NTsMC individuales con nitrógeno y se ha observado que presentan una emisión de campo comparable con los mejores emisores metálicos[25]. A partir de estos trabajos el esfuerzo por encontrar formas en que estos nuevos emisores de campo pudieran ser aplicados en dispositivos reales, rindieron fruto en el trabajo de Wang et al.[26], en el que se reporta la fabricación de una pantalla plana basada en nanotubos de carbono crecidos sobre un sustrato de vidrio, donde se exhibe una uniformidad en la emisión de campo, bajo una señal de  $\pm 150V$ . Este trabajo marca la pauta para el comienzo de una serie de investigaciones para la aplicación de nanotubos en dispositivos exhibidores de pantalla plana[27], lámparas de rayos catódicos[28] y fuentes de rayos X[29]. Uno de los trabajos más actuales sobre emisión de campo con nanotubos de carbono, es el presentado por Tsai et al., en donde reporta la fabricación y prueba de un panel-fuente de luz visible. Este panel de  $25cm^2$  trabaja con  $18V DC$  con una corriente de

20mA y tiene una emisión de luz visible uniforme con una luminancia de  $500\text{cd/m}^2$ [30].

### Propiedades químicas y mecánicas

Los nanotubos de carbono son químicamente inertes y reaccionan solo bajo condiciones extremas o altas temperaturas con oxígeno o hidrógeno. Resultados recientes[31] muestran que la interacción de hidrógeno con nanotubos de carbono es muy débil, y que un ligero incremento en la temperatura causa difusión de hidrógeno desde las paredes del nanotubo. Este hecho podría ser aprovechado para la fabricación de celdas electroquímicas[32]. También, debido a su estabilidad química, es posible almacenar nitrógeno gaseoso, confinándolo al reducido volumen de los nanotubos. Se ha demostrado que en altas densidades de arreglos uniformes de nanotubos, un 90 % contienen nitrógeno molecular en su interior[33]. Entre los materiales que es posible almacenar dentro de los nanotubos, se encuentran también los materiales ferromagnéticos, como se verá en el capítulo 2.7.

Además de poseer propiedades de almacenamiento de gases y otros materiales, los nanotubos de carbono pueden ser dopados anclando partículas a su superficie, permitiendo que, por medio de estas partículas puedan realizarse ensambles.

El anclaje de partículas en la superficie de nanotubo, ya sea en los extremos o sobre la longitud del nanotubo, es un factor muy importante para aplicaciones potenciales como nanodispositivos, alambres cuánticos, fibras ultra resistentes y sensores [34]. Uno de los trabajos encaminados a este propósito, fue el realizado por Jiang et al., donde describen el ensamble de nanopartículas de oro en la superficie de nanotubos de carbono[34]. Por otra parte, debido a su estabilidad a altas temperaturas ( $2000^\circ\text{C}$ ) los nanotubos de carbono de doble capa (NTsDC)[35] pueden ser utilizados en materiales compuestos para protección y en dispositivos emisores de campo operando a altas corrientes y a altas temperaturas.

Entre las propiedades que más llaman la atención en los nanotubos son su alta dureza y extraordinaria flexibilidad. Las primeras mediciones del módulo de Young que se realizaron en nanotubos multicapa fueron realizadas a través de MET, en donde midieron un promedio de las amplitudes de vibración[36]. Los valores promedio del módulo de Young para 11 nanotubos fueron de  $1,8\text{TPa}$ ,  $0,40\text{TPa}$  y  $4,15\text{TPa}$ . De este trabajo los autores sugirieron que los nanotubos de menor diámetro tienden a tener un módulo de Young más alto.

Otro de los métodos por los que se ha medido el módulo de Young es por MFA (Microscopía de Fuerza Atómica), en donde se mide la deflexión del nanotubo cuando se le aplica una fuerza con la punta del MFA[37](ver cap. 3.2.2).

En el cuadro 1.4 se muestran los valores del módulo de Young, resistencia tensil y densidad obtenidas en nanotubos de carbono por Lourie et al.[38]. Las condiciones en las que fueron crecidos estos nanotubos son particulares para este trabajo y le dan a los nanotubos características únicas e irreproducibles. La mínima variación en algún parámetro de crecimiento puede alterar las propiedades de los nanotubos.

Estos valores dan una idea de la alta flexibilidad de los NTs con respecto a otros materiales. Estas propiedades pueden ser aprovechadas para la fabricación de materiales compuestos más resistentes y ligeros.

Otras propiedades mecánicas importantes, además de la alta flexibilidad y dureza, son las relacionadas con las fuerzas de interacción, entre ellos y con distintas superficies, lo que

<i>Material</i>	<i>Módulo de Young</i>	<i>Fuerza tensil(GPa)</i>	<i>Densidad(g/cm<sup>3</sup>)</i>
<i>SWNT</i>	10TPa	150	
<i>MWNT</i>	1,28± 0,59TPa	150	2,6
<i>Diamante</i>	1,2TPa		
<i>Acero</i>	208GPa	0,4	7,8
<i>Resina epoxídica</i>	3,5Gpa	0,005	1,25
<i>Madera</i>	16Gpa	0,008	0,6

Cuadro 1.4: Parámetros mecánicos de nanotubos de carbono y otros materiales.

da lugar a efectos de adhesión, fricción, indentación, delaminación, deformación etc. La importancia de estos efectos, recae en las aplicaciones que puedan tener, por ejemplo, en xerografía, adhesión de partículas, tecnología de polvos, procesos cerámicos y lubricantes, en donde la adhesión y fricción son factores relevantes[39, 40, 41].

La tecnología de fricción, lubricación y desgaste entre cuerpos que se encuentran en relativo movimiento, se encuentra dentro del marco de la **Tribología** que engloba el estudio de todos estos procesos desde niveles de fuerzas interatómicas[42]. Los nanotubos presentan propiedades únicas para ser aplicados en este campo, ya que uno de los principales problemas con los lubricantes, es que estos pueden reaccionar químicamente con la superficies sobre las que se deslizan, debido a que en los bordes presentan enlaces sueltos. Los nanotubos, como ya se ha descrito, son estructuras sin la presencia de enlaces sueltos. Además su desempeño tribológico puede ser modificado al introducir defectos en su estructura, o introducir algún material dentro de ésta[40].

De manera general, las propiedades mecánicas, así como las propiedades electrónicas y químicas de los nanotubos, se ven afectadas por sus dimensiones, las condiciones bajo las que son sintetizados, si son de capa única, multicapa o si están llenos con algún material, etc.[43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52].

Por lo tanto, las propiedades de los nanotubos dependen de las técnicas y de las condiciones con las que son fabricados, por lo que, con un buen control sobre los parámetros de síntesis, es posible obtener nanotubos con las características y propiedades requeridas para una aplicación específica.

# Bibliografía

- [1] A.V. Rode, S.T. Hyde, E.G. Gamaly, R.G. Elliman, D.R. McKenzie and S. Bulcock. "Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation", Applied Physics A 69, S755-S788 (1999).
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley. " $C_{60}$ : Buckminsterfullerene", Nature 318, 162-163, (1985).
- [3] S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354, 56-58 (1991).
- [4] D.R. Askeland. "Ciencia e ingeniería de los materiales", International Thomson (1998).
- [5] A.V. Rode, E.G. Gamaly, J.G. Fitz Gerald, S.T. Hyde, B. Luther-Davies, A.I. Veinger, J. Androulakis and J. Giapintzakis. "Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam", Physical Review B 70, 054407(1-9) (2004).
- [6] A.V. Rode, R.G. Elliman, E.G. Gamaly, A.I. Veinger, A.G. Christie, S.T. Hyde and B. Luther-Davies. "Electronic and magnetic properties of carbon nanofoam produced by high-repetition-rate laser ablation", Applied Surface Science 197, 644-649 (2002).
- [7] R.F. Service. "Carbon foam reveals a fleeting magnetic personality", Science 304, 42 (2004).
- [8] F. García y Y. Castells. "Introducción a la química del carbono", ANUIES.
- [9] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. "Physical Properties of carbon nanotubes", Imperial College Press (1998).
- [10] P.R. Wallace. "The band theory of graphite", Physical Review 71, 622-634 (1946).
- [11] [www.suite101.com/files/articles/69000/](http://www.suite101.com/files/articles/69000/)
- [12] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. "Trigonal warping effect of carbon nanotubes", Physical Review B 61, 2981-2990 (2000).
- [13] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs and C. Dekker. "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires" Nature 386, 474-477 (1997).
- [14] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. "Electronic structure of graphene tubules based on  $C_{60}$ ", Physical Review B 46, 1804-1811 (1992).

- [15] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. "Electronic structure of chiral graphene tubules" *Applied Physics Letters* 60, 182204 (1992).
- [16] S.N. Song, X.K. Wang, R.P.H. Chang and J.B. Ketterson. "Electronic properties of graphite nanotubules from galvanomagnetic effects", *Physical Review Letters* 72, 697-700 (1994).
- [17] W.A. de Heer, W.S. Bacsá, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, D. Ugarte. "Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties", *Science* 268, 845-269 (1995).
- [18] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, V. Bayot, C.H. Olk, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede and J.-P. Issi. "Electrical resistance of a carbon nanotube bundle". *Journal Materials Research (USA)* 9, 927-032 (1994).
- [19] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, and J.-P. Issi. "Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube", *Physical Review Letters* 76, 479-482 (1996).
- [20] H. Dai, E.W. Wong, C.M. Lieber. "Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes", *Science* 272, 523-52 (1996).
- [21] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smalley. "Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes", *Science* 275, 1922-1925 (1997).
- [22] A. Aviram and M.A. Ratner. "Molecular rectifiers", *Chemical Physics Letters* 29, 277-283 (1974).
- [23] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert and R.E. Smalley. "Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire", *Science* 269, 1550-1553 (1995).
- [24] P.H. Collins and A. Zettl. "A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 69, 1969-1971 (1996).
- [25] M. Doytcheva, M. Kaiser, M.A. Verheijen, M. Reyes-Reyes, M. Terrones and N. de Jonge. "Electron emission from individual nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* 396, 126-130 (2004).
- [26] Q.H. Wang, A.A. Setlur, J.M. Lauerhaas, J.Y. Dai, E.W. Seeling and R.P.H. Chang. "A nanotube-based field-emission flat panel display", *Applied Physics Letters* 72, 2912-2914 (1998).
- [27] I.S. Jung, L. Seonhoon, H.S. Yoon, Y.C. Sung, I. Kyoung and S.N. Kee. "Patterned selective growth of carbon nanotubes and large field emission from vertically well-aligned carbon nanotube field emitter arrays", *Applied Physics Letters* 78, 901-903 (2001).
- [28] Y. Saito and S. Uemura. "Field emission from carbon nanotubes and its applications to electron sources", *Carbon* 38, 169-182 (2000).

- [29] H. Sugic, M. Tanemure, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi and F. Okuyama. "Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube", *Applied Physics Letters* 78, 2578-2580 (2001).
- [30] J.T.H. Tsai and H.C. Ko. "Plasma illumination devices enhanced by carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 88, 013104 (2006).
- [31] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, G. Froudakis. "Hydrogen storage in carbon nanotubes: A multi-scale theoretical study", *Journal Of Nanoscience And Nanotechnology* 6, 87-90 (2006).
- [32] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W. Van Schalkwijk. "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices", *Nature Materials* 4, 366-377 (2005).
- [33] M. Reyes-Reyes, N. Grobert, R. Kamalakaran, T. Seeger, D. Golberg, M. Ruhle, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones. "Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis", *Chemical Physics Letters* 396, 167-173 (2004).
- [34] K.Y. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones and M. Terrones. "Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes", *Nano Letters* 3, 275-277 (2003).
- [35] Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones and M.S. Dresselhaus. "Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment", *Chemical Physics Letters* 398, 87-92 (2004).
- [36] M.M. Treacy, T.W. Ebbesen and J.M. Gibson. "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", *Nature* 381, 678 (1996).
- [37] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit and L. Zuppiroli. "Mechanical Properties of carbon nanotubes", *Applied Physics A* 69, 255-260 (1999).
- [38] O.Louric, D.M. Cox, H.D. Wagner. "Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes", *Physical Review Letters* 81, 1638-1641 (1998).
- [39] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces* Academic Press, second edition (1991).
- [40] U.S. Schwarz, S. Komura and S.A. Safran. "Deformation and tribology of multi-walled hollow nanoparticles", *Europhysics Letters* 50, 762-768 (2000).
- [41] M.R. Falvo, G. Clary, A. Helser, S. Paulson, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Brooks, Jr., S. Washburn. and R. Superfine. "Nanomanipulation experiments exploring frictional and mechanical properties of carbon nanotubes". *Microscopy and Microanalysis* 4, 504-512 (1999).

- [42] X. Ma, H. Wang and W. Yang. "Tribological Behavior of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes", *Journal of Engineering Materials and Technology* 126, 258-264 (2004).
- [43] J.P. Lu. "Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes", *Physical Review Letters* 79, 1297-1300 (1997).
- [44] C.-H. Kiang, M. Endo, P.M. Ajayan, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus. "Size effects in carbon nanotubes", *Physical Review Letters* 81, 1869-1873 (1998),
- [45] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier and A. Rubio. "Elastic properties of C and  $B_xC_yN_z$  composite nanotubes", *Physical Review Letters* 80, 4502-4505 (1998).
- [46] F. Fisher and C. Brinson. "Carbon nanotubes literature review", Department of Mechanical Engineering, Northwestern University, (2001).
- [47] R.S. Ruoff, Dong Qian and W. K. Liu. "Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements", *Comptes Rendus Physique* 4, 993-1008 (2003).
- [48] A.H. Barber, R. Andrews, L.S. Schadler and H.D. Wagner. "On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 87, 203106 (2005).
- [49] T. Chang, J. Geng and X. Guo. "Chirality- and size-dependent elastic properties of single-walled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 87, 251929 (2005).
- [50] S. Gupta, K. Dharamvir and V.K.Jindal. "Elastic moduli of single-walled carbon nanotubes and their ropes", *Physical Review B* 72, 165428 (2005).
- [51] B. Lukic, J.W. Seo, R.R. Bacsa, S. Delpeux, F. Beguin, G. Bister, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Kis, S. Jency, A.J. Kulik, and L. Forro. "Catalytically grown carbon nanotubes of small diameter have a high Young's modulus", *Nanoletters* 5, 2074-2077 (2005).
- [52] W.J. Price, S.A. Leigh, S.M. Hsu, T.E. Patten and G. Liu. "Measuring the size dependence of Young's modulus using force modulation atomic force microscopy", *Journal of Physical Chemistry A* 110, 1382-1388 (2006).

## Capítulo 2

# Síntesis de nanoestructuras

En este capítulo se presentan las técnicas de síntesis de nanotubos (NTs) utilizadas con más frecuencia. En cada una de estas técnicas los parámetros de crecimiento pueden variar, como por ejemplo, la razón de flujo y la temperatura (siendo los parámetros más comunes). De acuerdo con estas variaciones se obtiene cierto tipo de nanotubos con características únicas. Es por esto que un buen control sobre los parámetros de crecimiento, abre la posibilidad de obtener nanotubos con características requeridas para aplicaciones específicas. Dentro del capítulo también se describe la síntesis de nanotubos utilizados como templates para sintetizar nanoalambres y la importancia de éstos para la tecnología actual.

Los nanotubos identificados por primera vez fueron obtenidos en 1991 por el microscopista Iijima, quien se encontraba analizando una muestra del depósito que se forma en el ánodo al realizar una vaporización por arco eléctrico. Estos nanotubos estaban formados por al menos dos nanotubos concéntricos, es decir, eran nanotubos multicapa (NTsMC)[1] (fig 1.5).

La baja producción de nanotubos impedía realizar pruebas experimentales que pudieran corroborar con algunas predicciones realizadas teóricamente. Una de estas predicciones establecía que las propiedades electrónicas de los nanotubos dependían de su diámetro y grado de helicidad[2]. Hoy en día se sabe que estas predicciones resultaron ciertas[3] ya que casi un año más tarde se logró la síntesis de mayores cantidades de nanotubos. Esto fue posible gracias al trabajo que realizaron Ebessen y Ajayan[3], en el cual se percataron que al aumentar la presión del gas en la cámara de reacción de la vaporizadora de arco eléctrico, aumentaba la cantidad de nanotubos producidos.

Sin embargo, aún muchas de las propiedades de los nanotubos debían ser estudiadas teóricamente y corroboradas experimentalmente. Esto no se conseguía en los nanotubos multicapa obtenidos hasta entonces. Una forma de probar sus propiedades mecánicas y de conducción, era obtener nanotubos que fueran de capa única, con longitud y diámetro bien definido.

En 1993, casi simultáneamente y de forma independiente, Iijima et al. de NEC y Donald Bethune et al., reportaron la síntesis de nanotubos de una capa (NTsUC)[4, 5]. Una nueva y mejor técnica de obtener NTsUC fue desarrollada en 1996 por Smalley et al.[6] en donde obtuvieron más de 70 % de NTsUC, al vaporizar por láser una mezcla de carbón-níquel-cobalto a 1200°C. No obstante, la síntesis de NTs por arco eléctrico seguía siendo la más barata y fácil de implementar que la de vaporización por láser, por lo que se continuó utilizando, realizándole mejoras, variando parámetros de crecimiento, y/o añadiendo

catalizadores[7].

El empleo de un método de deposición química de vapores para la síntesis de nanotubos, surgió de la necesidad de crecerlos en forma alineada y ordenada sobre substratos grabados con el fin de utilizarlos para aplicaciones en dispositivos electrónicos, sensores y emisores de campo[8]. Esta técnica, así como otras[9, 10, 11], han sido desarrolladas en la búsqueda por encontrar la mejor ruta para una síntesis controlada, económica y eficiente de nanotubos de carbono.

Estos métodos de síntesis pueden clasificarse en dos tipos:

a) métodos físicos y b) métodos químicos.

a) Los métodos físicos consisten en la sublimación de un ánodo de grafito bajo ciertas condiciones como presión controlada de cierto gas inerte dentro de la cámara de reacción o bajo la acción de algún catalizador. Para que exista sublimación debe proveerse cierta energía al sistema, esta energía puede suministrarse por diferentes fuentes tal como la electricidad, el láser o la energía solar. Dentro de estos métodos se encuentran el arco eléctrico y la vaporización por láser.

b) Los métodos químicos consisten básicamente en la descomposición de un hidrocarburo bajo la presencia de algún metal catalizador[12] y en condiciones específicas como control de la razón de flujo de un gas, control de temperatura, presión, etc. Ejemplos de estos métodos son deposición química de vapores (CVD) y pirólisis.

Otros métodos físicos como la técnica de reacción solar y químicos como la síntesis de flama son utilizados con menor frecuencia para la síntesis de nanotubos.

## 2.1. Método de arco eléctrico

El método de arco eléctrico fué desarrollado por Humphry Davy en 1808. En este método se produce un flujo de corriente directa entre dos electrodos inmersos en un gas. El punto en el que se origina la descarga de electrones es el cátodo y el flujo es hacia el ánodo. Al momento de la descarga, que ocurre a una temperatura a la que el gas se ioniza, es decir se convierte en plasma<sup>1</sup>, el gas ionizado se levanta como un globo de aire caliente mientras que sigue anclado a los electrodos de tal modo adquiere la forma de un arco (fig 2.1). La obtención de la energía necesaria para producir la ionización del gas, es mediante una fuente externa. La corriente de electrones producida por ésta, fluye desde el cátodo hacia el ánodo[14].

Con este método se dió inicio a una nueva era en la síntesis de materiales nanoestructurados, ya que, los nanotubos observados por primera vez fueron sintetizados por este método.

En específico para la síntesis de nanotubos, el método de arco eléctrico consiste en la vaporización de átomos de carbono a altas temperaturas (más de 3000°C) convirtiéndolos

---

<sup>1</sup>Plasma es el cuarto estado de la materia en el que los átomos de un gas se han "roto" y entonces queda formado por iones positivos y electrones. La temperatura controla el grado de ionización del plasma. Esta temperatura le da cierta energía a los electrones, la cual puede ir de  $10^{-2}$  a  $10^5$  eV dependiendo de la densidad de electrones ionizados[13]

en plasma. La vaporización consiste en hacer pasar una corriente directa a través de dos electrodos de carbono de diámetros entre 5 y 20mm y separados por una distancia de 1mm aproximadamente (ver fig. 2.2). A un voltaje de 20 a 25V a través de los electrodos se produce una corriente directa entre ellos de 50 a 120A.

Los electrodos se encuentran en una cámara aislada y bajo el flujo de un gas inerte (helio o argón) a una presión de 500torr con una razón de flujo de 5 – 15ml/s. Durante el proceso de evaporación, el ánodo se consume y se forma un depósito en el cátodo[3]. En este depósito es donde se encuentran los nanotubos y otro tipo de partículas gráficas.

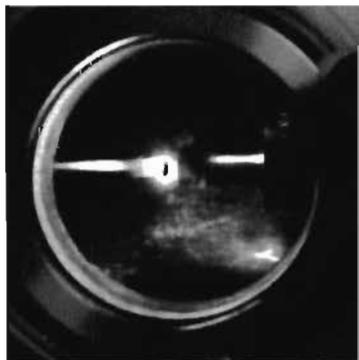


Figura 2.1: Fotografía que muestra los electrodos de grafito y el momento en el que se crea el arco eléctrico entre los dos.

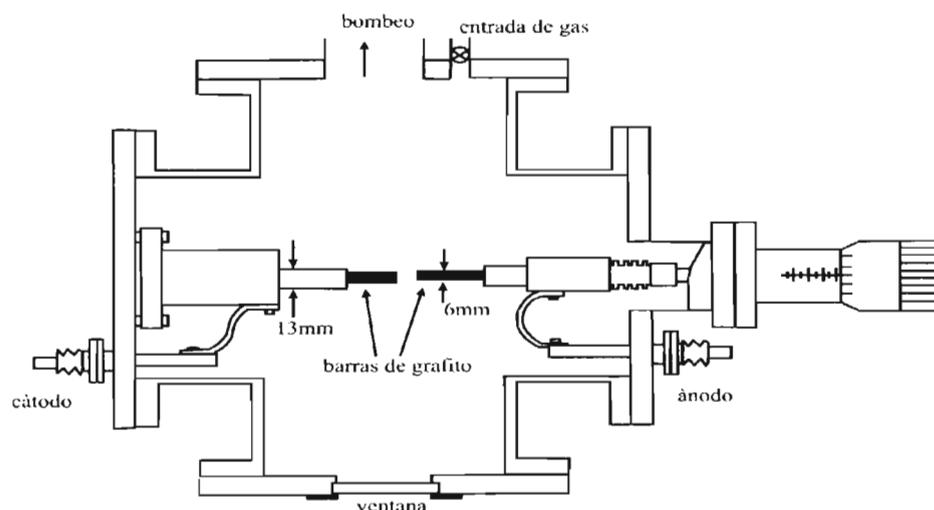


Figura 2.2: Esquema del arreglo experimental para generar arco eléctrico.

El método por arco eléctrico es una técnica empleada para sintetizar NTsUC o NTsMC. Lo más sencillo es obtener NTsMC que fueron los que inicialmente se observaron, ya que no es necesario la inclusión de algún otro elemento adicional al grafito[1]. Con esta técnica dos tercios del producto total obtenido en el depósito formado en el cátodo son NTsMC y un tercio restante son nanopartículas gráficas poliedrales[15]. Una alta producción de NTsMC ha sido obtenida por este método, en que el sistema de arco eléctrico se encuentra inmerso en nitrógeno líquido. El nitrógeno sustituye la atmósfera

de un gas inerte y al sistema de enfriamiento[16]. Una variante más, es el arco eléctrico inmerso en agua. Los NTsMC obtenidos por esta última variante se caracterizan por su alta pureza[17].

En el proceso de síntesis de NTsUC es necesario que el ánodo esté dopado con algún metal catalizador, para esto, se perfora un pequeño hueco en el ánodo y se rellena con una mezcla del catalizador y polvos de grafito. Los primeros NTsUC obtenidos fueron con Fe como catalizador y bajo una atmósfera de argón-metano. A diferencia de los NTsMC, que son obtenidos en el depósito generado en el cátodo, los NTsUC son encontrados en las paredes de la cámara de reacción del arco eléctrico[4]. Se ha encontrado que una mezcla de cobalto y grafito en el ánodo también produce NTsUC en las paredes de la cámara de reacción aún sin la presencia de metano en la atmósfera del sistema[5].

Otros catalizadores para producir NTsUC han sido utilizados, tales como cobre[18], cobre más azufre[19], Fe/Ni, Co/Ni[20, 21], Ni/Mg, Ni/Ti[22], manganeso[23] y algunas tierras raras como Sc, Y, La, Ce hasta Lu excluyendo Pm[24].

Una gran producción de NTsUC ha sido obtenida utilizando catalizadores del grupo del platino, en una atmósfera de helio[25], al igual que al usar una mezcla de Pt y Co como catalizador[26]. Una mezcla de Ho-Ni como catalizador, también produce altas cantidades de NTsUC[27, 28]. En la búsqueda por mejorar la eficiencia en la producción de NTsUC, Mieno et al.[29] modificaron la técnica del arco eléctrico aplicando un campo magnético. Otra forma de incrementar la cantidad de NTsUC es introduciendo azufre como promotor en los electrodos[30, 31].

La cantidad y calidad de los nanotubos obtenidos depende de parámetros como la concentración y tipo de catalizador[32, 33], la temperatura del sistema[34, 32], la presión y tipo del gas inerte[35, 36, 37, 20].

Actualmente la producción de doble capa (NTsDC) es importante, debido a que se ha demostrado que la estabilidad térmica de estos es mayor que las de los NTsUC[38, 39] y se busca producirlos de una manera sencilla y económica. Una manera de hacer esto es por el método de arco eléctrico utilizando cloruro[40] o azufre[41] como promotor y Fe, Ni o Co como catalizadores. Se ha observado que la presencia de los promotores, cloruro y azufre es un factor crucial para la síntesis selectiva de NTsDC[40].

## 2.2. Vaporización por láser

El método de vaporización por láser es una técnica de crecimiento que utiliza la energía de un láser intenso pasando a través de una ventana óptica y enfocado en una superficie sólida o un líquido que se encuentra dentro de una cámara de vacío. El sólido o líquido dentro de la cámara absorbe parcialmente la energía del láser. Cuando el sistema ha alcanzado cierta densidad de potencia, una buena cantidad de material se remueve y se presenta en forma de un destello luminoso. La densidad de potencia umbral necesaria para producir el destello depende del material que está siendo vaporizado por el láser y de su morfología, además depende también de la longitud de onda del láser. Para llevar a cabo la vaporización con un láser ultravioleta, la densidad de potencia puede ser de 10 a  $500 MW cm^{-2}$ . El material que contiene el destello luminoso se recondensa en un sustrato, en donde ocurrirá el crecimiento de una película[42].

En 1995 se utilizó por primera vez este método para la obtención de nanotubos de carbono de capa única[43]. En particular, para la síntesis de nanotubos el método consiste

en utilizar un láser pulsado o continuo para vaporizar un blanco de grafito dopado con metales catalizadores níquel-cobalto dentro de un horno a altas temperaturas, alrededor de  $1200^{\circ}\text{C}$ . El horno es llenado con helio o argón manteniendo una presión y flujo constante de  $500\text{Torr}$  y  $1\text{cms}^{-1}$ , respectivamente[6].

La figura 2.3 presenta las partes básicas del arreglo experimental: el horno, un tubo de cuarzo, un blanco de carbón dopado con algún metal catalizador, una trampa enfriadora y un sistema que controla y mantiene constantes la razón de flujo y la presión del gas.

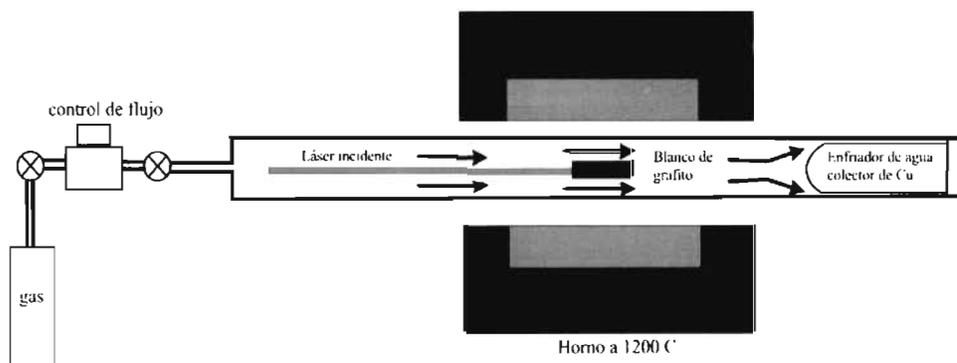


Figura 2.3: Esquema del método de vaporización por láser.

El láser es típicamente de YAG o  $\text{CO}_2$ , el cual es introducido a través de la ventana y enfocado en el blanco localizado en el centro del horno. Cuando el blanco es vaporizado, se expande y es enfriado en la trampa en donde los átomos se condensan rápidamente formando los NTsUC y algunas otras moléculas de carbono[44].

El utilizar el método de vaporización por láser tiene la ventaja de que la producción de los NTsUC es de alta calidad, ya que se reduce la cantidad de contaminantes de grafito amorfo. Además el diámetro de los NTsUC puede ser controlado con la temperatura del horno, demostrándose que a mayores temperaturas, el diámetro de los nanotubos aumenta[45, 46]. Otro factor importante en el control del diámetro es el tipo de catalizador utilizado. Se ha observado que el uso de  $\text{Ni} - \text{Y}$  aumenta el diámetro de los NTsUC y el uso de  $\text{Rh-Pd}$  lo reduce[47]. En específico, utilizar un catalizador  $\text{Ni} - \text{Co}$  con un láser pulsado[48, 49] a  $1470^{\circ}\text{C}$  da como resultado NTsUC con diámetros de  $1,3$  a  $1,4\text{nm}$ [48]. Con el uso de un láser continuo de  $\text{CO}_2$  a  $120^{\circ}\text{C}$  y un catalizador  $\text{Ni} - \text{Y}$  (2:0.5 en porcentaje) se obtienen NTsUC con diámetro promedio de  $1,4\text{nm}$ [50]. La introducción de Fe en los catalizadores convencionales  $\text{Ni} - \text{Co}$  contribuye al incremento en los diámetros de los NTsUC[51].

Las dos variantes de evaporación por láser son, vaporización por haz pulsado y por haz continuo. Con la primera se obtienen  $45\text{g/h}$  utilizando como catalizador  $\text{Ni} - \text{Co}$  o  $\text{Ni} - \text{Y}$  en una atmósfera de argón a  $1000^{\circ}\text{C}$ , a una longitud de onda de  $3000\text{nm}$ . Los NTsUC se producen en manojos de  $8$  a  $200\text{nm}$  de longitud y con diámetros en el rango de  $1 - 1,4\text{nm}$ [49]. Por otra parte con un haz láser continuo las cantidades de NTsUC son  $5\text{g/h}$  utilizando un catalizador  $\text{Ni} - \text{Co}$  a una temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Las cantidades de NTsUC son de un 20–40% del producto total obtenido. Los diámetros de estos nanotubos son de  $1,2$  a  $1,3\text{nm}$ [52].

## 2.3. Deposición química de vapores (CVD)

La deposición química de vapores o CVD (Chemical Vapor Deposition) es una reacción química que transforma moléculas gaseosas, llamadas precursores, en un material sólido en forma de películas delgadas o polvos sobre la superficie de un sustrato. Esta reacción es llevada a cabo dentro de un reactor que consiste de un tubo de cuarzo colocado en un horno (fig 2.4). Dentro del tubo (donde se lleva a cabo la reacción) es dispuesto un sustrato que puede ser de silicio, mica, cuarzo o alumina. El sistema necesita controladores de flujo de masa para cuantificar los gases y un transductor para medir la presión. La reacción puede ser llevada a cabo a presión atmosférica o a bajas presiones y en rango de temperatura de  $500 - 900^{\circ}\text{C}$  [8, 53]. Estas temperaturas son esenciales para romper las moléculas gaseosas (o precursores) y difundirlas en el sustrato. Existen diversas fuentes para transferir energía al precursor, entre ellas se encuentran:

- Resistencia o espira caliente- horno
- Lámpara de tungsteno- calentamiento radiativo
- Radio frecuencia- calentamiento inductivo
- Láser como fuente de energía térmica
- UV- luz visible
- Láser como fuente de foto energía

Estas fuentes de energía generan altas temperaturas que ayudarán a que las moléculas del precursor se rompan, creando átomos reactivos.

De forma general el esquema de CVD es mostrado en la figura 2.4:

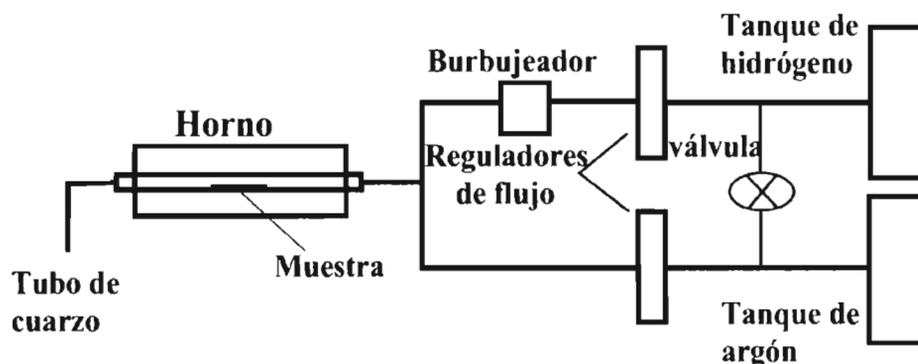


Figura 2.4: Esquema del reactor de CVD.

En particular, la técnica de CVD se ha utilizado para crecer nanotubos sobre sustratos que han sido previamente grabados con ciertos patrones en los que se han depositado metales catalizadores. Se ha observado que el tamaño de las partículas catalizadoras es un factor determinante en el diámetro de los nanotubos [53, 54]. Las técnicas CVD para la obtención de nanotubos tienen las siguientes variantes:

- Activación térmica (CVD térmico): En este método los catalizadores Fe, Ni y Co o una aleación de éstos son depositados en un sustrato y a continuación colocados dentro de un bote de cuarzo que va dentro del horno donde se lleva a cabo el proceso de CVD. Las partículas catalizadoras nanométricas sobre las cuales crecerán los nanotubos, se forman después de un ataque químico al metal catalizador usando un gas de amoníaco ( $NH_3$ ) a una temperatura de 750 a 1050°C. El diámetro de los nanotubos en este proceso depende del grueso de la película catalizadora. Los nanotubos crecidos por este método son NTsMC[54, 55, 56, 57].
- Baja Presión (LPCVD): Es un proceso de CVD que se lleva a cabo a presiones subatómicas, con el fin de reducir reacciones indeseables de la fase gaseosa y mejorar la uniformidad de la película crecida. Con esta variante de CVD son obtenidos NTsMC[58, 59, 60, 61].
- Asistencia por láser (LACVD O LCVD): Durante el proceso de CVD un láser  $CO_2$  es usado para calentar localmente un sustrato sobre el cual son crecidos los nanotubos, empleando la actividad catalizadora del hierro. La radiación láser enfocada permite el crecimiento de películas de nanotubos localizados en ciertos puntos. Los nanotubos obtenidos son NTsMC[62, 52, 63].
- Aumento de plasma (PECVD): En este proceso de CVD se utiliza un plasma para aumentar la razón de la reacción química de los precursores. PECVD permite la deposición a bajas temperaturas, lo cual es un factor fundamental para el crecimiento de nanotubos sobre sustratos que no toleran las altas temperaturas de operación de CVD[8, 64, 65, 66, 67, 68]. Utilizando temperaturas menores a 330°C, la mitad del producto total obtenido han sido NTsMC con diámetros de 15nm[69].
- Metal-orgánicos (MOCVD): El precursor en este proceso es un compuesto organometálico en fase gaseosa, que es colocado en el reactor donde hay sustrato sobre el que ocurre la deposición del precursor. La energía es suministrada al sustrato en forma de calor. El metal permanece en la superficie y forma una delgada película o cristal. El componente orgánico del precursor se evapora y es removido[70, 71, 72, 73].
- Asistencia por aerosol (AACVD): Es un proceso en el cual los precursores son transportados al sustrato por medio de un aerosol gas/líquido, el cual puede ser generado ultrasónicamente[74]. Esta técnica es adecuada para usar con precursores no volátiles [75]. Por este proceso es posible crecer NTsMC de alta pureza. El diámetro de los nanotubos puede controlarse variando los parámetros de reacción tal como la concentración de la solución en aerosol, el contenido del gas en el flujo o la frecuencia de ultrasonido que produce las gotitas de aerosol. Las gotitas de aerosol pueden ser reducidas incrementando la frecuencia de ultrasonido[76]. Un resultado importante obtenido con este método, es que se ha mostrado evidencia del mecanismo de crecimiento de los NTsMC además de ser establecidos los tiempos de crecimiento de los mismos[77].

## 2.4. Pirólisis

Pirólisis es un caso especial de termólisis<sup>2</sup>. Este proceso implica la descomposición química de materiales orgánicos por calentamiento y en ausencia de oxígeno. Sin embargo en la práctica no es posible tener un ambiente completamente libre de oxígeno, por lo que existen pequeñas cantidades de oxidación durante el proceso y existirá desorción, es decir se removerán sustancias absorbidas en el proceso[78]. El proceso de pirólisis ocurre a temperaturas por arriba de 430°C[79]. El material orgánico es transformado en gases, pequeñas cantidades de líquido y residuo sólido que contiene carbón y cenizas.

En la pirólisis de nanotubos de carbono de alta pureza, un hidrocarburo es descompuesto a temperaturas de 700°C[80, 81] a 1000°C[82], en presencia de un metal catalizador como el níquel[83, 84, 85], hierro[84, 86], aleaciones de La-Ni[82] y de tierras raras como Co-Al-Mn[87] y Co-Mo[88].

Algunos de los hidrocarburos usados como fuente de carbón son el xileno[80], acetileno[89] y metano[83, 86].

El arreglo de pirólisis consiste de unos tubos de acero inoxidable para el flujo de gas conectados a un tubo de cuarzo como se muestra en la figura 2.5. El tubo de cuarzo se encuentra situado dentro de un horno de dos etapas. La razón de flujo de los gases se controla con un controlador de flujo de masas. Un hidrocarburo de alta pureza utilizado como fuente de carbono es colocado en el centro del primer horno, y un flujo de argón pasa a través del tubo de cuarzo, y durante el proceso el precursor se sublima por la acción de la temperatura del primer horno. A continuación el vapor del metaloceno generado es llevado por el flujo de argón al segundo horno que se encuentra a una temperatura mayor que el primer horno. En el segundo horno es donde ocurre la pirólisis[90].

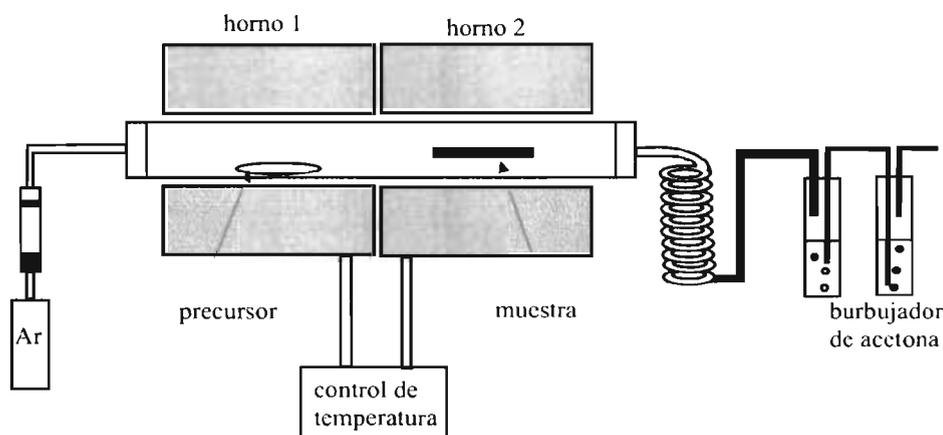


Figura 2.5: Esquema del arreglo de pirólisis .

En materia de nuevas fuentes de carbono utilizadas para sintetizar nanotubos por este método, se encuentra el uso de aceite turpentine<sup>3</sup>[91], que es un precursor natural. Otra fuente de carbono es la poliolefina<sup>4</sup> virgen o reciclada[92], con la que se obtienen nanotubos de carbono en grandes cantidades.

<sup>2</sup>Termólisis es un proceso químico por el cual una sustancia es descompuesta por medio de calor.

<sup>3</sup>Aceite turpentine es un fluido obtenido por destilación compleja de resinas obtenidas de los árboles, principalmente varios tipos de pinos.

<sup>4</sup>Poliolefina es el nombre colectivo del polietileno(PE) y propileno(PP), los plásticos más utilizados

Para algunas de las aplicaciones de nanotubos, se requiere que los nanotubos se encuentren alineados perpendicularmente a un sustrato y que su densidad de empaquetamiento sea alta.

Mediante este método es posible crecer nanotubos de carbono alineados sobre sustratos que previamente han sido dopados con metales catalizadores[91, 93, 94]. Además con una mezcla de ferroceno-melamina también es posible crecer nanotubos alineados en grandes cantidades[95].

Con respecto a la obtención de NTsUC se han utilizado diferentes fuentes de carbono, como una solución de Fe disuelto en alcohol que ha sido utilizada también como catalizador[96], metano e hidrógeno[97], acetileno a presión atmosférica[98], monóxido de carbono[99], etileno[100] y tripropilamina[101] con el que se han obtenido NTsUC ultra-pequeños (0.4nm de diámetro). Por pirólisis de rutenio[102] han sido obtenidos NTsMC, al igual que con acetileno utilizando  $Ni(OH)(2)/SiO_2$  como catalizador[103].

Una de las variantes de este método de síntesis es llamado pirólisis de soluciones atomizadas, en el que la fuente de carbono es atomizada<sup>5</sup> dentro de la cámara de reacción donde se efectúa el proceso de pirólisis. El arreglo de pirólisis de soluciones atomizadas para un caso particular consiste de una boquilla unida en un extremo a un contenedor de almacenamiento y en la liberación de una solución, la otra punta de la boquilla está fija a un tubo de cuarzo adaptado a un horno[53](figura 2.6).

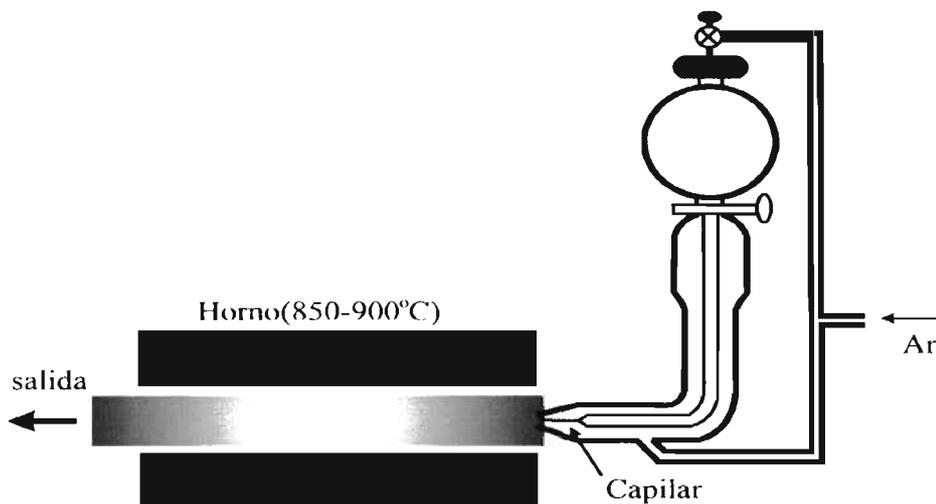


Figura 2.6: Esquema del arreglo de pirólisis de soluciones atomizadas.

La boquilla capilar se encuentra dentro del tubo de cuarzo, dentro del cual hay un flujo de un gas inerte. El flujo es empleado para ejercer presión en la solución con el fin de regular el flujo de líquido dirigido a la boquilla durante el proceso de atomizar la solución. Con este proceso se han obtenido nanotubos alineados[53]. El diámetro de los nanotubos,

hoy en día. Estos tienen una combinación de propiedades: buena flexibilidad, dureza, ligereza, estabilidad y fácil procesamiento

<sup>5</sup>En la atomización por rocío un compuesto homogéneo es rociado a través de una boquilla. Cuando el compuesto fluye por la boquilla se rompe en pequeñas gotitas que son templadas con argón, nitrógeno gaseoso (por atomización gaseosa). Las gotitas fundidas solidifican rápidamente generando partículas de polvo muy pequeñas, en el rango de 10 a 100 $\mu$ m de diámetro

el grado de alineamiento[91] y la cristalinidad pueden ser controlados variando la razón del flujo de argón y la razón Fe:C dentro de la solución precursora[104, 105].

Otros métodos se han utilizado con menor frecuencia para la síntesis de nanotubos de carbono. A continuación se da una breve descripción de ellos.

## 2.5. Síntesis de Flama

Con este método es posible la síntesis de NTsUC en un ambiente de flama controlado que produce cierta temperatura. Este método emplea fuentes de carbono baratas, además esta técnica puede ser utilizada para formar pequeñas islas de catalizadores cuando estos son utilizados[106, 107, 108]. Los NTsUC crecen sobre estas islas metálicas en la misma forma como lo hacen en ablación por láser o por arco eléctrico. Estas islas catalizadoras pueden ser formadas por tres caminos. Una camino es cuando el catalizador, por ejemplo Co, es depositado en una rejilla[106], sobre la cual las islas metálicas parecieran gotas que se forman por deposición física de vapores. Un segundo camino es formar pequeñas partículas metálicas quemando un papel filtro, que es enjuagado con un ion metálico (como el nitrato de hierro)[107]. Un tercer camino, es la técnica de evaporación térmica en la que un polvo metálico de hierro o níquel es depositado en un canal y luego calentado[108]. Otra forma de obtener NTsUC es en un ambiente de  $CO-H_2$  con Fe como catalizador[109] o bien en una combinación de gases premezclados de acetileno-oxígeno/15 mol% argón operando a 6.7KPa con un vapor de  $Fe(CO)_5$  usado como catalizador[110]. Otras combinaciones de gases como Ni, CO,  $C_2H_2$ [111],  $CO-H_2/He$ [112] también son utilizados para la síntesis de NTsUC. Para la obtención de NTsMC se ha utilizado  $C_2H_2/H_2$  con Ni como catalizador[109] y etileno/aire[113] premezclado y diluido por nitrógeno[114].

## 2.6. Método de reacción solar

En este proceso, la energía solar solar es enfocada mediante un pequeño espejo parabólico, sobre un blanco compuesto de grafito y partículas catalizadoras, que se encuentra en la atmósfera de algún gas inerte. El blanco es colocado dentro de un tubo de grafito o silicio colocado en el eje óptico del espejo parabólico (ver fig 2.7). Los resultados experimentales muestran que con un reactor solar de 50kW se pueden producir de 10 a 15g/h de NTsUC con diámetros de 1.2 a 1.6nm. La calidad del producto obtenido es mejor utilizando helio que argón[115]. Con este método también se ha investigado el efecto del catalizador sobre el diámetro de los NTsUC[116]

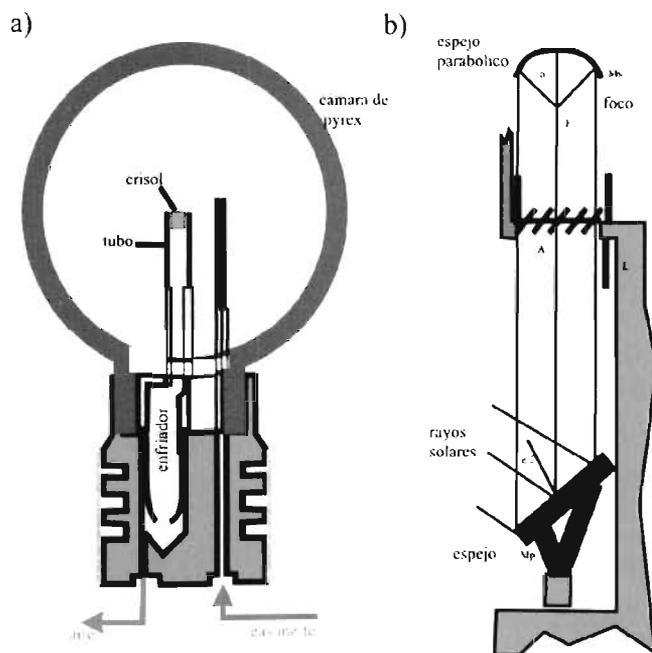


Figura 2.7: Esquema del reactor solar.

La figura 2.7a muestra el esquema del método experimental por reacción solar para la síntesis de nanotubos. Consiste de una cámara esférica de pyrex unida a un enfriador de agua vertical. En el foco del horno se encuentra el blanco que es un crisol de grafito y está lleno con una mezcla de polvos de grafito y catalizadores. Esta mezcla se encuentra dentro de un tubo de grafito o silicio que sirve como pantalla térmica. La vaporización ocurre bajo la atmósfera de un gas inerte. El gas lleva el vapor a través del canal caliente formado por el tubo. Los nanotubos son recolectados del tubo[117]. La figura 2.7b muestra como es recolectada la energía solar que será utilizada para inducir la vaporización del carbono[118].

En resumen, en el cuadro 2.1 se enlistan los métodos más utilizados para la producción de nanotubos, así como las características del producto sintetizado.

Hasta ahora se ha tratado con tres diferentes tipos de nanotubos, NTsUC, NTsMC y NTsDC, cada uno de ellos con diferentes características y obtenidos bajo distintos procesos. Estos nanotubos ofrecen una amplia gama de aplicaciones, como por ejemplo el uso de NTsUC para la fabricación de transistores[119, 120] o dispositivos de emisión de campo con NTsMC individuales[121, 122, 123, 124] y NTsUC[125, 126, 127]. Además los NTsDC debido a su alta estabilidad térmica son excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos emisores de campo operando a altas corrientes y a altas temperaturas[39]. Los nanotubos han abierto la posibilidad de sustituir los dispositivos fabricados en base al silicio por dispositivos nanoestructurados de carbono, además se abre aún más esta posibilidad, debido a que es factible llenar estos nanotubos con diferentes tipos de metales, alterando de esta manera sus propiedades electrónicas, mecánicas y magnéticas. Esto conduce a posibles aplicaciones como medios de almacenamiento magnético de alta densidad, dispositivos semiconductores, emisores de electrones, puntas magnéticas para alta resolución en microscopía de fuerza atómica y sensores de campo magnético[128, 129, 130, 131, 132]

MÉTODO	Arco eléctrico	Vaporización por láser	CVD
PIONEROS	Ebbesen y Ajayan [3]	Smalley [6]	Endo [12]
DESCRIPCIÓN	Se conectan dos barras de grafito a una fuente de energía y se sitúan unos cuantos milímetros uno del otro. A una cierta corriente el carbón se evapora y forma un plasma caliente.	Se utilizan pulsos de luz láser en lugar de electricidad para generar un gas de carbón y a partir de éste se forman los nanotubos. Bajo ciertas condiciones se logran grandes cantidades de NTsUC.	Se coloca un sustrato en un horno, se calienta a cierta temperatura y lentamente se añade un gas como el metano. Conforme el gas se descompone libera átomos de carbono, los cuales se recombinan en forma de nanotubos.
CANTIDADES TÍPICAS	30 A 90%	por arriba de 70%	20 a 100%
NTsUC	Tubos cortos con diámetros de 0,6 a 1,4nm	Manojos grandes de nanotubos (5 a 20 micras) con diámetros individuales de 1 a 2nm	Tubos largos con diámetros en el rango de 0,6 a 4nm.
NTsMC	Tubos cortos con diámetros internos de 1 – 3nm y diámetros externos de 10nm aproximadamente	Por este método la síntesis de NTsMC es muy cara, por lo que no hay mucho interés en fabricarlos por esta técnica, pero si es posible su obtención.	Tubos largos con diámetros en el rango de 10 a 240nm
VENTAJAS	Pueden producirse fácilmente NTsUC y NTsCU. Los NTsUC presentan unos cuantos defectos estructurales y los NTsMC pueden obtenerse sin catalizador, lo cual es más económico. Además, el proceso puede llevarse a cabo en medio ambiente y en agua.	Se producen principalmente NTsUC con buen control del diámetro y unos cuantos defectos. El producto de la reacción es completamente puro.	Este método es el más fácil de implementar para la producción industrial. En este sencillo proceso se obtienen nanotubos de gran longitud. Además el diámetro de los NTsUC es controlable. Es el mejor método para la producción de NT alineados.
DESVENTAJAS	Los tubos tienden a ser cortos, de tamaños variables y no alineados. Por lo regular necesitan ser purificados.	Es una técnica costosa debido a que se requieren láseres caros y de alta potencia.	Los nanotubos que se obtienen son usualmente NTsMC y a menudo contienen defectos.

Cuadro 2.1: Métodos más utilizados para la producción de NTs.

y como interconectores entre dispositivos cuánticos y nanodispositivos. De forma general a los nanotubos llenos o semillenos con materiales metálicos se les conoce como nanoalambres (NAs).

La necesidad de almacenamiento de altas densidades de información sobre reducidos volúmenes, surge debido a la alta densidad de población actual, el rápido desarrollo de tecnologías, el incremento en los medios de comunicación y muchos otros factores que implican grandes cantidades de información. Los nanotubos llenos con materiales ferromagnéticos o NAs ferromagnéticos son estructuras ideales para la fabricación de este tipo de dispositivos capaces de cubrir las necesidades actuales y futuras de almacenamiento de información.

## 2.7. Nanoalambres (NAs)

Existen dos formas de obtener nanotubos llenos o semillenos. La primera consiste en crecer nanotubos vacíos por técnicas convencionales (arco eléctrico, vaporización por láser, CVD, etc.). Estos nanotubos con extremidades cerradas, son abiertos por oxidación química<sup>6</sup>[134] y después de este proceso se introducen dentro de una solución que contiene iones del metal del que se desea introducir o bien se introducen directamente en el metal fundido. Debido a que el canal del nanotubo es de dimensiones nanométricas, existen fuerzas capilares muy grandes[135, 136] en los nanotubos y debido a esta característica, es posible llenar las cavidades de los nanotubos y formar los NAs. Este es un proceso muy delicado de llevar a cabo y por lo general se obtienen nanotubos llenos con óxidos metálicos en lugar de obtenerlos llenos de metal puro[137, 138, 130]. Una segunda forma es cuando el llenado se efectúa durante el crecimiento del nanotubo por los métodos de arco eléctrico[139], electrólisis de fase condensada, electrodeposición[140] pirólisis de hidrocarburos[141], pirólisis de soluciones atomizadas[104], deposición química de vapores[142, 143] y llenado de nanotubos en agua[144]. Por estos métodos diferentes elementos han sido introducidos dentro de los nanotubos, desde Mn[145], Gd[146], Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pd, Sn, Ta, W, Gd, Dy y Yb[147, 148, 149], Ag[150], Au[151] hasta Cd, B, Al, In, Si, Ge, Pb, Sb, S, Se, Te[139], incluyendo semiconductores binarios como GaN[152, 153] y GaP[142].

De todos estos elementos que se utilizan para el llenado de nanotubos, los más importantes para el desarrollo de nuevas tecnologías de almacenamiento magnético de altas densidades de información son los materiales ferromagnéticos. Los nanotubos llenos con estos materiales se les conoce como NAs ferromagnéticos. Los NAs ferromagnéticos presentan propiedades magnéticas únicas[154] y muy diferentes a las de los materiales ferromagnéticos en bulto[159]. Los materiales como Fe, Ni y Co y algunas tierras raras como Gd y Dy, exhiben un comportamiento magnético único, el cual es llamado ferromagnetismo, debido a que el hierro (ferrum en latín) es el ejemplo más común de este tipo de materiales[156]. Una característica requerida en el llenado de nanotubos, es que estos tengan un llenado uniforme y sin espaciamentos sobre una longitud considerable del nanotubo, de forma que se obtengan realmente nanoalambres de largas longitudes y que se mantengan sus

<sup>6</sup>Esto es posible debido a que los pentágonos que forman parte de la estructura de las tapas de los nanotubos son más reactivos que las paredes de estos, así que durante la oxidación las tapas del nanotubo se remueven fácilmente mientras que sus paredes permanece intactas[133].

propiedades a lo largo de éste. Satishkumar et al. demostraron que nanotubos llenos con Gd forman NA continuos de unos 100nm, mostrando una orientación preferente a lo largo del eje del nanotubo[157].

Por otro lado, también se han sintetizado NAs de Dy con una razón longitud/diámetro de 50[158]. Quizás es debido a la relativa abundancia de estos elementos y por lo tanto a que es poco práctico sintetizarlos a grandes cantidades, por lo que no han sido muy utilizados para el llenado de NTs. Por el contrario, esto no sucede con los elementos ferromagnéticos Fe, Ni, Co, los cuales han sido ampliamente utilizados para el llenado de nanotubos. Muchas de las propiedades magnéticas de los NAs como: la orientación del eje magnético, temperatura de Curie, coercividad, campo de saturación, magnetización de saturación y magnetización remanente son afectadas por su diámetro, razón longitud/radio y su composición[159].

Los nanolambres pueden ser producidos de distintas formas como por ejemplo, por depósito de metales en membranas porosas[160, 161, 162, 163]. Sin embargo los nanoalambres producidos con nanotubos como plantilla o depósito tienen mejores características ferromagnéticas (por ejemplo, aumento de coercividad). Se han sintetizado NAs de Fe en nanotubos de carbono (figura 2.8) con coercividades de  $430 - 1070 Oe$ [164], las cuales son mucho mayores que las reportadas para nanoalambres de Fe[165], Ni y Co ( $680 Oe$ )[166] en bulto. Normalmente se espera que los nanoalambres expuestos al aire se oxiden y por consecuencia cambien sus propiedades magnéticas. Esto ocurre para los nanoalambres en bulto, pero no para los nanoalambres contenidos en nanotubos de carbono, ya que estos los protegen de la oxidación[130].

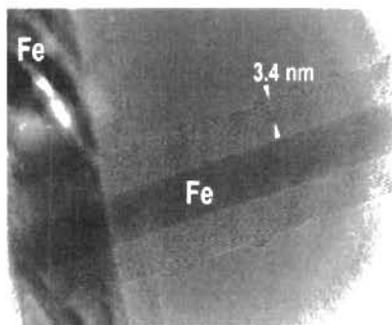


Figura 2.8: Imagen de MET de alta resolución de nanotubos de carbono llenos con Fe[164].

En resumen, la síntesis de nanotubos y nanoalambres debe realizarse de manera controlada, y en cantidades que permitan introducirlos dentro del campo industrial y comercial, por lo que su caracterización es crucial, ya que de esta manera se pueden determinar sus propiedades para posibles aplicaciones. Algunas técnicas de caracterización aplicadas a estas nanoestructuras son descritas en el siguiente capítulo.

# Bibliografía

- [1] S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 354, 56-58 (1991).
- [2] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap and C.T. White. "Are fullerene tubules metallic", *Physical Review Letters* 68, 631-633 (1992).
- [3] T.W.Ebbesen and P.M.Ajayan. "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature* 358, 220-222 (1992).
- [4] S. Iijima and T. Ichihashi "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature* 363, 603-605 (1993).
- [5] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers. "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature* 363, 607-607 (1993).
- [6] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R.E. Smalley. "Crystalline ropes of metallical carbon nanotubes", *Science* 273, 483-487 (1996).
- [7] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Diernard, R. Lee and J.E. Fisher. "Large scale production of single-walled carbon nanotubes by electric-arc technique", *Nature* 388, 756-758 (1997).
- [8] M. Meyyappan and H. Partridge. "Nano and biotechnology research at NASA Ames", *Nasa Ames Research Center* 2006.
- [9] K. Yamamoto, S. Akita and Y. Nakayama. "Orientation and purification of carbon nanotubes using arc electrophoresis", *Journal of Physics D: Applied Physics* L34-L36, (1998).
- [10] O. Prilutskiy, E.A. Katz, A. I. Shames, D. Mogilevsky, E. Mogilko, E. Prilutskiy and S. N. Dub. "Synthesis of Carbon Nanomaterials by a Catalytic Disproportionation of Carbon Monoxide", *FULLERENES, NANOTUBES, AND CARBON NANOSTRUCTURES* 13(S1), 1-15, (2005).
- [11] N. Grobert, J.P. Hare, W.-K. Hsu, H.W. Kroto, M. Terrones, D.R.M. Walton and Y. Q. Zhu. "New advances in the creation of nanostructured materials", *Pure Applied Chemistry* 71, 2125-2130, (1999).

- [12] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. W. Kroto. "The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54, 1841-1848 (1993)
- [13] [http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma\(physics\)\\_note](http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma(physics)_note) - 7
- [14] [www.accessscience.com/Encyclopedia/0/04/Est046800\\_frameset.html?doi](http://www.accessscience.com/Encyclopedia/0/04/Est046800_frameset.html?doi),  
[www.sciencedirect.com/Dir-El/Electric-Arc.html](http://www.sciencedirect.com/Dir-El/Electric-Arc.html)
- [15] T. W. Ebbesen. "Carbon nanotubes", *Annual Review of Materials Science* 24, 235-264 (1994).
- [16] S.H. Jung, M.R. King, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh and C. K. Park. "High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen", *Applied Physics Letters* A 76, 285-286 (2003).
- [17] D. Bera, J. Johnston, H. Heinrich and S. Seal. "A parametric study on the synthesis of carbon nanotubes through arc-discharge in water", *Nanotechnology* 17, 1722-1730 (2006).
- [18] X. Lin, X.K. Wang, V.P. Dravid, R.P.H. Chang and J.B. Ketterson "Large scale synthesis of single-shell carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 64, 181-183 (1994).
- [19] C.H. Kiang, W.A. Goddard, R. Beyers, J.R. Salem and D.S. Bethune. "Catalytic synthesis of single-layer carbon nanotubes with a wide range of diameters", *Journal Physical Chemistry* 98, 6612-6618 (1994).
- [20] Y. Makita, S. Suzuki, H. Kataura and Y. Achiba. "Synthesis of single wall carbon nanotubes by using arc discharge technique in nitrogen atmosphere", *European Physical Journal D* 34, 287-289 (2005).
- [21] T.K. Zhao and Y.N. Liu. "Large scale synthesis of single-walled carbon nanotubes by an arc-discharge method at controlled temperatures", *Acta Physica Sinica* 53, 3961-3965 (2004).
- [22] S. Seraphin and D. Zhou. "Single-walled carbon nanotubes produced at high yield by mixed catalysts", *Applied Physics Letters* 64, 2087-2089 (1994).
- [23] P. M. Ajayan, C. Colliex, J.M. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, M. Tencé and O. Stephan. "Growth of manganese filled carbon nanofibers in the vapor phase", *Physical Review Letters* 72, 1722-1725 (1994).
- [24] Y. Saito, K. Kawabata and M. Okuda. "Single-layered carbon nanotubes synthesized by catalytic assistance of rare-earths in a carbon arc", *Journal Physical Chemistry* 99, 16076-16079 (1995).
- [25] Y. Saito, Y. Tani, N. Miyagawa, K. Mitsushima, A. Kasuya and Y. Nishina. "High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh-Pt mixed catalysts", *Chemical Physics Letters* 294, 593-598 (1998).

- [26] J. M. Lambert, P. M. Ajayan, P. Bernier, J. M. Plancix, V. Brotons, B. Coq and J. Castaing. "Improved conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes". *Chemical Physics Letters* 226, 364-371 (1994).
- [27] M.H. Yao, B.B. Liu, Y.G. Zou, L. Wang, D.M. Li, T. Cui, G.T. Zou and B. Sundqvist. "Synthesis of single-wall carbon nanotubes and long nanotube ribbons with Ho/Ni as catalyst by arc discharge", *CARBON* 43, 2894-2901 (2005).
- [28] M.G. Yao, B.B. Liu, Y.G. Zou, D.M. Li, X.L. Ai, L. Wang, S.D. Yu, G.T. Zou and B. Sundqvist. "Synthesis and characterization of SWCNTs with Ho/Ni as catalyst", *New Carbon Materials* 21,70-74 (2006).
- [29] T. Mieno, N. Matsumoto and M. Takeguchi. "Efficient production of single-walled carbon nanotubes by J x B gas-arc method", *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters Express Letters* 43, L1527-L1529 (2004).
- [30] Y.S. Park, K.S. Kim, H.J. Jeong, W.S. Kim, J.M. Moon, K.H. An, D.J. Bae, Y.S. Lee, G.S. Park and Y.H. Lee "Low pressure synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge", *Synthetic Metals* 126, 154-251 (2002).
- [31] H.J. Huang, H. Kajiura, S. Tsutsui, Y. Hirano, M. Miyakoshi, A. Yamada and M. Ata. "Large-scale rooted growth of aligned super bundles of single-walled carbon nanotubes using a directed arc plasma method", *Chemical Physics Letters* 343,7-14 (2001).
- [32] T.K. Zhao and Y.N. Liu. "Large scale synthesis of single-walled carbon nanotubes by an arc-discharge method at controlled temperatures", *Acta Physica Sinica* 53, 3961-3965 (2004).
- [33] X.Q. Wang, M. Wang, Z.H. Li and Z.Y. Liu. "The study on the efficient method for producing large amount of single-walled carbon nanotubes with recirculated arc discharge", *Acta Physica Sinica* 53, 2254-2257 (2004).
- [34] M. Takizawa, S. Bandow, T. Torii and S. Iijima. "Effect of environment temperature for synthesizing single-wall carbon nanotubes by arc vaporization method". *Chemical Physics Letters* 302, 146-150 (1999).
- [35] S. Farhat, M.L. de la Chapelle, A. Loiseau, C.D. Scott, S. Lefrant, C. Journet and P. Bernier. "Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases", *Journal of Chemical Physics* 115, 6752-6759 (2001).
- [36] M. Ohkohchi, X.L. Zhao, S. Inoue, Y. Ando. "Synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes by AC arc discharge", *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-43*, 8365-8368 (2004).
- [37] Y. Ando, X.L. Zhao, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya. "Mass production of high-quality single-wall carbon nanotubes by H-2-N-2 arc discharge". *Diamond and Related Materials* 14, 729-732 (2005).

- [38] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka and S. Iijima. "Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* 337, 48-54 (2001).
- [39] Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones and M.S. Dresselhaus. "Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment", *Chemical Physics Letters* 398, 87-92 (2004).
- [40] H.X. Qiu, Z.J. Shi, L.H. Guan, L.P. You, M. Gao, S.L. Zhang, J.S. Qiu, Z.N. Gu. "High-efficient synthesis of double-walled carbon nanotubes by arc discharge method using chloride as a promoter", *CARBON* 44, 516-521 (2006).
- [41] Y. Saito, T. Nakahira and S. Uemura. "Growth conditions of double-walled carbon nanotubes in arc discharge", *Journal of Physical Chemistry B* 107, 931-934 (2003).
- [42] P.R. Willmott and J.R. Huber. "Pulsed laser vaporization and deposition", *Reviews of Modern Physics* 72, 315-328 (2000).
- [43] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley. "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chemical Physics Letters* 243, 49-54 (1995).
- [44] C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R.E. Smalley. "Growth mechanism for single-wall carbon nanotubes in laser-ablation process", *Applied Physics A* 72, 573-580 (2001).
- [45] S. Bandow and S. Asaka. "Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes", *Physical Review Letters* 80, 3779-3782 (1998).
- [46] Rahul Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura and Y. Achiba. "Time period for the growth of single-wall carbon nanotubes in the laser ablation process: evidence from gas dynamic studies and time resolved imaging", *Chemical Physics Letters* 332, 467-473 (2000).
- [47] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba. "Diameter control of single-walled carbon nanotubes", *CARBON* 38, 1691-1697 (2000).
- [48] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima. "Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalyst on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:YAG laser ablation", *Journal Physical Chemistry B* 103, 6224-6229 (1999).
- [49] P.Ccc. Eklund, B.K. Pradhan, U.J. Kim and Q. Xiong "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser", *Nanoletters* 2, 561-566 (2002).
- [50] W.K. Maser, E. Muñoz, A.M. Benito, M.T. Martínez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret and J.-L. Sauvajol "Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method", *Chemical Physics Letters* 292, 587-593 (1998).

- [51] M. Zhang, M. Yudasaka and S. Iijima "Production of large-diameter single-walled carbon nanotubes by adding Fe to a NiCo catalyst in laser ablation", *Journal Physical Chemistry B* 108, 12757-12762 (2004).
- [52] A. P. Bolshakov, S. A. Uglov, A. V. Saveliev, V. I. Konov, A. A. Gorbunov, W. Pompe and A. Graff. "A novel CW laser powder method of carbon single-wall nanotubes production", *Diamond and Related Materials* 11, 927-930 (2002).
- [53] M. Reyes-Reyes. "Producción controlada y caracterización de nanotubos alineados parcialmente llenos de materiales ferromagnéticos sintetizados por métodos pirolíticos", Tesis de Doctorado (2003).
- [54] J.B. Park, G.S. Choi, Y.S. Cho, S.Y. Hong, D. Kim, S.Y. Choi, J.H. L and K.I. Chob. "Characterization of Fe-catalyzed carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth* 244, 211-217 (2002).
- [55] C.C. Chiu, T.Y. Tsai, N.H. Tai and C.Y. Lee. "Synthesis of ultra long vertically aligned carbon nanotubes using the rapid heating and cooling system in the thermal chemical vapor deposition process", *Surface and Coatings Technology* 200, 3215-3219 (2006).
- [56] C.C. Chiu, C.Y. Chen CY, N.H. Tai and C.H. Tsai. "Growth of high-quality single-walled carbon nanotubes through the thermal chemical vapor deposition using Co-sputtering Fe-Mo films as catalysts", *Surface and Coatings Technology* 200, 3199-3202 (2006).
- [57] C.M. Chen, M. Chen, Y.W. Peng, H.W. Yu and C.F. Chen. "High efficiency microwave digestion purification of multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition", *Thin Solids Films* 498, 202-205 (2006).
- [58] C.M. Hsu, C.H. Lin, H.J. Lai and C.T. Kuo. "Root growth of multi-wall carbon nanotubes by MPCVD", *Thin Solids Films* 471, 140-144 (2005).
- [59] D.S. Kuo, P.L. Chen and C.T. Kuo. "Novel selective process via self-assembled monolayers for pattern growth of carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials* 13, 1222-1227 (2004).
- [60] Z.Y. Cao, Z. Sun, P.S. Guo, Y.W. Chen. "Acetylene flow rate effect on morphology and structure of carbon nanotube thick films by low pressure chemical vapor deposition", *Journal of Inorganic Materials* 21, 75-80 (2006).
- [61] X. Li, J.H. Liu and C.C. Zhu. "The study of adsorption gas sensor based carbon nanotube film", *Science in China Series E* 48, 372-384 (2005).
- [62] F. Rohmund, R.E. Morjan, G. Ledoux, F. Huisken and R. Alexandrescu. "Carbon nanotube films grown by laser-assisted chemical vapor deposition", *Journal Vacuum Science Technology B* 20, 802-811 (2002).
- [63] K. Kwok and W.K.S. Chiu. "Growth of carbon nanotubes by open-air laser-induced chemical vapor deposition", *CARBON* 43, 437-446 (2005).

- [64] L.H. Chen, J.F. Aubuchon, I.C. Chen, C. Daraio, X.R. Ye, and S. Jin. "Growth of aligned carbon nanotubes on carbon microfibers by dc plasma enhanced chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters* 88, 033103 (2006).
- [65] M.R. Maschmann, P.B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, R. Gat and T.S. Fisher. "Parametric study of synthesis conditions in plasma-enhanced CVD of high-quality single-walled carbon nanotubes", *CARBON* 44, 10-18 (2006).
- [66] Z. Chen, G. Cao, Z. Lin, I. Koehler and P. K. Bachmann. "A self-assembled synthesis of carbon nanotubes for interconnects", *Nanotechnology* 17, 1062-1066 (2006).
- [67] S.H. Lim, H.S. Yoon, J.H. Moon, K.C. Park and J. Jang. "Single standing carbon nanotube array in gate holes using a silicon nitride cap layer", *Applied Physics Letters* 87, 243106 (2005).
- [68] M.S. Kabir, R.E. Morjan, O.A. Nerushev, P. Lundgren, S. Bengtsson, P. Enoksson and E.E.B. Campbell. "Plasma-enhanced chemical vapor deposition growth of carbon nanotubes on different metal underlayers", *Nanotechnology* 16, 458-466 (2005).
- [69] M. Chen, C.-M. Chen and C.-F. Chen. "Preparation of high yield multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature", *Journal of Materials Science*, 37, 3561-3567 (2002).
- [70] B.K. Pradhan, T. Kyotany and A. Tomita. "Nickel nanowires of 4 nm diameter in the cavity of carbon nanotubes", *Chemical Communications*, 1317-1318 (1999).
- [71] K. Matsui, B.K. Pradhan, T. Kyotany and A. Tomita. "Formation of nickel oxide nanoribbons in the cavity of carbon nanotubes", *Journal of Chemical Physics* B 105, 5682-5688 (2001).
- [72] Y.H. Chin, J.L. Hu, C.S. Cao, Y.F. Gao and Y. Wang. "Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor", *Catalyst Today* 110, 47-52 (2005).
- [73] H.Z. Zhang, J.S. Qiu, C.H. Liang, Z.L. Li, X.N. Wang, Y.P. Wang, Z.C. Feng and C. Li. "A novel approach to Co/CNTs catalyst via chemical vapor deposition of organometallic compounds", *Catalyst Letters* 101, 211-214 (2005).
- [74] M. Reyes-Reyes, N. Grobert, R. Kamalakaran, T. Seeger, D. Golberg, M. Ruhle, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones. "Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis", *Chemical Physics Letters* 396, 167-173 (2004).
- [75] M. Pinault, M. M.-L'Hermite, C. Reynaud, V. Pichot, P. Launois and D. Ballutaud. "Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD", *CARBON* 43, 2968-2976 (2005).
- [76] A. Barreiro, D. Selbmann, T. Pichler, K. Biedermann, T. Gemming, M.H. Rümelin, U. Schwalke and B. Buchner. "On the effects of solution and reaction parameters for the aerosol-assisted CVD growth of long carbon nanotubes", *Applied Physics A* 82, 719-725 (2006).

- [77] M. Pinault, V. Pichot, H. Kohdja, P. Launois, C. Reynaud and M.M. L'Hermite. "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers", *Nanoletters* 5, 2394-2398 (2005).
- [78] [www.frtr.gov/matrix2/section4/4-25.html](http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-25.html)
- [79] [www.cpeo.org/techtree/ttdescript/pyrools.htm](http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/pyrools.htm)
- [80] P.D. Kichambare, D. Qian, E.Z. Dickey and C.A. Grimes. "Thin film catalyst coatings for the growth of multiwalled carbon nanotubes by pyrolysis of xylene". *CARBON* 40, 1903-1909 (2002).
- [81] M.M. Shaijumon and S. Ramaprabhu. "Studies of yield and nature of carbon nanostructures synthesized by pyrolysis of ferrocene and hydrogen adsorption studies of carbon nanotubes", *International Journal Of Hydrogen Energy* 30, 311-317 (2005).
- [82] H.Y. Zhang, Y.M. Chen, S.H. Li, X.J. Fu, Y.J. Zhu, S.P. Yi, X.M. Xue, Y.Y. He and Y.L. Chen. "Hydrogen storage for carbon nanotubes synthesized by the pyrolysis method using lanthanum nickel alloy as catalyst", *Journal of Applied Physics* 94, 6417-6422 (2003).
- [83] S. Cui, C.Z. Lu, Y.L. Qiao and L. Cui. "Large-scale preparation of carbon nanotubes by nickel catalyzed decomposition of methane at 600 degrees C", *CARBON* 37, 2070-2073 (1999).
- [84] K.V. Katok, V.A. Tertykh, S.Y. Brichka and G.P. Prikhodko. "Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts", *Material Chemistry and Physics* 96, 396-401 (2006).
- [85] F.L. Deepak, A. Govindaraj and CNR Rao. "Improved synthesis of carbon nanotubes with junctions and of single-walled carbon nanotubes", *Journal of Chemical Sciences* 118, 9-14 (2006).
- [86] K. Bladh, L.K.L. Falk and F. Rohmund. "On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase", *Applied Physics A* 70, 317-322 (2000).
- [87] Y.J. Zhu, Y.L. Chen, J. Chen, T.J. Lin, C.H. Zhang, Q.X. Liu and H.Y. Zhang. "Diameter-controlled growth of carbon nanotubes through pyrolysis of acetylene using rare earth alloy as catalyst in hydrogen", *Journal of Rare Earths* 22, 859-863 (2004).
- [88] S.H. Lim, H.I. Elim, X.Y. Gao, A.T.S. Wee, W. Ji, J.Y. Lee and J. Lin. "Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes", *Physical Review B* 73, 045402 (2006).
- [89] Z.J. Jia, Z.Y. Wang, J. Liang, B.Q. Wei and D.H. Wu. "Production of short multi-walled carbon nanotubes", *CARBON* 37, 903-906 (1999).

- [90] A. Govindaraj and C.N.R. Rao. "Organometallic precursor route to carbon nanotubes", *Pure Applied Chemistry* 74, 1571-1580 (2002).
- [91] R.A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando and M. Sharon. "Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon and quartz substrate by spray pyrolysis of a natural precursor: Turpentine oil", *Chemical Physics Letters* 414, 6-10 (2005).
- [92] U. Arena, M.L. Mastellone, G. Camino and E. Boccaleri. "An innovative process for mass production of multi-wall carbon nanotubes by means of low-cost pyrolysis of polyolefins", *Polymer Degradation and Stability* 91, 763-768 (2006).
- [93] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj and C.N.R. Rao "Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene-hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ", *Chemical Physics Letters* 307, 158-162 (1999).
- [94] N. Grobert, M. Terrones, S. Trasobares, K. Kordatos, H. Terrones, J. Olivares, J.P. Zhang, P. Redlich, W.K. Hsu, C.L. Reeves, D.J. Wallis, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, A.J. Pidduck, H.W. Kroto and D.R.M. Walton "A novel route to aligned nanotubes and nanofibres using laser-patterned catalytic substrates", *Applied Physics A* 70, 175-183 (2000).
- [95] P.J. Cao, D.L. Zhu, X.C. Ma and X.J. Bai. "The effect of substrate morphology on the formation of large-scale well-aligned carbon nanotube film", *Materials Chemistry and Physics* 97, 182-187 (2006).
- [96] L.F. Su, J.N. Wang, F. Yu, Z.M. Sheng, H. Chang and C.H. Pak. "Continuous production of single-wall carbon nanotubes by spray pyrolysis of alcohol with dissolved ferrocene", *Chemical Physics Letters* 420, 421-425 (2006).
- [97] W.Y. Lee, C.H. Weng, Z.Y. Juang, J.F. Lai, K.C. Leou and C.H. Tsai. "Lateral growth of single-walled carbon nanotubes across electrodes and the electrical property characterization", *Diamond and Related Materials* 14, 1852-1856 (2005).
- [98] P.B. Amama, S. Lim, D. Ciuparu, Y.H. Yang, L. Pfefferle and G.L. Haller. "Synthesis, characterization, and stability of Fe-MCM-41 for production of carbon nanotubes by acetylene pyrolysis", *Journal of Physical Chemistry B* 109, 2645-2656 (2005).
- [99] P. Nikolaev. "Gas-phase production of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide: A review of the HiPco process", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4, 307-316 (2004).
- [100] S.C. Lyu, B.C. Liu, S.H. Lee, C.Y. Park, H.K. Kang, C.W. Yang and C.J. Lee. "Large-scale synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethylene", *Journal of Physical Chemistry B* 108, 1613-1616 (2004).

- [101] Z.K. Tang, L.Y. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, J.N. Wang, G.D. Li, Z.M. Li, G.H. Wen, C.T. Chan and P. Sheng. "Ultra-small single-walled carbon nanotubes and their superconductivity properties", *Synthetic Metals* 133, 689-693 (2003).
- [102] S. Shanmugam and A. Gedanken. "Generation of hydrophilic, bamboo-shaped multi-walled carbon nanotubes by solid-state pyrolysis and its electrochemical studies", *Journal of Physical Chemistry B* 110, 2037-2044 (2006).
- [103] Y.J. Zhu, T.J. Lin, Q.X. Liu, Y.L. Chen, G.F. Zhang, H.F. Xiong and H.Y. Zhang. "The effect of nickel content of composite catalysts synthesized by hydrothermal method on the preparation of carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering B* 127, 198-202 (2006).
- [104] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. K.-Redlich, M. Rühle, Y.A. Kim, T. Hayashi and M. Endo. "Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis", *Applied Physics Letters* 77, 3385 (2000).
- [105] L.P. Biro, Z.E. Horvath, A.A. Koos, Z. Osvath, Z. Vertesy, A. Darabont, K. Kertesz, C. Neamtu, Z. Sarkozi and L. Tapaszto. "Direct synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5, 661-666 (2003).
- [106] R.L. Vander Wal, L.J. Hall and G.M. Berger. "Optimization of flame synthesis for carbon nanotubes using supported catalyst", *Journal of Physical Chemistry B* 106, 13122-13132 (2002).
- [107] R.L. Vander Wal, T.M. Ticich. "Flame end furnace synthesis of single-walled and multi-walled carbon nanotubes and nanofibers", *Journal of Physical Chemistry B* 105, 10249-10256 (2001).
- [108] R.L. Vander Wal, G.M. Berger and L.J. Hall. "Single-walled carbon nanotubes synthesis via a multi-stage flame configuration", *Journal of Physical Chemistry B* 106, 3564-3567 (2002).
- [109] R.L.V. Wal, T.M. Ticich. "Flame and furnace synthesis of single-walled and multi-walled carbon nanotubes and nanofibers", *Journal of Physical Chemistry B* 105, 10249-10256 (2001).
- [110] M.J. Height, J.B. Howard and J.W. Tester. "Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes", *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 2537-2543 (2005).
- [111] R.L. Vander Wal. "Flame synthesis of Ni-catalyzed nanofibers", *CARBON* 40, 2101-2107 (2002).
- [112] R.L. Vander Wal and L.J. Hall. "Flame synthesis of Fe catalyzed single-walled carbon nanotubes and Ni catalyzed nanofibers: growth mechanisms and consequences", *Chemical Physics Letters* 349, 178-184 (2001).
- [113] L.M. Yuan, K. Saito, W.C. Hu and Z. Chen. "Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* 346, 23-28 (2001).

- [114] S. Nakazawa, T. Yokomori and M. Mizomoto. "Flame synthesis of carbon nanotubes in a wall stagnation flow", *Chemical Physics Letters* 403, 158-162 (2005).
- [115] G. Flamant, M. Bijeire and D. Luxembourg. "Modeling of a solar reactor for single-wall nanotube synthesis", *Journal of Solar Engineering* 128, 24-29 (2006).
- [116] D. Laplace, L. Alvarez, T. Guillard, J.M. Badie and G. Flamant. "Carbon nanotubes: dynamics of synthesis processes", *CARBON* 40, 1621-1634 (2002).
- [117] T. Guillard, S. Cetout, L. Alvarez, J.L. Sauvajol, E. Anglaret, P. Bernier, G. Flamant and D. Laplace. "Production of carbon nanotubes by the solar route", *European Physics Journal AP* 5, 251-256 (1998).
- [118] <http://www.geocities.com/CollegePark/3972/SOLAR.html>
- [119] P. Aavouris, J. Appenzeller, R. Martell and J. Wind. "Carbon nanotube electronics", *Proceedings of the IEEE* 41, 1772-1784 (2003).
- [120] B. Yu, H. Wang, A. Joshi, Q. Xiang, E. Ibok and M.R. Lin "15 nm gate length planar CMOS transistor", *Proceedings IEDM*, 937-939 (2001).
- [121] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley. "Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire", *Science* 269, 1550-1553 (1995).
- [122] J.M. Bonard, F. Maier, T. Stokli, A. Chaelain, W.A. De Heer, J.P. Salvetat and L. Forr. "Field emission Properties of multiwalled carbon nanotubes", *Ultramicroscopy* 73, 7-15 (1998).
- [123] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski and S. Jin. "Large current density from carbon nanotube field emitters", *Applied Physics Letters* 75, 873-875 (1999).
- [124] Y. Saito and S. Uemura. "Field emission from carbon nanotubes and its applications to electron sources", *Carbon* 38, 169-182 (2000).
- [125] K.A. Dean and B.R. Chalamala. "Current saturation mechanism in carbon nanotube field emitters", *Applied Physics Letters* 76, 375-377 (1999).
- [126] G. Zhou, W. Duan and B. Gu. "Electronic structure and field-emission characteristics of open-ended single-walled carbon nanotubes", *Physical Review Letters* 87, 095504 (2001).
- [127] G.Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, S. Chang, J.P. Lu and O. Zhou. "Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode", *Applied Physics Letters* 81, 355-357 (2002).
- [128] D.P. Burt, N.R. Wilson, J.M.R. Weaver, P.S. Dobson and J.V. Macpherson. "Nanowires probes for high resolution combined scanning electrochemical microscopy-Atomic Force Microscopy", *Nanoletters* 5, 639-643 (2005).

- [129] M. Weissmann, G. García, M. Kiwi, R. Ramírez and C.-C. Fu. "Theoretical study of iron-filled carbon nanotubes", *Physical Review B* 73, 125435 (2006).
- [130] E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, T. Gemming, I. Nogues, V. Skumryev, R.J. Kalenczuk, T. Pichler, S.R.P. Silva. "Iron filled single-wall carbon nanotubes - A novel ferromagnetic medium", *Applied Physics Letters* 421, 129-133 (2006).
- [131] L.-J. Li, A.N. Khlobystov, J. G. Wiltshire, G.A.D. Briggs and R. J. Nicholas. "Diameter-selective encapsulation of metallocenes in single-walled carbon nanotubes", *Nature Materials* 4, 481-485 (2005).
- [132] J. Song, X. Wang, E. Riedo and Z. L. Wa. "Elastic property of vertically aligned nanowires", *Nanoletters* 5, 1954-1958 (2005).
- [133] S.C. Tsang, P.J.F. Harris and M.L.H. Green. "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide", *Nature* 362, 520-522 (1993).
- [134] M. Terrones, W.K. Hsu, A. Schilder, H. Terrones, N. Grobert, J.P. Hare, Y.Q. Zhu, M. Schworer, K. Prassides, H.W. Kroto and D.R.M. Walton. "Novel nanotubes and encapsulates nanowires", *Applied Physics A* 66,307-317 (1998),
- [135] M.R. Pederson and J.Q. Broughton. "Nanocapillarity in fullerene tubules", *Physical Review Letters* 69, 2689-2692 (1992).
- [136] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura and K. Tanigaki. "Capillarity and wetting of carbon nanotubes", *Science* 265, 1850-1852 (1994).
- [137] C.M Schneider, B. Zhao, R. Kozhuharova, S. Groudeva-Zotova, T. Muhl, M. Ritschel, I. Monch, H. Vinzelberg, D. Elefant, A. Graff, A. Leonhardt and J. Fink. "Towards molecular spintronics: magnetotransport and magnetism in carbon nanotube-based systems", *Diamond and Related Materials* 13, 215-220 (2004).
- [138] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki and H. Hiura. "Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling", *Nature* 362, 522 - 525 (1993).
- [139] A. Loiseau and H. Pascard. "Synthesis of long carbon nanotubes filled with Se, S, Sb and Ge by the arc method", *Chemical Physics Letters* 256, 246-252 (1996).
- [140] J.C. Bao, Q.F. Zhou, J.M. Hong and Z. Xu. "Synthesis and magnetic behavior of an array of nickel-filled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 81, 4592-4594 (2002).
- [141] P.D. Quichambare, D. Qian, E.C. Dickey and C.A. Grimes. "Thin film metallic catalyst coatings for the growth of multiwalled carbon nanotubes by pyrolysis of xylene", *CARBON* 10, 1903-1909 (1002).
- [142] S.Y. Bae, H.W. Seo, H.C. Choi, D.S. Han and J. Park. "Single- and double-shelled coaxial nanocables of GaP with silicon oxide and carbon", *Journal of Physical Chemistry B* 109, 8496-8502 (2005).

- [143] R. Czerw, J. Liu and D.L. Carroll. "Electronic effects in scanning tunnelling microscopy of metal-filled multiwalled carbon nanotubes", *New Journal of Physics* 6, 31 (2004).
- [144] Y.L. Hsin, K.C. Hwang, F.-R. Chen and J.-J. Kai. "Production and in-situ Metal Filling of Carbon Nanotubes in Water", *Advanced Materials* 13, 830 - 833 (2001).
- [145] P.M. Ajayan, C. Colliex, J.M. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, M. Tencé and O. Stephan. "Growth of manganese filled carbon nanofibers in the vapor phase", *Physical Review Letters* 72, 1722-1725 (1994).
- [146] S. Subramoney, R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, M. J. Dyer and K. Parvin. "Magnetic separation of GdC<sub>2</sub> encapsulated in carbon nanoparticles", *CARBON* 32, 507-513 (1994).
- [147] C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Lohsean and H. Pascard. "Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes", *Nature* 372, 761-765 (2002).
- [148] K. Kamide, H. Araki, S. Hiwatashi and K. Yoshino. "Formation of density controlled Cr-filled carbon nanotubes on Au-Cr solid Solution", *Journal of Vacuum Science Technology B* 22, 2792-2798 (2004).
- [149] F. Okuyama, T. Hayashi and Y. Fujimoto. "Formation of carbon nanotubes and their filling with metallic fibers on ion-emitting field anodes", *Journal of Applied Physics* 84, 1626-1631 (1998).
- [150] Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun and Y. Xia. "Silver nanowires can be directly coated with amorphous silica to generate well-controlled coaxial nanocables of silver-silica", *Nanoletters* 2, 427-430 (2002).
- [151] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomskim D.J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon and S. Bandyopadhyay. "Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter", *Journal of Applied Physics* 87, 4718-4720 (2000).
- [152] C.Y. Zhi, D.Y. Zhong and E.G. Wang. "GaN-filled carbon nanotubes: synthesis and photoluminescence", *Chemical Physics Letters* 381, 715-719 (2003).
- [153] C. Xu, J. Chun, K. Rho, D.E. Kim, B.J. Kim, S. Yoon, S.-E. Han and J.-J. Kim. "Ferromagnetic GaN:MnAlSi nanowires", *Journal of Applied Physics* 99, 064312 (2006).
- [154] C.K. Yang, J. Zhao and J.P. Lu. "Magnetism of transition-metal/carbon-nanotube hybrid structures", *Physical Review Letters* 90, 257203 (2003).
- [155] L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien and P.C. Searson. "Tuning the properties of magnetic nanowires", *IBM Journal Research and Development* 49, 79-102 (2005).
- [156] D.R. Askeland. "Ciencia e ingeniería de los materiales", *International Thomson* (1998).

- [157] S.B. Chikkannanavar, A. Taubert and D. E. Luzzi. "Filling single wall carbon nanotubes with metal chloride and metal nanowires and imaging with scanning transmission electron microscopy", *Materials Research Society Symposium Proceedings* 706, Z6.23.1-6 (2002).
- [158] C.X. Guo, M.H. Cao, C.W. Hu. "Synthesis and characterization of Dy(OH)(3) and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5, 184-187 (2005).
- [159] L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien and P.C. Searson. "Tunning the properties of magnetic nanowires", *IBM Journal Research and Development* 49, 79-102 (2005).
- [160] J.M. García, A. Asenjo, J. Velázquez, D. García, M. Vázquez, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky. "Magnetic behavior of an array of cobalt nanowires", *Journal of Applied Physics* 85, 5480-5482 (1999).
- [161] H. Zheng, M. Zheng, R. Skomski, D.J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon and S. Bandopadhyay. "Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying lenght and diameter", *Journal of Applied Physics* 87, 4718-4720 (2000).
- [162] R. O'Barr, S.Y. Yamamoto, S. Schultz, W. Xu and A. Scherer. "Fabrication and characterization of nanoscale arrays of nickel columns", *Journal of Applied Physics* 81, 4730-4732 (1997).
- [163] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gosele, S.F. Fischer and H. Kronmuller. "Hexagonally ordered 100nm period nickel nanowire arrays", *Applied Physics Letters* 79, 1360-1362 (2001).
- [164] N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Ruhle, R. Escudero, F. Morales. "Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires", *Applied Physics Letters* 75, 3363-3365 (1999).
- [165] A. Leonhardt, A. Ritschel, R. Kozhuharova, A. Graff, T. Muhl, R. Huhle, I. Monch, D. Elefant and C.M. Schneider. "Synthesis and properties of filled carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials* 12, 790-793 (2003).
- [166] T.M. Whitney, J.S. Jiang, P.C. Searson and C.L. Chien. "Fabrication and magnetic properties of arrays and metallic nanowires", *Science* 261, 1316-1319 (1993).

# Capítulo 3

## Técnicas de caracterización

El tener conocimiento de las propiedades, electrónicas, mecánicas y estructurales de los nanotubos permite canalizarlos para un uso adecuado a futuras aplicaciones. Algunas de las técnicas usadas para estudiar y caracterizar estas estructuras, comprenden tanto técnicas destructivas como no destructivas. Para el caso de técnicas destructivas, en las que su funcionamiento está basado en un haz de electrones, se encuentran la microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), las cuales son conocidas dentro del marco de la microscopía electrónica. Estas técnicas son determinadas como destructivas debido a que la muestra se ve bombardeada por un haz de electrones. Mientras que técnicas no destructivas comprenden la llamada microscopía de barrido por sonda (MBS), la cual se basa únicamente en la interacción de una punta de análisis con la muestra, sin llegar a dañar su estructura electrónica, debido a que la interacción sólo es fisico-mecánica. La técnica por MBS comprende la microscopía de fuerza atómica (MFA) y microscopía de barrido por efecto túnel (MBT).

### 3.1. Microscopía electrónica

Para la caracterización de la estructura interna de los materiales, las técnicas que utilizan un haz de electrones son descritos dentro del marco de la microscopía electrónica. Estas técnicas permiten obtener en algunos casos imágenes de alta resolución<sup>1</sup>[1]. En 1878, Ernest Abbe demostró que el poder de resolución de un microscopio está dado aproximadamente por la mitad de la longitud de onda utilizada (exactamente 0.6)[2]. En los microscopios ópticos la longitud de onda es de  $390nm - 760nm$ [3], por lo que su resolución se limita al rango de  $234nm - 456nm$ . Debido a esto, sólo es posible aumentar el poder de resolución si se disminuye el valor de  $\lambda$ . En el caso de los microscopios electrónicos, el valor de su longitud de onda, depende del voltaje de aceleración  $V$ , como es mostrado en la relación  $\lambda = 12,26(V)^{-1/2}$ , con  $\lambda$  dada en Angstroms y  $V$  en volts[2]. Los microscopios electrónicos trabajan en un rango de energías de 1 a  $1000,000V$ [4], por lo que el rango de longitudes de onda es de  $1,23nm - 0,00087nm$ , con un rango correspondiente de resolución  $7,35nm - 0,13nm$ [2].

Al incidir un haz de electrones sobre una muestra, ocurren diferentes eventos, como se observa en la figura 3.1.

---

<sup>1</sup>La resolución es la capacidad de distinguir entre dos objetos separados.

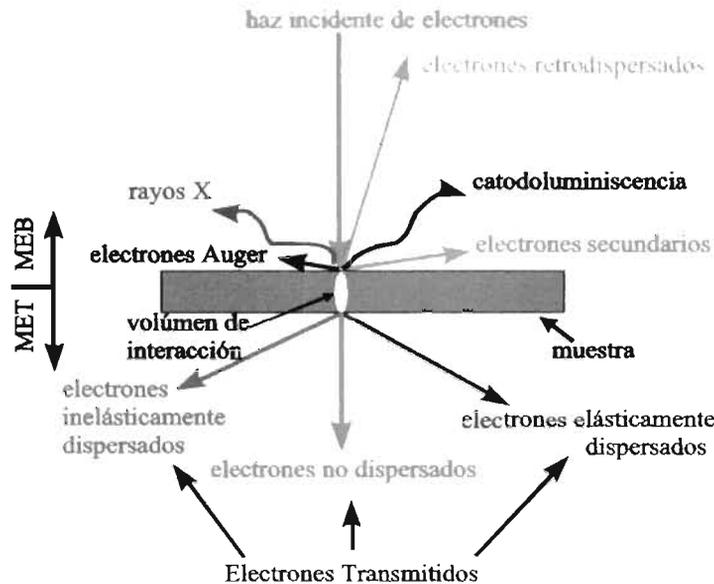


Figura 3.1: Eventos que ocurren en una muestra al ser bombardeada por un haz de electrones.

Cada una de las señales producidas en la muestra (figura 3.1), puede ser registrada y de esta manera obtener información sobre su estructura cristalina, forma y orientación, así como defectos dentro del cristal, distribución atómica y composición química. Las señales producidas por el haz de electrones al incidir en la muestra son clasificadas como:

- Electrones retrodispersados
- Electrones secundarios
- Electrones Auger
- Rayos X
- Electrones no dispersados
- Electrones elásticamente dispersados
- Electrones inelásticamente dispersados

A continuación es descrito el funcionamiento de cada una de estas técnicas.

### 3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En un MEB ordinario una haz de electrones emitidos termiicamente surge de un filamento que puede ser fabricado con varios tipos de materiales, pero el más utilizado es el de tungsteno. Este filamento funciona como el cátodo, que al aplicarle un voltaje causa su calentamiento. El otro electrodo llamado selector o ánodo, es un capuchón metálico con una abertura central; si tal arreglo es elevado a un potencial de  $10^2$  o  $10^3$  veces más negativo que el filamento, se producirá el efecto de enfoque y ayudará a la homogeneidad del flujo emitido. Los electrones se aceleran a través del ánodo con energías de hasta

50keV. Este haz de electrones es reducido en su diámetro por lentes condensadoras y objetivas (ver figura 3.2), para formar un haz fino tamaño de 1nm a 5nm. En este caso las lentes no son parte del sistema de formación de la imagen pero son usadas para magnificar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Tanto la muestra como el haz de electrones se encuentran en una columna al vacío, aproximadamente de  $1 \times 10^{-6}$  torr. Al incidir el haz de electrones, este barre la superficie de la muestra, de manera que cuando los electrones interaccionan con cada punto en ésta, se producen varios tipos de electrones, entre los que se encuentran los retrodispersados y electrones secundarios. De estos electrones, aquellos que provienen de la superficie de la muestra por debajo de  $0,5\mu m-10mm$  son los utilizados para la formación de imagen. Para el caso de los electrones secundarios, estos llegan al detector (detector Everhart-Thornley) donde son contados y la señal resultante es enviada a un sistema amplificador. La imagen final es construida a partir del número de electrones emitidos de cada punto de la muestra. En el caso de electrones retrodispersados, estos son recolectados (detector BSE) y utilizados para detectar contrastes entre áreas con diferentes composiciones químicas. Por otro lado, al MEB se le pueden adaptar otras técnicas analíticas como un EDS (por sus siglas en inglés: Energy Dispersion Spectroscopy) o espectrómetro de dispersión de energía, el cual es un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, que al momento de la interacción con los rayos X produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Utilizando esta información también puede obtenerse la composición química[4, 5].

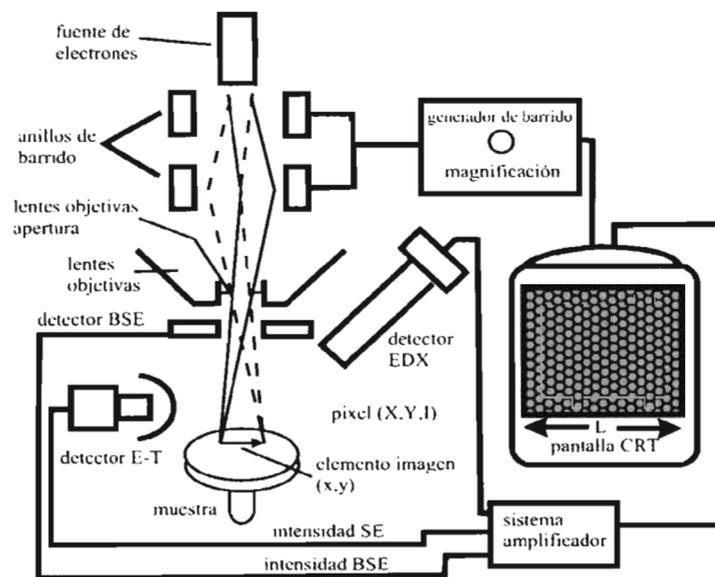


Figura 3.2: Esquema del sistema MEB.

La preparación de la muestra es sencilla, sólo requiere ser cubierta por una capa delgada de metal como cromo u oro. Este recubrimiento ayuda a incrementar la conductividad sobre la muestra, por lo que el contraste de la imagen aumentará[4]. En 1942 apareció por primera vez el microscopio de barrido, el cual operaba a 23kV con una magnificación de 8000 veces y una resolución espacial entre 50 y 10nm[6]. Hoy en día, la resolución de las imágenes obtenidas por MEB se encuentra en el rango de 1nm a 20nm[4]. La resolución espacial en el MEB depende del diámetro del haz de electrones el cual a su

vez depende del sistema optico-electrónico que produce el haz de barrido. La resolución también está limitada por el tamaño del volumen de interacción o por el volumen del material que interactúa con el haz de electrones. El diámetro del haz y el tamaño del volumen de interacción son muy grandes comparados con las distancias entre los átomos, así que la resolución en el MEB no es suficiente para observar imágenes a escala atómica como en el caso de las observadas con un MET. Sin embargo, el MEB tiene la ventaja de que se pueden observar grandes áreas de la muestra, materiales en bulto y no solo películas o muestras muy delgadas. Además de que posee varios modos analíticos para obtener la composición y naturaleza de la muestra. La figura 3.3 muestra una imagen del sistema completo del MEB, donde se puede observar la columna, la cámara donde es colocada la muestra, y la computadora donde son observadas las imágenes.

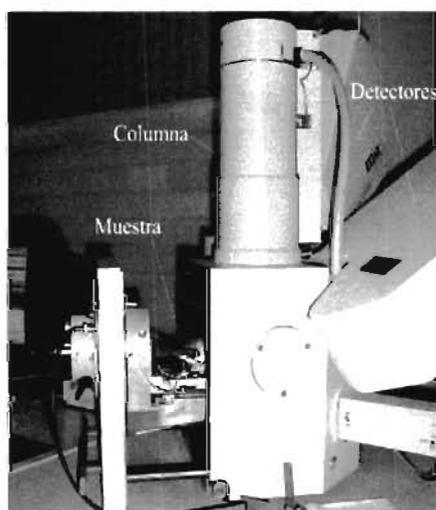


Figura 3.3: Imagen del MEB (Instituto de Metalurgia, UASLP).

### 3.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En el MET el sistema optico-electrónico está formado básicamente por un cañón de electrones, un sistema de lentes y una pantalla fluorescente. Estas partes se encuentran en una columna vertical, la cual se encuentra a alto vacío (ver figura 3.4).

El cañón de electrones ubicado en la parte superior de la columna es la fuente emisora del haz de electrones y está formado de un filamento que se encuentra dentro de una cápsula, conocida como cápsula de Wehnelt, la cual se encuentra a un potencial negativo (500V) respecto a un ánodo (ver fig 3.5). De esta forma el filamento se calienta hasta que se produce un haz de electrones que es acelerado por el potencial negativo hacia la parte inferior de la cápsula. Los electrones producidos son dirigidos hacia el ánodo, donde algunos de estos son rechazados por la cápsula de Wehnelt (potencial negativo) hacia el eje óptico. Los electrones rechazados se acumulan en un espacio entre la punta del filamento y la cápsula creando una región de carga espacial, y sólo los electrones que se encuentran en la parte más baja de esta región pueden salir del área del cañón a través de una pequeña abertura de  $1nm$  ubicada en la parte inferior de ésta. Los electrones que salen de la cápsula y finalmente del ánodo son los que serán utilizados para incidir en

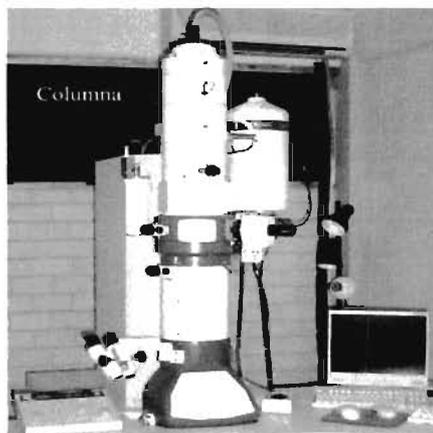


Figura 3.4: Fotografía de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) (Instituto de Metalurgia, UASLP).

la muestra. Este proceso asegura que los electrones utilizados para la obtención de la imagen son emitidos de una fuente perfectamente puntual ( $10 - 100\mu m$  de diámetro)[7] con energías similares (monocromático).

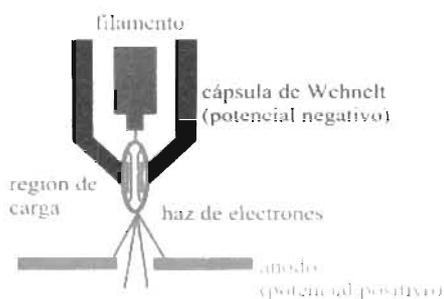


Figura 3.5: Fuente de electrones en el MET.

El sistema utiliza dos lentes magnéticas condensadoras, que controlan el tamaño del haz. La primera lente determinará el tamaño mínimo del haz que será controlado por el resto del sistema condensador y la segunda lente controlará el diámetro del haz incidente sobre la muestra (ver figura 3.6(a)). A continuación, el haz coherente es enfocado de manera puntual sobre la muestra; ésta transmite y difracta algunos electrones. Estos electrones portan información sobre las características estructurales de la muestra y son los que usa la lente objetiva para formar una imagen de ésta (figura 3.6b). Para obtener la imagen de la muestra se enfoca el plano imagen de la lente objetiva, y si en lugar de esto se enfoca el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos, que son un arreglo de los haces transmitidos y difractados por la muestra, conocido como patrón de difracción. El patrón de difracción da información sobre la estructura atómica de la muestra[7].

La apertura colocada después de la lente objetiva (fig. 3.6c) se utiliza para permitir el paso de un solo haz del conjunto de haces difractados y transmitidos por la muestra. Si sólo se deja pasar el haz transmitido, la imagen que se observa es de campo claro. El contraste

de este tipo de imagen se produce por la diferencia de intensidades, ya que los haces difractados se han excluido. Las regiones en las que se producen los haces difractados se verán oscuras en una imagen de campo claro. Por otro lado, cuando la imagen es formada dejando pasar uno de los haces difractados, se produce una imagen de campo oscuro. En este tipo de imagen sólo la región de donde proviene el haz difractado se muestra brillante y el resto de la imagen se verá oscura. Para obtener imágenes de alta resolución, con la apertura objetiva se permite el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido y de esta manera la imagen se forma por la interferencia de un número grande de haces difractados. Mientras más grande sea el número de haces difractados que se usan para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra[2]. La imagen obtenida después de la apertura objetiva, es magnificada por una lente intermedia que formará una segunda imagen de mayor tamaño(fig 3.6(d)). Los electrones que forman la segunda imagen pasarán finalmente por una serie de lentes proyectoras, de las que depende la magnificación final de la imagen[8].

Los electrones que forman la imagen final interactúan con una pantalla fluorescente. Esta pantalla está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que flourece cuando es bombardeada por los electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

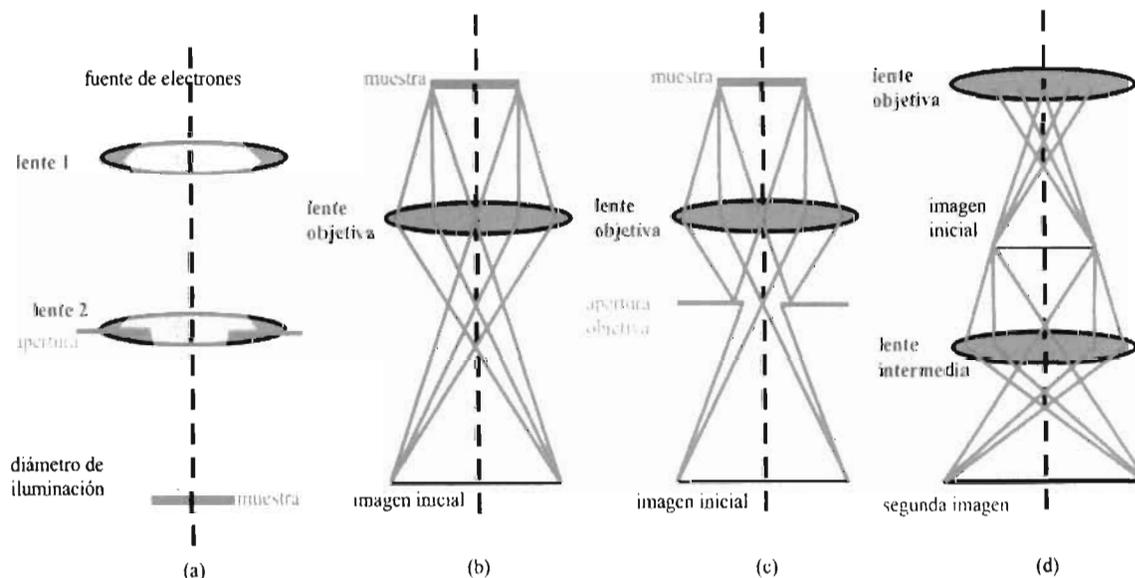


Figura 3.6: Esquema que muestra el proceso que siguen los electrones para la obtención de una imagen en MET.

El arreglo de la figura 3.6 ha sido explicado por medio de lentes ópticas para el mejor entendimiento del proceso. Sin embargo, el arreglo real para MET se obtiene reemplazando las lentes ópticas por *lentes* magnéticas como se muestra en la figura 3.7, así que al pasar una corriente a través de las bobinas se genera un fuerte campo magnético que actúa como una lente convergente para enfocar el haz de electrones. La imagen además de ser invertida, como cuando se utilizan lentes ópticas, es rotada ciertos grados que dependen de la fuerza de las lentes.

En lo que respecta a la muestra de nuestro interés, nanotubos de carbono, estos fueron observados por primera vez en un microscopio electrónico de transmisión[9]. Esta técnica

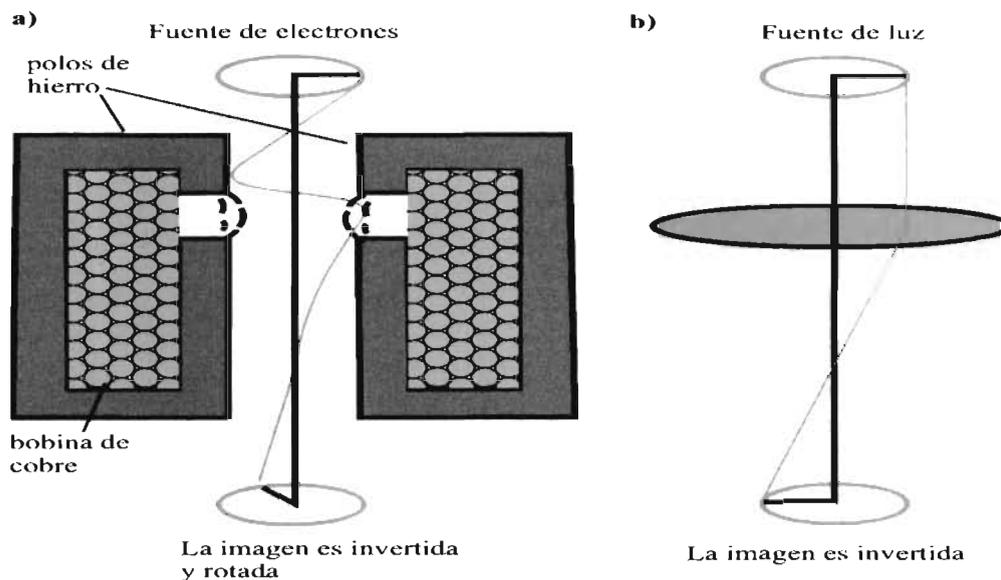


Figura 3.7: Comparación entre un sistema de: a) lentes magnéticas y b) lentes ópticas.

es útil para la caracterización de nanotubos debido a la alta sensibilidad para estudiar sus propiedades electrónicas que son derivadas de su estructura geométrica definida por parámetros como los vectores de quiralidad  $(n, m)$  y parámetros característicos  $(d_t, \theta)$ . Por ejemplo, la figura 3.8 indica como son utilizados los patrones de interferencia del haz de electrones para determinar el ángulo quiral  $\theta$  cuando el haz de electrones incide radialmente en los planos que se encuentran en una orientación horizontal[10].

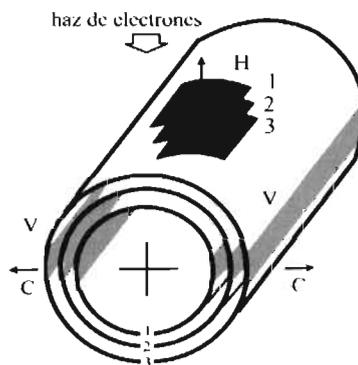


Figura 3.8: Esquema donde se indica como el patrón de difracción del haz de electrones está incidiendo radialmente sobre los planos con una orientación  $H$ . Un factor que determina las distancias entre una capa y otra es el patrón de interferencia obtenido cuando los planos están en la orientación  $V$ [11].

Por otra parte, el patrón de difracción obtenido cuando los planos de la red y las capas de los nanotubos (para el caso de NTsMC) están en una orientación perpendicular con respecto al haz de electrones, es útil para determinar las distancias entre la superficie de un tubo y otro[9, 12]. En general, la información que se puede obtener con el MET es la morfología de la muestra, el tamaño y forma de las partículas, información cristalográfica, con la cual se puede obtener datos sobre el arreglo de los átomos en la muestra, grado

de orden y si existen defectos a escala atómica. Además, si el microscopio se encuentra equipado con el aditamento necesario, se obtiene información de la composición química de la muestra.

El MET ha sido ampliamente utilizado para observar la morfología y estructura de nanotubos de carbono[12, 13, 14], además de ayudar en la comprensión del mecanismo de crecimiento por diferentes métodos tales como la síntesis solar[15] y CVD[16]. Existe otra técnica llamada MET *in situ* empleada para correlacionar directamente la estructura de nanotubos con propiedades físicas a través de la medición de sus propiedades eléctricas y mecánicas[17].

Por otro lado, se puede realizar espectroscopía de energía dispersiva, así que los rayos X característicos de cada elemento son utilizados para determinar la concentración de los diferentes elementos que componen la muestra[18].

## 3.2. Microscopía de barrido por sonda (MBS)

A diferencia de la microscopía electrónica, en la que los electrones son utilizados para interactuar con una muestra y obtener una imagen, en la MBS se utiliza una punta que barre la superficie de una muestra, detectando algún tipo de interacción entre ambas, traduciendo esta información en una imagen tridimensional de la superficie barrida. La microscopía de barrido por sonda comprende un espectro amplio de microscopías, dentro de las cuales, las básicas son: la microscopía de barrido por efecto túnel (MBT) y la microscopía de fuerza atómica (MFA)[19].

Estas técnicas de barrido por sonda basan su funcionamiento en el barrido de la superficie de una muestra, con una punta que tiene una sensibilidad molecular del orden de nanómetros, en las direcciones  $x$  y  $y$  (longitud y altura). Este mecanismo de sensado puede compararse con el utilizado para escuchar discos de vinil de larga duración en el que una aguja que recorre la superficie del disco convierte las vibraciones mecánicas a sonido. Ambas técnicas, MBT y MFA son utilizadas para dar información sobre la estructura superficial de una muestra y sobre las interacciones molécula-molécula o molécula-sustrato, además de las fuerzas responsables de mantener cierto tipo de empaquetamiento sobre la superficie. Para estas técnicas no se requiere de un preparado o tratamiento especial en las muestras, como es el caso para el caso de MEB o MET, además pueden operar en medio ambiente o bien en fluidos[20].

### 3.2.1. Microscopía de barrido por efecto túnel (MBT)

La técnica de MBT, inventada por Binning y Rohrer en 1982[21], basa su funcionamiento en una punta y una superficie conductoras separados por algún aislante, ya sea aire o líquido, que forma una barrera para los electrones entre los conductores. Si esta barrera es lo suficientemente delgada ( $0,02nm$  a  $1nm$ ), ocurre un traslape entre las funciones de onda de las moléculas de la superficie y de la punta. Al aplicar un voltaje de polarización, los electrones pueden pasar a través de ésta por medio del fenómeno cuántico conocido como *efecto túnel*[22]. Para obtener una imagen, la punta conductora, que puede ser de tungsteno o de una aleación  $Pt - Ir$ , barre la superficie de la muestra operando ya sea en modo de corriente túnel constante o en modo de altura constante.

En el modo de corriente túnel constante, la altura punta-muestra debe mantenerse también constante a lo largo de todo el barrido. Esta altura es controlada por un voltaje apropiado de retroalimentación aplicado a un piezoeléctrico (en este modo se encuentra en la punta) en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ , de forma que las variaciones de este voltaje corresponden a diferentes alturas de la superficie, que finalmente son traducidas en una imagen[21]. La figura 3.9 muestra un esquema donde se observa la trayectoria que sigue la punta sobre la superficie de una muestra a una distancia  $s$  de ésta. Las líneas punteadas indican el desplazamiento en  $z$  para un barrido en la dirección  $y$ . El punto  $A$  muestra un barrido sobre un escalón en la muestra y el punto  $B$  muestra un barrido sobre un pequeño punto de contaminación  $C$  sobre la muestra.

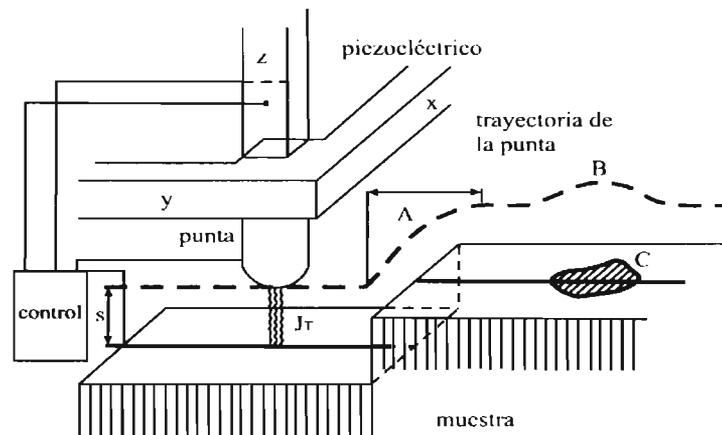


Figura 3.9: Principio de operación del MBS. El piezoeléctrico controla el movimiento en  $z$  de la punta mediante un voltaje aplicado por el control, de forma que se mantenga una corriente  $J_T$  constante[21].

La corriente de túnel ( $J_T$ ) a través de una barrera plana de una altura promedio  $\varphi$  (función de trabajo) y de ancho  $s$  está dada por la ecuación 3.1[21]:

$$J_T \propto e^{-A\varphi^{1/2}s} \quad (3.1)$$

donde  $A$  es una constante que está dada por la ecuación 3.1 y puede calcularse utilizando la masa libre  $m$  del electrón.

$$A = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m} = 1,025 A^{-1} eV^{-1/2}$$

De la ecuación 3.1, al mantener el barrido de la punta a una corriente constante, implica que el valor  $\varphi^{1/2}s$  debe permanecer constante, por lo que al monitorear las variaciones en la altura en  $z$  se obtendrá la topografía de la superficie. Si la función de trabajo cambia debido a algún defecto en la muestra, cambiará también el desplazamiento en  $z$  como se muestra en la figura 3.9[21]. En este caso se grafica la altura de la punta (voltaje del piezo) contra la posición de la punta.

En el modo de altura constante ( $z$ ), se monitorea la corriente de túnel a medida que la punta barre la superficie en las direcciones  $x$  y  $y$ , graficando la corriente  $J_T$  contra la posición de la punta ( $x,y$ ). Este modo es más rápido, ya que el sistema no tiene que mover el piezo hacia arriba y hacia abajo como ocurre en modo de corriente constante, sin

embargo da información útil sólo para superficies relativamente lisas. El modo de corriente constante puede medir superficies irregulares con alta precisión, pero es más lento.

Una de las ventajas de MBT es que se pueden obtener imágenes en 3D a escala atómica de la estructura superficial de una muestra conductora sin destruirla, debido a que la energía del flujo de electrones que tunelcan está en el rango de  $1\text{meV}$  a  $4\text{eV}$ .

Además de obtener imágenes tridimensionales de la superficie de una muestra, es posible obtener una espectroscopía local, al calcular la densidad de estados electrónicos, gracias al análisis de las curvas corriente túnel como función del voltaje aplicado. Estas curvas también están relacionadas con la capacitancia del sustrato y su grosor[23].

Debido a que por MBT sólo es posible observar superficies conductoras, fué desarrollada una técnica que permite barrer imágenes de superficies tanto conductoras como no conductoras. Basada en los principios de MBT, la microscopía de fuerza atómica (MFA) fué diseñada con el objetivo de realizar estudios sobre superficies de aislantes, que puede llegar a proveer imágenes hasta escala atómica[24].

### 3.2.2. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

La MFA fue desarrollada por Binnig et al. en 1986[24] con el propósito de investigar superficies de aislantes a escala atómica. Sin embargo, es una técnica con la que se puede obtener imágenes tanto de materiales aislantes como de conductores. Las partes principales que componen el MFA (fig. 3.10) son un piezoléctrico, que realiza movimientos en tres dimensiones, y sobre el que se coloca una muestra, una sonda que barre la superficie de la muestra y un sistema haz-detector que ayuda en la detección de las deflexiones y torsiones que se producen sobre la sonda por efecto de la interacción punta-superficie. La sonda está compuesta por una palanca con un extremo fijo, de longitudes micrométricas ( $100 - 200\mu\text{m}$ ), anchos desde  $20$  a  $40\mu\text{m}$  y de una punta, colocada en el extremo libre de la micropalanca. La punta se fabrica comúnmente de Si o de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En el MFA la micropalanca utilizada se le conoce generalmente como cantilever<sup>2</sup>. El radio de curvatura de la punta puede ser tan pequeño como el de un átomo ( $1\text{nm}$ ) y hasta de  $1\mu\text{m}$ [25].

Esta técnica está basada en el funcionamiento de MBT con la diferencia que la interacción punta-muestra no es por una corriente de tunelamiento, si no más bien a través de las **fuerzas** de atracción y repulsión entre la punta y la muestra. La fuerza total de interacción tiene distintos orígenes y contribuciones dependiendo de la distancia punta-muestra y de las características de los materiales. Las fuerzas que se pueden llegar a detectar un MFA son del orden de  $10^{-12}\text{N}$ . Esta importante capacidad del MFA, no solo es empleada para la obtención de la **topografía** de la superficie de la muestra, si no que además se pueden registrar los procesos de interacción locales a través de las fuerzas de interacción entre punta y muestra, en función de la distancia entre éstas. Dicho análisis es conocido como **espectroscopía de fuerzas**. En las siguientes secciones se describen brevemente los modos para obtener información topográfica, además se describe a detalle el tema de espectroscopía de fuerzas.

<sup>2</sup>En español, el término correcto es *fleje*, sin embargo en casi toda la literatura se encuentra como cantilever, por lo que se usará este término por concordancia.

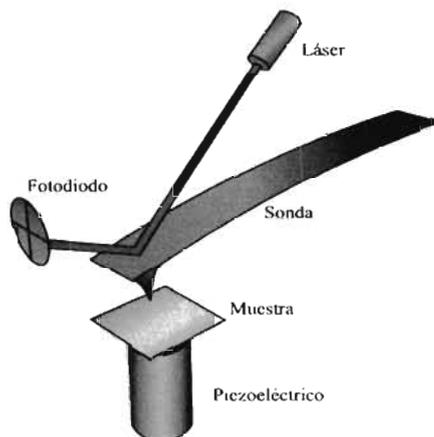


Figura 3.10: Esquema que muestra las partes fundamentales del MFA. El sistema de detección básicamente está compuesto por el haz y el fotodetector.

### 3.2.2.1. Topografía por MFA

La obtención de una imagen por MFA, es posible gracias a las fuerzas de atracción-repulsión entre dos superficies interactuando, en este caso la muestra interactúa con la punta sostenida por el cantilever a una distancia de separación constante. Durante el barrido de la muestra (variaciones en  $(x,y)$  y  $z$  constante.), se pueden presentar ciertos tipos de fuerzas entre ambas. Algunas de las fuerzas más importantes en MFA son:

- Fuerzas electrostáticas.
- Fuerzas dispersivas de Van der Waals.
- Fuerzas capilares.
- Fuerzas repulsivas.

De las cuales destacan las fuerzas dispersivas de Van der Waals, pues son las únicas que están presentes en todas las moléculas independientemente de su naturaleza. Es por esto que es posible obtener la topografía de muestras conductoras y aislantes. La fuerza de interacción  $F$  punta-muestra, que en su totalidad es una contribución de las fuerzas mencionadas anteriormente, tiene su origen en el potencial total de interacción  $W$  como función de la distancia entre éstas. Este potencial es descrito en la figura (3.11a). La fuerza está definida como  $F = -dW(r)/dr$ , y es ilustrada en la figura 3.11(b).

De la fuerza de interacción total mostrada en la figura (3.11b) pueden describirse tres modos de operación del MFA dependiendo de la distancia punta-muestra: El **modo de contacto** definido cuando actúan las fuerzas repulsivas, el **modo de no-contacto** cuando actúan las fuerzas atractivas y el **modo de contacto intermitente** en el que pueden estar presente tanto fuerzas atractivas como repulsivas (ver figura 3.12). Al primer modo se le conoce como modo estático y a los dos últimos como modo dinámico. Los tres modos son descritos a continuación.

- El **modo de no-contacto** trabaja en una zona tal, en la que las interacciones dan lugar a fuerzas atractivas débiles ( $10^{-9}N - 10^{-12}N$ ). Esto ocurre a distancias de 10

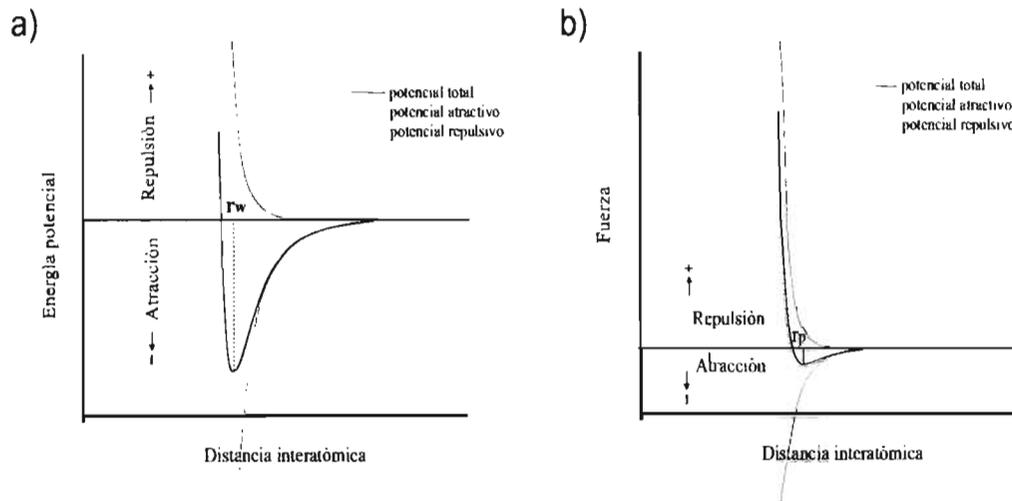


Figura 3.11: a) Potencial total que describe la interacción entre punta-muestra como función de la distancia entre ellas. b) Fuerza total de interacción. Ambos mostrando el régimen repulsivo y atractivo.[26]

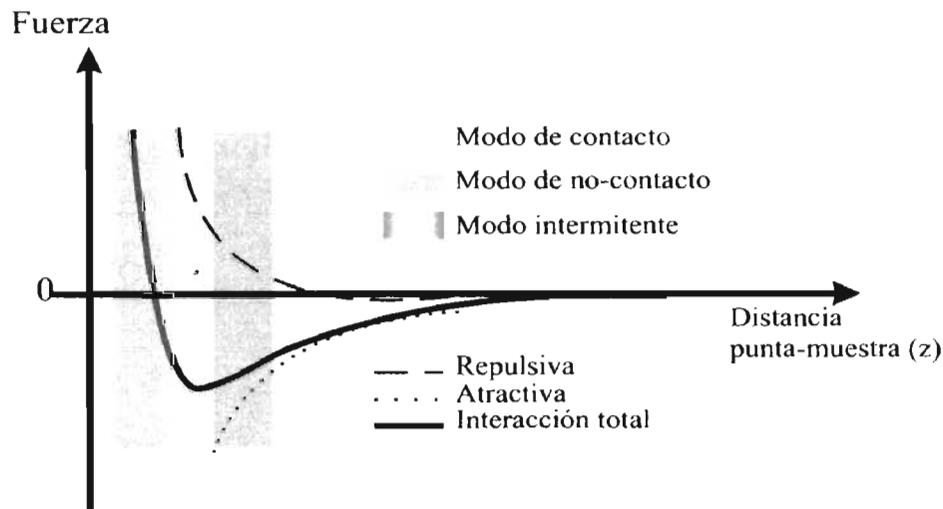


Figura 3.12: En la curva de fuerza se indican los modos en que el MFA puede operar.

a  $100\text{nm}$ . A estas distancias el cantilever vibra lejos de la muestra a la frecuencia de resonancia (figura 3.13a). Cuando la muestra se acerca a la punta (en el caso cuando la muestra se encuentra en el piezo), la frecuencia de resonancia cambia y disminuye la amplitud de vibración. La topografía se obtiene al medir las fuerzas atractivas de Van der Waals a diferentes distancias entre la punta y la muestra. La forma en que son medidas las amplitudes de vibración del cantilever, es por medio del sistema haz-fotodetector (figura 3.10). Con este modo se consigue una resolución menor que con el modo de contacto intermitente y de contacto. Además, las oscilaciones del cantilever pueden distorsionarse debido a capas delgadas de contaminantes o impurezas sobre la superficie de la muestra. Otras de las desventajas es que es más complicado de operar que el modo de contacto intermitente o el modo de contacto,

no puede operar en líquidos, puede trabajarse sólo en superficies planas y requiere de un sistema de retroalimentación rápido. Sin embargo, este modo tiene la ventaja que no destruye la muestra.

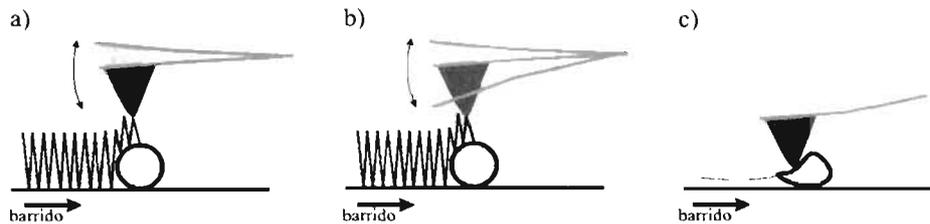


Figura 3.13: Modos de operación del MFA. a) **Modo de no-contacto**. b) **Modo de contacto intermitente** y c) **Modo de contacto**. Cuando la punta está en contacto con la muestra, dominan las fuerzas de repulsión y se dice que se trabaja en el **régimen repulsivo**, y cuando la muestra está a cierta separación de la punta, éstas se atraen ( $F \neq 0$ ), dominando las fuerzas atractivas, por lo que se está trabajando dentro del **régimen atractivo**.

- El **modo de contacto intermitente** trabaja con una combinación de fuerzas atractivas y repulsivas. El cantilever vibra por debajo de su frecuencia de resonancia tocando la superficie de forma intermitente durante parte del ciclo de oscilación. La amplitud de oscilación del cantilever cambia con la topografía de la superficie. La imagen topográfica se obtiene monitoreando estos cambios en la amplitud de oscilación por medio del sistema haz-fotodetector mostrado en la figura 3.10. Con este modo se eliminan las fuerzas de corte, que se dan en el contacto y que pueden dañar muestras muy suaves (ver figura 3.13b).
- En el **modo de contacto** la muestra toca la punta (figura 3.13c). La topografía es obtenida manteniendo la altura constante y midiendo las deflexiones del cantilever por medio del sistema de detección (fig 3.10). Dado que el equipo utilizado en esta tesis trabaja únicamente en el modo de contacto, éste será descrito de forma más detallada.

Durante el proceso de obtención de imagen en **modo contacto**, se mantiene la fuerza constante entre la punta y la muestra mientras que el piezoeléctrico realiza el movimiento de la muestra en las direcciones  $x$  y  $y$ . Debido a que la fuerza debe mantenerse constante, la distancia punta-muestra debe ser la misma durante todo el barrido. Esto se consigue aplicando voltajes apropiados al piezoeléctrico que controlarán de manera precisa su movimiento en  $z$ . La punta barre la superficie de la muestra originando que el cantilever realice movimientos verticales y laterales (torsión), los cuales son registrados al hacer incidir una haz sobre el extremo en movimiento del cantilever, de manera que el haz reflejado es detectado con un fotodiodo, el cual se encuentra dividido en cuatro secciones. La señal, que resulta al restar las intensidades captadas por los cuadrantes superiores e inferiores y que es proporcional a la fuerza normal, mide el grado de deflexión vertical del cantilever. Finalmente, la información es registrada por un sistema de retroalimentación que enviará los voltajes adecuados para mantener la altura constante[19]. Esta forma de operación es mostrada en la figura 3.14.

A partir de la imagen topográfica de la superficie de la muestra, y con el software apropiado, se puede obtener información sobre la rugosidad de la superficie, tamaño de

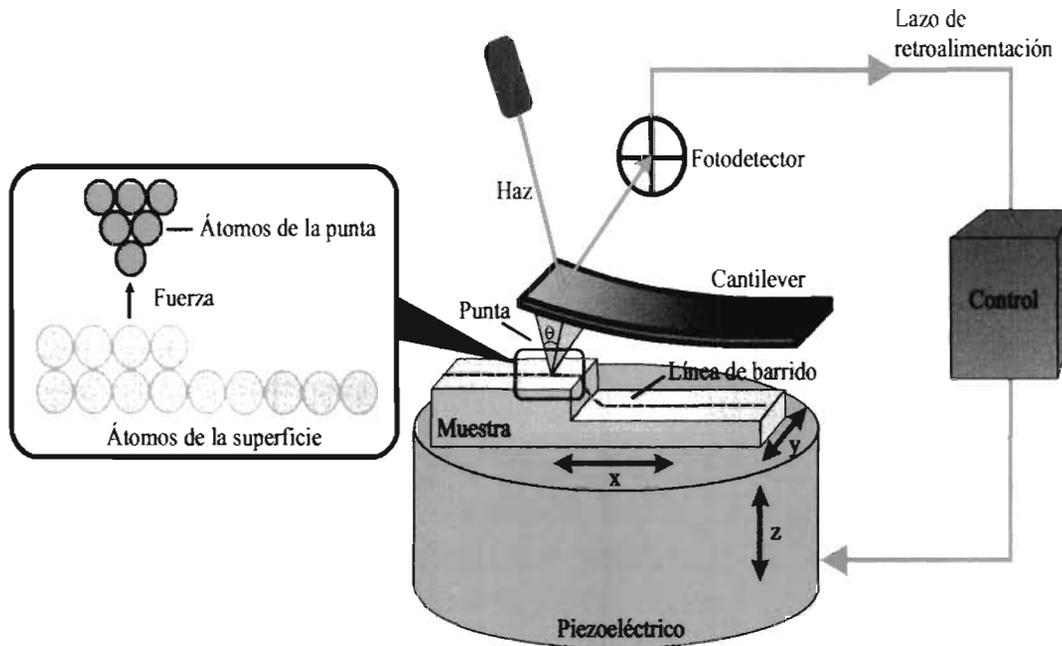


Figura 3.14: Esquema del MFA.

partículas, profundidades en la muestra, etc..

La sonda compuesta del cantilever y la punta son partes fundamentales en la obtención de imágenes y tanto sus características físicas como geométricas deben ser tomadas en cuenta para la exploración de superficies. Debido a que la punta y la superficie estarán en contacto al realizar el barrido, el resorte del cantilever debe ser lo más suave posible y al mismo tiempo debe ser rígido con una alta frecuencia de resonancia para minimizar la sensibilidad al ruido por vibraciones causadas por las construcciones<sup>3</sup> que van desde 3 a 100 Hz [27].

La frecuencia de resonancia  $f_0$  del cantilever rectangular (fig 3.15a) está dada por la ecuación:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} \quad (3.2)$$

en donde  $m_0$  es la masa efectiva del cantilever, y la constante de resorte  $k$  para una palanca fija en uno de los extremos y con carga en el otro (cantilever), por teoría de vigas de Euler-Bernoulli (Euler-Bernoulli Beam Theory) [28], está dada por la ecuación:

$$k = F/d = (Ew^3)/(4t^3) \quad (3.3)$$

donde  $E$  es el módulo de Young y  $w$ ,  $t$  y  $l$  son el ancho, grueso y longitud de la micropalanca respectivamente, como se muestra en la figura 3.15a.

Por otro lado, para un cantilever triangular es difícil obtener una expresión para su constante de resorte. Se ha demostrado que el cantilever triangular (fig 3.15b) puede ser aproximado a un cantilever rectangular [29].

<sup>3</sup>Las vibraciones debido a las construcciones o edificios, se acopla a la punta produciendo ruido en el barrido.

Los cantilevers rectangulares por lo regular portan una punta de  $Si_3$ , y los cantilevers triangulares portan una punta de  $Si_3N_4$ .

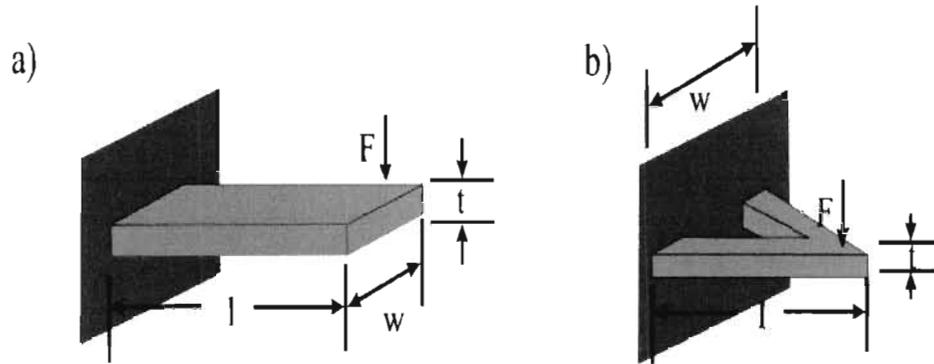


Figura 3.15: Esquema de a) un cantilever rectangular y b) un cantilever triangular.

Los cantilevers triangulares se utilizan regularmente para eliminar los efectos de las fuerzas laterales, ya que cuando realizan el barrido en  $x$  y  $y$  sufren menos torsión al efectuar el movimiento.

Con la ecuación 3.2 se pueden resolver dos de los requerimientos más importantes para el cantilever (dureza y flexibilidad), ya que al reducir  $k$  para hacer el cantilever más flexible, se debe reducir también  $m_0$  para mantener en un valor grande la relación  $k/m_0$ [24]. Actualmente un cantilever comercial típico presenta una frecuencia de  $13KHz$ , con una masa de  $9,42 \times 10^{-11}$ [30].

En la obtención de imágenes las características de la punta son altamente relevantes, ya que es la que está en contacto directo con los átomos de la superficie de la muestra. Las interacciones atractivas de largo alcance, que son una contribución de fuerzas no significativas y que no contribuyen al contraste de la imagen, pueden minimizarse si el ángulo de cono es pequeño ( $20^\circ - 25^\circ$ ) y si además el radio promedio de la punta<sup>4</sup> es de órdenes nanométricos ( $7 - 10nm$ [31]). En caso contrario, las interacciones atractivas ocasionarían una deformación de la punta.

Por otro lado, la imagen obtenida es siempre una *convolución* de la topografía de la muestra y de la punta, por lo que el radio de ésta debe ser pequeño para minimizar este efecto[31, 32]. El efecto de el radio y el ángulo de cono de la punta, son mostrados en la figura 3.16.

Otro de los requerimientos de la punta, es que ésta debe ser mecánicamente rígida y dura, de manera que no se deforme cuando esté sujeta a fuerzas superficiales y para evitar desgastes que no permitan hacer uso de ésta nuevamente para estudios comparativos. Además debe ser químicamente inerte[19].

Un aspecto fundamental que ha permitido desarrollar y mejorar las características tanto físicas como geométricas de las sondas, ha sido el estudio de las diferentes componentes de la fuerza de interacción efectiva actuando entre la punta y la muestra, en función únicamente de su distancia relativa[33]. Estas mediciones son conocidas como "*mediciones*

<sup>4</sup>Debido a que la imagen de la superficie es descrita por la punta, y esta contiene en su extremo más de un átomo que entra en contacto directo con la superficie, puede considerarse que la punta se comporta como un promedio de un número de átomos en el extremo de la punta.

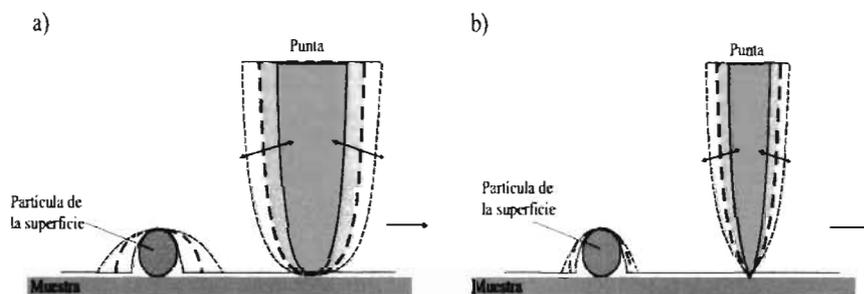


Figura 3.16: a) y b) muestran conjuntamente efecto de convolución al barrer una superficie con una punta de mayor tamaño que las partículas superficiales de la muestra y el efecto de barrer la muestra con ángulos de cono distintos de la punta. La línea negra en cada caso es lo que se registra para la imagen final.

de fuerza" o **Espectroscopía de fuerzas (EF)**. La curva obtenida recibe el nombre de "curva de fuerza". Actualmente la espectroscopía de fuerzas conforma un amplio campo de investigación, ya que a través de la interacción punta-muestra es posible investigar propiedades de la muestra, la punta o del medio entre éstas. La **EF** es una herramienta básica en la caracterización de nanoestructuras como es el caso de este trabajo de tesis, así como de nuevos materiales que pudieran servir como base para nuevos materiales compuestos.

#### 3.2.2.2. Espectroscopía de fuerzas (EF) por MFA

Al detener el movimiento en  $x, y$  utilizado para describir la topografía, y restringir el movimiento del piezo sólo a la dirección  $z$ , el MFA arrojará los datos correspondientes a las variaciones en la deflexión del cantilever en relación con el voltaje aplicado en  $z$  al piezoelectrico. Este voltaje está relacionado directamente con la distancia que el piezo se expande o se retrae, dependiendo si el voltaje es positivo o negativo respectivamente. Las deflexiones del cantilever son el resultado de las fuerzas actuando entre el sistema punta-muestra para distintos desplazamientos del piezo.

Los movimientos que se llevan a cabo en el proceso de deflexión del cantilever en relación con el desplazamiento del piezo son descritos en la figura 3.17

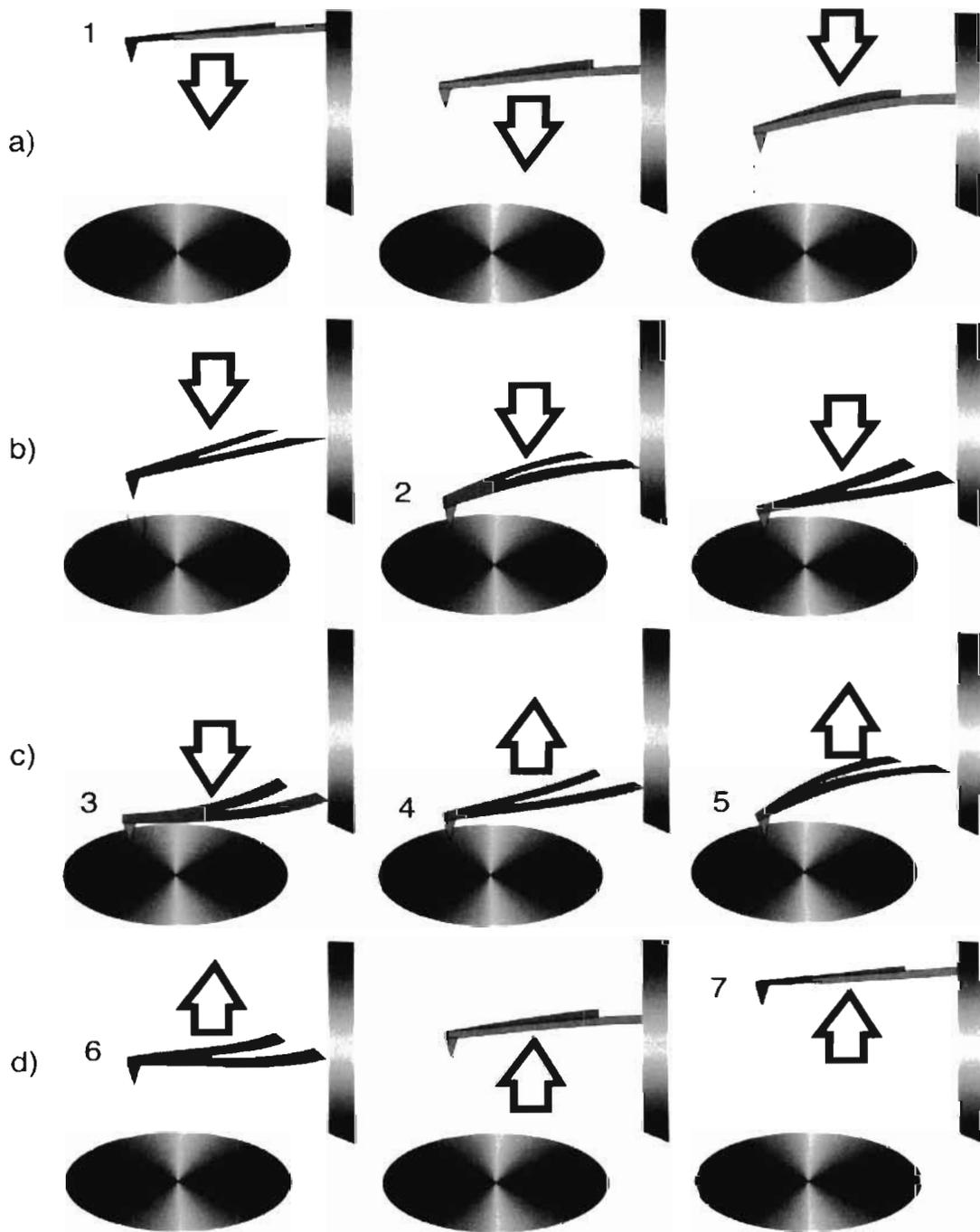


Figura 3.17: Las deflexiones del cantilever surgen con los movimientos de extensión-retracción del piezo. Las flechas indican los movimientos del cantilever. La extensión del piezo es del punto a1 hasta el punto c4, y la retracción se da del punto c5 al d7.

La deflexión del cantilever es registrada por la corriente que llega al fotodiodo, después de que el haz incide sobre el extremo en movimiento de éste. La relación entre la corriente del fotodiodo con el desplazamiento del piezo es convertida en una relación de fuerza-distancia, al determinar la distancia cero de desplazamiento del piezo y la sensibilidad, como se verá en la siguiente sección. De esta forma se obtiene una *curva de fuerza* que, de forma general, grafica la señal de deflexión del cantilever para un ciclo de oscilación completa del piezo, que corresponde a una extensión y retracción del mismo[33].

Para sistemas punta-muestra diferentes, así como para distintos puntos de interacción de la punta con la superficie de una muestra, cada curva de fuerza es diferente y representa la interacción de forma localizada.

En EF se analiza la fuerza total de interacción actuando entre la punta de MFA y una muestra. Esta fuerza tiene distintas contribuciones y el propósito de este estudio es desglosarlas y describir su origen, así como definir cuando ocurre el “contacto” y la separación punta-muestra, el módulo de elasticidad y plasticidad de la muestra, la variación de la fuerza con la frecuencia de oscilación del piezo, etc.

La fuerza de interacción total entre la punta y la muestra tiene su origen en el potencial total de interacción entre las moléculas que las componen, es decir la energía que existe entre éstas dependiendo de su distancia de separación. De manera que cuando dos moléculas se aproximan, se ejercen sobre éstas fuerzas atractivas y repulsivas. Ambas fuerzas pueden expresarse matemáticamente a través de potenciales empíricos. Algunas contribuciones más importantes a la fuerza de interacción total entre la punta y la muestra, dependiendo de la naturaleza de los materiales y de la distancia entre éstos son:

- **Fuerzas electrostáticas.**

Las fuerzas puramente electrostáticas surgen de la fuerza de Coulomb debido a la interacción carga-carga, actuando entre dos átomos cargados o iones, dipolos permanentes, cuadrupolos etc. La fuerza de Coulomb está dada por el inverso del cuadrado de la distancia:

$$F = q_1 q_2 / (4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2) = z_1 z_2 e^2 / (4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2) \quad (3.4)$$

donde  $\epsilon$  es la permitividad relativa o constante dieléctrica del medio,  $q_1$  y  $q_2$  son las cargas de dos átomos cualesquiera separados una distancia  $r$ . La expresión de la derecha es usada comunmente para interacciones entre iones, donde la magnitud y signo de cada carga iónica está dada en términos de la carga elemental  $e = 1,602 \times 10^{-19} C$  multiplicada por la valencia  $z_1$  y  $z_2$  de cada ion.

El rango en el que las fuerzas electrostáticas actúan es de distancias subatómicas a distancias prácticamente infinitas.

- **Fuerzas de Van der Waals.**

Las fuerzas de Van der Waals tienen tres contribuciones según sea la polaridad de la molécula. Éstas son: fuerzas por orientación, fuerzas por inducción y fuerzas de dispersión.

1. Fuerzas por orientación (interacción de Keesom). Estas fuerzas provienen de la interacción dipolo permanente-dipolo permanente de moléculas polares y de la atracción eléctrica entre polos opuestos de moléculas contiguas. Entre más grande sea la polaridad de la molécula (diferencia de electronegatividad entre los átomos que la forman) mayor será la interacción.

2. Fuerzas por inducción (interacción de Debye). Se originan por la interacción de un dipolo permanente con un dipolo inducido. En esta interacción una molécula polar induce un desplazamiento de electrones de una no polar hacia el extremo opuesto de donde se encuentran los electrones de la molécula polar, produciéndose de esta forma una atracción eléctrica entre ambas.
3. Las fuerzas de dispersión de **Van der Waal** o **fuerzas de London** son la tercera y quizás la contribución más importante a la fuerza de Van der Waals total, debido a que están presentes en todas las moléculas independientemente de sus propiedades. Una de las características principales de estas fuerzas, es que son fuerzas de largo alcance, y dependiendo de la situación, son efectivas a grandes distancias ( $> 10nm$ ), y hasta espacios interatómicos (aprox.  $0.2nm$ ). Otra de las características de estas fuerzas es que no solo atraen a moléculas, si no que también tienden a alinearlas o a orientarlas, aunque el efecto de orientación generalmente es débil[25].

Las fuerzas de London son las únicas fuerzas que aparecen entre moléculas apolares y son originadas por los dipolos instantáneos que aparecen en todos los compuestos moleculares. Con el continuo movimiento de los electrones en la nubes electrónicas de una molécula, se inducen dipolos instantáneos en otra molécula que se aproxima, y se establece una interacción muy débil e instantánea. La intensidad de esta interacción depende del tamaño de la molécula, cuantos más electrones tenga, la posibilidad de que aparezcan dipolos instantáneos será mayor.

Las fuerzas de Van der Waals (de orientación, inducción y dispersión varían con el inverso de la sexta potencia de la distancia. De forma que para moléculas polares distintas, el potencial  $V_{vdW}$  que describe la interacción atractiva es[34]:

$$W_{vdW}(r) = -\frac{A_{vdW}}{r^6}, \quad (3.5)$$

donde  $A$  es conocida como constante de Hamaker y está dada por:

$$A_H = \pi C \rho_1 \rho_2, \quad (3.6)$$

donde  $C$  es una constante del potencial átomo-átomo y  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  son el número de átomos por unidad de volumen de cada superficie. Esta constante muestra la dependencia con las propiedades del material y puede ser calculada usando espectroscopía de fuerzas por MFA[35].

Al trabajar en medio ambiente las fuerzas de capilaridad son mucho más grandes que las fuerzas de Van der Waals[36], de forma que, para medir este tipo de fuerzas las mediciones deben hacerse en una atmósfera seca o en vacío y de esta manera se asume que la fuerza atractiva dominante es la fuerza de Van der Waals[37].

#### ▪ Fuerzas repulsivas

Las fuerzas repulsivas son fuerzas de origen mecánico-cuántico y se dan por dos causas:

1. Cuando dos moléculas están lo suficientemente cerca una de la otra, sus nubes electrónicas se solapan y esto causa una repulsión colombiana.

- De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, dos electrones que tienen los mismos números cuánticos no pueden ocupar el mismo lugar. De esta forma los electrones sólo se translaparán cuando se incremente la energía de un electrón, lo que originará la fuerza repulsiva.

La energía de repulsión o el potencial de repulsión es de muy corto alcance (del orden de amstrongs) y se ha expresado en muchas formas matemáticas distintas, una de las más comunes es un término proporcional a  $1/r^n$ , donde  $r$  es la separación entre moléculas y  $n > 8$ .

### Fuerzas de adhesión.

En el sentido más general, las fuerzas de adhesión son la suma de fuerzas electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, fuerzas de capilaridad y fuerzas químicas. De este conjunto de fuerzas, las de Van der Waals siempre contribuyen y en la mayoría de los casos son atractivas. Por otra parte en presencia de humedad ambiental, las fuerzas de capilaridad estarán presentes debido a condensación capilar. Esta condensación afecta las propiedades mecánicas y adhesivas de muchas sustancias. El vapor que existe en el ambiente, se condensa en los poros o espacios vacíos de los materiales.

De acuerdo con la teoría JKR (Johnson, Kendal y Robert), la fuerza de adhesión para una esfera y una superficie debido a la capa líquida entre ambas, considerando la deformación de las superficies, es[25]:

$$F = -3 \pi R \gamma_{SV}, \quad (3.7)$$

donde  $R$  es el radio de la esfera y  $\gamma_{SV}$  es la energía interfacial<sup>5</sup> de la punta y la superficie. Esta es la fuerza necesaria para que la punta y la superficie puedan separarse, generalmente conocida como fuerza *pull-off*. La separación ocurre cuando el radio de contacto es:

$$a_s = a_0/4^{1/3} = 0,63a_0, \quad (3.8)$$

donde  $a_0$  es el radio del área de contacto entre las dos superficies y está dado por:

$$a_0 = (12\pi R^2 \gamma_{SV} / K)^{1/3}, \quad (3.9)$$

donde  $K$  es el módulo elástico del menisco.

Para el caso cuando las superficies son no-adherentes, las ecuaciones anteriores se reducen a :

Fuerza de adhesión:  $F_s = 0$

Radio de contacto:  $a^3 = RF/K$ ,

las cuales pertenecen a la teoría de Hertz. Esta teoría es una aproximación para el cálculo de fuerzas de adhesión, asumiendo superficies perfectamente suaves.

---

<sup>5</sup>La energía interfacial surge cuando dos medios están en contacto y es la suma de la energía libre de todas las moléculas presentes en la interfase entre los dos medios

El potencial de interacción total entre dos moléculas, es la suma de los potenciales atractivos y repulsivos. Para el atractivo sólo se toma en cuenta el potencial de London, ya que es el que se encuentra presente en todos los tipos de moléculas y representa una simplificación de un problema de interacciones, y por otro lado el término general de las fuerzas repulsivas, de manera que el potencial de interacción total ( $W_{total}$ ) entre dos moléculas puede expresarse de la forma[38]:

$$W_{total} = W_{atrac} + W_{rep} = -\frac{A_{vdw}}{r^6} + \frac{B}{r^n} \quad (3.10)$$

Cabe recalcar que este potencial es válido únicamente en el proceso de acercamiento de las moléculas, ya que si se trata de un evento disipativo, el proceso de alejamiento implica tomar en cuenta no solo la distancia, si no también el cambio en la energía del sistema. A la ecuación 3.9 se le conoce como potencial de *Leonard – Jones* y es más sencillo de aplicar si  $n = 12$ :

$$W_{total} = W_{atrac} + W_{rep} = -\frac{A_{vdw}}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (3.11)$$

El signo negativo del potencial atractivo es debido a que cuando dos átomos o moléculas se unen, el nuevo sistema es más estable, es decir, la energía del nuevo sistema es menor que cuando se encuentran separados. La fuerza de interacción total puede calcularse a partir del potencial total de interacción, ya que un cambio  $dW$  de la energía potencial  $W$  es el trabajo hecho contra la fuerza ( $dW_{tot} = -F_{tot}dr$ ), entonces se tiene que la fuerza es[26]:

$$F_{tot} = -\frac{dW_{tot}}{dr} \quad (3.12)$$

De forma gráfica, el potencial total  $W$  y la fuerza total actuando a diferentes puntos de separación son mostrados en la figura 3.11. En estas gráficas se muestra que la variación del potencial y fuerza para el régimen atractivo es lenta al disminuir la distancia de separación, contrario a como ocurre con el potencial y la fuerza en régimen repulsivo, donde las curvas varían de forma abrupta al disminuir la distancia. Cuando los átomos se encuentran muy cerca uno del otro sus nubes electrónicas se translanan generando una repulsión fuerte entre éstas debido a la interacción entre electrones; es en este punto donde la fuerza repulsiva domina. Cuando las fuerzas son iguales, a una distancia de separación  $r_w$  habrá un equilibrio, donde la fuerza total será igual a cero, lo que significa que la energía potencial del sistema ha llegado a su valor mínimo ( $dW/dr = 0$ ). Sustituyendo el valor de  $r_w$  en la ecuación de Leonard-Jones puede obtenerse el potencial  $W_{min}$ . La fuerza máxima  $F_{max}$  ocurre cuando  $d^2W/dr^2 = 0$  (en  $r_p$ ), la cual puede ser del orden de piconewtons (pN). Tales magnitudes de fuerza puede medirse sólo con técnicas especializadas como es el MFA.

La fuerza descrita en la figura 3.11b es para un par de átomos que interactúan, el de una punta y el de una superficie. Cabe mencionar que en el MFA la punta no termina precisamente en un solo átomo, si no más bien en un conjunto de éstos que interactúan con una superficie, naturalmente también compuesta de átomos.

En este caso se considera la geometría molecular del sistema punta-muestra para calcular el potencial de interacción total. Sin embargo, a escala macroscópica es más sencillo

medir la **fuerza** entre éstos que las energías de interacción[25]. Es por esto que de ahora en adelante se trabajará con el concepto de fuerza.

Para obtener una relación fuerza-distancia entre la punta y la muestra, se realiza una conversión de la relación *señal del fotodiodo – desplazamiento del piezo*, por lo que es necesario conocer dos parámetros: la sensibilidad y las distancia cero<sup>6</sup>. Estos datos son encontrados directamente de la curva de fuerza obtenida en el MFA[39]. Para obtener la curva de fuerza a partir de la interacción punta-muestra, el piezo efectuará un movimiento de extensión-retracción en  $z$  hacia la punta, la cual no se mueve. En la figura 3.18 se describe paso a paso como se forma una curva de fuerza a partir de los movimientos descritos en la figura 3.17.

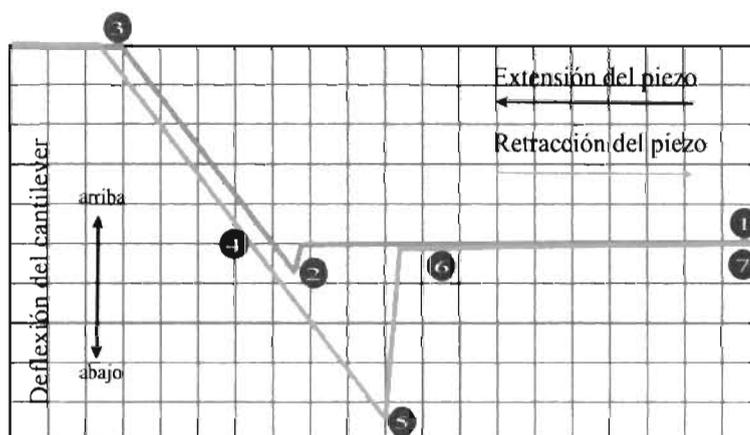


Figura 3.18: Curva de fuerza que se obtiene por MFA donde se muestra la deflexión del cantilever con respecto a la distancia de desplazamiento del piezo.

La curva inicia cuando el piezo comienza a extenderse<sup>7</sup> alejado de la punta, cuando aún las fuerzas de atracción no actúan entre ambas ( $F = 0$ ). En el momento en que el piezo está suficientemente cerca de la punta comienzan a actuar las fuerzas de atracción, de manera que la punta es jalada hacia el piezo, hasta que ésta y la muestra entran en “contacto” (fig.3.18, punto 2) con una fuerza llamada “fuerza de atrape” (*pull-on*).

En tanto el piezo se encuentra extendiéndose, el cantilever se deflecta hacia arriba como consecuencia de la presión ejercida por el movimiento del piezo. Esta es una región de transición (fig.3.18 del punto 2 al 3) en la que el cantilever sufre primero una deflexión hacia abajo, pasa por su posición de equilibrio y finalmente se deflecta hacia arriba hasta que la máxima carga aplicada<sup>8</sup> sobre el piezo llega a su término. Después de la región de transición, el piezo comienza a retractarse con la punta pegada a éste debido en gran parte a las fuerzas de adhesión. Durante la retracción (fig 3.18, puntos 3 al 4 y antes del 5) la fuerza de adhesión es vencida por la constante del cantilever y finalmente ocurre la separación punta-muestra (fig, 3.18, punto 5). La fuerza requerida para separar la punta

<sup>6</sup>Este es un punto en el que la distancia de separación entre punta-muestra es nula, distancia a la cual aún no se ha ejercido presión entre ambas.

<sup>7</sup>Recuerde que la muestra se encuentra colocada sobre el piezo, por lo que los movimientos de ambos son equivalentes.

<sup>8</sup>Máxima carga aplicada se refiere al voltaje aplicado al piezo, para que se extienda o retracte cierta distancia en  $z$ .

de la muestra es llamada “fuerza de escape” (*pull – off*). Ésta siempre será mayor que la “fuerza de atrape”. El último tramo de la curva es producido cuando el cantilever y el piezo regresan a sus posiciones de equilibrio (punto 7). En estas curvas se debe considerar que la fuerza entre el cantilever y la punta es negativa cuando es atractiva, y como positiva cuando es repulsiva.

De la curva mostrada en la figura 3.18, la parte lineal del régimen de contacto (del punto 3 al 5), se asume que es la distancia cero entre punta-muestra y su pendiente es la sensibilidad. Sin embargo, en algunos casos, la sensibilidad y la distancia cero, pueden ser un poco más complicados de describir cuando se trabaja con superficies deformables o con estructuras laminares<sup>9</sup> que causen fuerzas repulsivas grandes. Para determinar la sensibilidad para diferentes casos, se comenzará con el tipo de curva “ideal” que es la más sencilla, hasta llegar a una “real”, la cual es más complicada[33].

- **Materiales infinitamente duros y sin fuerzas superficiales.** Al trabajar con estas condiciones, la curva obtenida consistiría de dos partes lineales, una correspondiente a la línea de fuerza cero en no contacto y la del régimen de contacto aumentando linealmente (ver figura 3.19a). En este caso, la línea de fuerza cero, define una deflexión cero del cantilever. La sensibilidad es la pendiente de la parte lineal del régimen de contacto, la cual es descrita como un incremento de la corriente del fotodiodo a razón de un incremento en el desplazamiento del piezo ( $\Delta I_{fd}/\Delta Z_p$ ). La corriente del fotodiodo puede ser convertida en la deflexión correspondiente del cantilever, dividiendo la señal del fotodiodo entre la sensibilidad, lo cual se expresa de la forma:  $Z_c = I_{fd}/(\Delta I_{fd}/\Delta Z_p)$ . Una vez conocida la deflexión del cantilever, y si se conoce la constante de resorte  $k_c$  del cantilever, puede definirse la fuerza a través de la relación:  $F = k_c Z_c$ . En la curva de fuerza (fig 3.19a) la línea de contacto muestra pendiente infinita, ya que no existe elasticidad en los materiales[40]. La distancia real entre la punta y la muestra, es el desplazamiento del piezo más la deflexión del cantilever:  $D = Z_p + Z_c$ . En este caso  $Z_p$  es cero, en el punto donde las dos partes lineales de la curva se cruzan. Por otro lado, en la parte de no contacto de la curva de fuerza,  $D = Z_p$ , ya que en ausencia de fuerza, resulta una deflexión cero del cantilever ( $Z_c = 0$ ). En la parte de contacto  $Z_p = -Z_c$ , donde el signo menos es debido a que la deflexión del cantilever es en dirección del desplazamiento del piezo, el cual se toma como negativo cuando se aproxima a la punta. Para este caso,  $D = 0$ .
- **Materiales infinitamente duros y con fuerzas superficiales.** Introduciendo una fuerza entre la punta y la muestra, por ejemplo, una fuerza repulsiva de largo alcance, se obtiene la curva de la figura 3.19b. En esta curva la parte de contacto y de no contacto pueden identificarse claramente. La sensibilidad se calcula de la parte lineal del régimen de contacto y no de la parte de la curva que cae exponencialmente. El desplazamiento cero del piezo, se determina de la parte de no contacto, donde comienza la curva. La distancia cero se conoce extrapolando las dos partes lineales. Conociendo estos datos, la fuerza se calcula de misma forma que el caso anterior.
- **Materiales deformables y sin fuerzas superficiales.** Todos los materiales sólidos se deforman, por lo que este es un caso más aproximado a la realidad. Consi-

<sup>9</sup>Un ejemplo de una estructura laminar es el grafito, cuyas láminas se mantienen unidas por medio de fuerzas de Van der Waals.

derando estos tipos de materiales y sin fuerzas superficiales actuando entre éstos, se obtiene una curva como la mostrada en la figura 3.19c. La parte de no contacto puede describirse como aquella en la que la distancia entre la punta y la muestra es igual al desplazamiento del piezo ( $D = Z_p$ ), ya que en esta parte no hay deflexión del cantilever ( $Z_c = 0$ ). Si la punta y/o la muestra se deforman, la parte del contacto en la curva de fuerza ya no tendrá un comportamiento lineal. En el caso de una punta perfectamente elástica y una muestra plana hecha del mismo material, existe indentación, es decir penetración en el material. Sin embargo para materiales como el silicio o el vidrio y constantes de resorte del cantilever no muy altas, la indentación es pequeña. Al aplicarle una carga alta al piezo, cada cambio  $\Delta F$  en ésta, resulta aproximadamente en un cambio correspondiente en la deflexión del cantilever:  $\Delta Z_c \approx \Delta F / K_c$  y la sensibilidad puede calcularse como en los casos anteriores. Si ocurre el caso en el que la indentación es un factor que no se pueda despreciar, debe buscarse un modelo que pueda describir la indentación[33]. Para materiales deformables, la distancia cero es otro tema de discusión. Para el contacto, naturalmente, la distancia es cero, o de forma más precisa, es la distancia interatómica. Sin embargo esto no describe adecuadamente la distancia cero, ya que conforme va aumentando la carga en el piezo, la indentación y el área de contacto también cambian. Es por esta razón que es más apropiado utilizar la indentación en lugar de la distancia, una vez que el contacto se ha establecido. Como resultado de esto, el eje vertical podría mostrar dos parámetros: la distancia antes del contacto y la indentación una vez que el contacto se ha establecido.

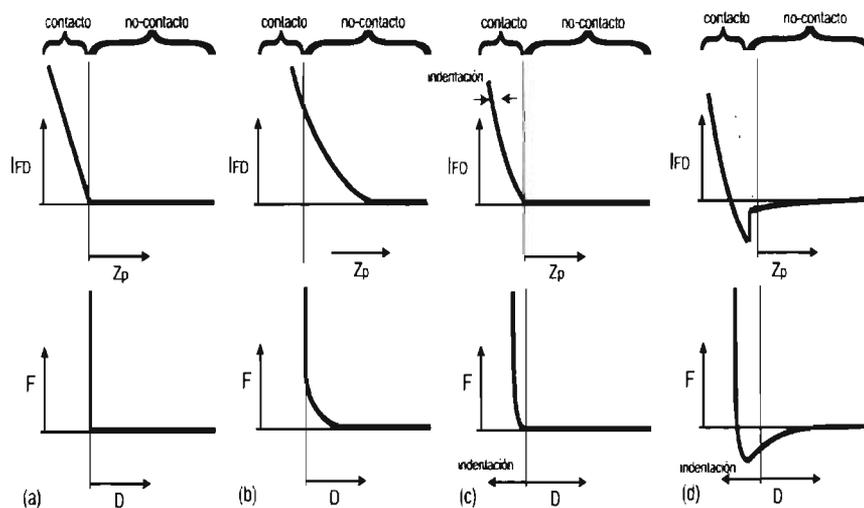


Figura 3.19: En la figura se muestran las curvas de corriente del fotodiodo contra el desplazamiento del piezo, convertidas en curvas fuerza-distancia, donde  $D$  es la suma de la deflexión del cantilever  $Z_c$  y la posición del piezo  $Z_p$  para: a) Punta y muestra infinitamente duras y sin fuerzas superficiales, b) Punta y muestra infinitamente duras pero con fuerzas superficiales de largo alcance, c) Materiales deformables y sin fuerzas superficiales y d) Materiales deformables con fuerzas de atracción y adhesión.

- **Materiales deformables y con fuerzas superficiales.** Para materiales deformables, la presencia de fuerzas superficiales puede ser un problema si ocurre una deformación considerable aún antes de que el contacto se establezca. Esto ocurre para materiales muy suaves. Aún para materiales relativamente duros, las fuerzas atractivas y la adhesión pueden causar un error en la determinación de la sensibilidad y el punto de distancia cero, y muchas veces es difícil determinar donde se da el contacto. Cuando la punta se aproxima a una superficie sólida y es atraída por fuerzas como la de Van der Waals, en algún punto entre la punta y la muestra la constante de resorte es vencida por la fuerza de atracción y se da el contacto. Inmediatamente después de el contacto, las fuerzas de adhesión actúan, jalando la punta aún más hacia la muestra, dándose un contacto más profundo. La fuerza de adhesión se suma a la constante de resorte y puede originarse la indentación. Por lo tanto, la distancia total a la que se efectúa el contacto es la suma del salto inicial debido a la inestabilidad causada por las fuerzas superficiales, más la indentación debida a la adhesión y la deformación de la punta y la muestra. En este caso, prácticamente es imposible determinar la distancia cero y sólo se puede asumir que la indentación causada por la adhesión es mínima (Ver figura 3.19d).

En resumen, para superficies deformables, la incertidumbre en la determinación de la distancia cero, es proporcional a la indentación. Adicionalmente, el término "*distancia*" es útil solamente antes de que el contacto se establezca. Una vez que la muestra y la punta están en contacto el término "*indentación*" es más apropiado.

Otra de las características en la curva de fuerzas es la diferencia entre las partes de extensión y de retracción del piezo en la curva de fuerza, generalmente conocida como histéresis<sup>10</sup>. Esto puede ser por varias razones: Al trabajar en líquidos, ocurre un arrastre hidrodinámico<sup>11</sup> en el cantilever, lo que causa una diferencia en las líneas de extensión retracción en la región de fuerza cero o de no contacto como se muestra en la figura 3.20, región A. La histéresis es proporcional a la velocidad  $v_o$  de extensión-retracción del piezo y puede reducirse, al reducir  $v_o$ . Otra diferencia en las líneas de extensión retracción se da en el régimen de contacto. Esta diferencia o histéresis es causada por la plasticidad o deformación viscoelástica de la muestra. Una deformación elástica<sup>12</sup> no debe dar lugar a histéresis. Cuando la punta se encuentra en contacto con la muestra y el piezo se encuentra extendiéndose, la punta se desliza sobre la superficie de la muestra. La razón es una inclinación del cantilever. El cantilever no se está orientado horizontalmente, éste se encuentra ligeramente inclinado para asegurar que la punta toque primero la muestra y no otra parte de la pieza donde se encuentra fijado el cantilever. Esta inclinación generalmente es de 7 a 20°. Mientras el cantilever se deflecta hacia arriba, a su vez se desliza hacia

<sup>10</sup>Histéresis es un propiedad que tienen los sistemas, generalmente físicos, de no reaccionar instantáneamente a una fuerza aplicada, si no más bien lo hacen lentamente o bien no regresan a su estado original de manera inmediata. Ese efecto implica un proceso de disipación de energía. El origen de la palabra es griego: *υστερησις* que significa "deficiencia".

<sup>11</sup>La fuerza de arrastre hidrodinámico sobre un objeto en movimiento, es linealmente proporcional a la velocidad del objeto a través del fluido.

<sup>12</sup>Una deformación es un cambio en la forma de un objeto al aplicarle una fuerza. La deformación elástica es un fenómeno reversible. Una vez que la fuerza ya no se aplica, el objeto vuelve a su forma original. La deformación plástica es no reversible, sin embargo, un objeto que sufre deformación plástica tuvo que experimentar primero una deformación elástica, así que el objeto regresa en parte a su forma original.

adelante por efecto de la fricción y esto crea un desplazamiento en la línea de contacto (figura 3.20, región B). Cuando el piezo se retrae, la adhesión mantiene en contacto a la punta con la muestra, hasta que la fuerza del cantilever es mayor que la fuerza de escape o de adhesión (*pull-off*). Esto también sucede en materiales elásticos. La histéresis originada por adhesión es mostrada en la figura 3.20, región C[33].

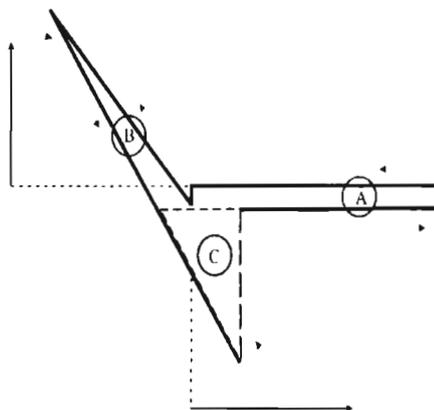


Figura 3.20: Tres tipos de histéresis ocurren en la curva de fuerza: en la región A por la velocidad de oscilación del piezo, región B por la deformación plástica y en la región C por adhesión.

Cuando se realizan mediciones de fuerzas superficiales con una fuerza de resorte, en este caso la del cantilever, existe fuerzas iguales en magnitud y opuestas entre la superficie y el cantilever, de forma que éste se mantenga sin movimiento. Sin embargo cerca de la superficie, el cambio de la fuerza elástica del resorte en relación con la distancia, no compensa el cambio correspondiente de las fuerzas atractivas superficiales, es entonces cuando se pierde el equilibrio y la punta salta hacia la superficie de la muestra. El inicio de este régimen inestable (*pull-on*) es caracterizado por el punto donde el gradiente de las fuerzas atractivas es mayor que la constante de resorte, a este punto también se le conoce como punto de “contacto”, que es como se ha estado tratando anteriormente. Para explicar este importante punto, se usa el hecho de que en equilibrio, un sistema debe ser insensible a cambios pequeños en la posición. Asumiendo que la punta se mueve una distancia muy corta hacia la superficie, por ejemplo, debido a fluctuaciones térmicas, entonces la separación  $D$  entre la punta y la muestra se reduce y la deflexión aumenta. Esto puede ser expresado de la forma:  $dD = -DZ_c$ . Esto produce un cambio en la fuerza total, que puede expresarse con la ecuación:

$$dF = k_c dZ_c + \frac{dF_{surf}}{dD} dD = (k_c - \frac{dF_{surf}}{dD}) dZ_c, \quad (3.13)$$

donde  $F_{surf}$  es la fuerza superficial dependiente de la distancia. La fuerza superficial atractiva tiene signo negativo, es decir decrece al aumentar la distancia. De esta forma el gradiente de la fuerza superficial atractiva es positivo:  $dF_{surf}/dD > 0$ . Si la constante del resorte es más alta que el gradiente de la fuerza atractiva  $k_c > dF_{surf}/dD$ , entonces la fuerza  $F$  incrementa después de un pequeño movimiento de la punta, lo que da lugar a una fuerza positiva de restitución, que lleva al cantilever a su posición inicial.

Al realizar un análisis de las fuerzas actuando sobre un sistema se deben considerar todos los tipos de interacciones e ir descartando las menos probables. Por ejemplo para el caso de las fuerzas magnéticas, estas serán de mayor importancia cuando la punta así como la muestra sean ferromagnéticas[41, 42].

En la figura 3.23 se muestran algunas curvas de fuerza que caracterizan a algunos tipos de fuerzas y efectos

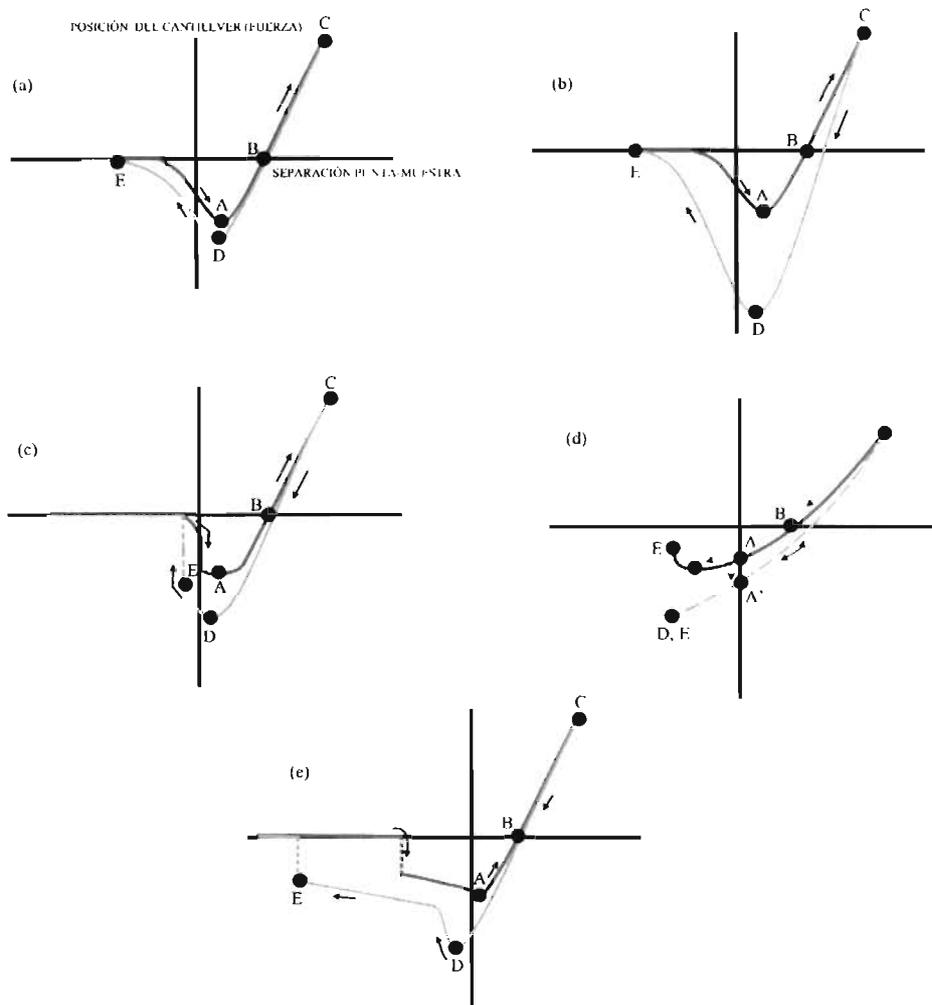


Figura 3.21: a) Caso de fuerzas atractivas de largo alcance sin inestabilidades, capilaridad o deformación plástica a gran escala; b) Lo mismo que en a) pero mostrando una deformación plástica a gran escala; c) Como en a) pero mostrando discontinuidades o saltos que son efecto de la inestabilidad del cantilever; d) Fuerzas atractivas de corto alcance con histéresis debido a la complianza elástica local del sistema punta-muestra (la curva continua muestra sólo deformación elástica y la curva punteada muestra el comportamiento siguiente de la deformación plástica inducida por la adhesión en el instante del contacto con una carga aplicada nula; y e) Con una capa líquida delgada.

<i>Técnica</i>	<i>Principio utilizado</i>	<i>Ambiente</i>	<i>Requisitos en la muestra</i>	<i>Resolución(A)</i>
<i>MBT</i>	<i>Tunelamiento de electrones</i>	<i>aire, vacío, líquido</i>	<i>delgada y conductora</i>	<i>xy : 1 – 2, z : 10<sup>-2</sup></i>
<i>MFA</i>	<i>Fuerzas : atractivas, repulsiva – atractiva</i>	<i>aire, vacío, líquido</i>	<i>delgada, conductora o aislante</i>	<i>xy : 10, z : 0,1</i>
<i>MET</i>	<i>Transmisión de electrones</i>	<i>Alto vacío</i>	<i>sólida, 100Å de grosor</i>	<i>xy : 12, z : –</i>
<i>MEB</i>	<i>Electrones secundarios</i>	<i>Alto vacío</i>	<i>sólida, conductora</i>	<i>xy : 20, z : –</i>

Cuadro 3.1: Comparación de técnicas y propiedades obtenidas en materiales con varios microscopios[4]

En particular, se describe la curva de fuerza obtenida por la presencia de una capa líquida sobre la muestra (fig 3.21(e)). Durante el acercamiento punta-muestra, la fuerza es relativamente de corto alcance y cuando la separación entre las capas líquidas (las que se forman en la superficie de la punta y de la muestra) es lo suficientemente pequeña, las dos superficies entran en contacto, lo cual se observa en la figura 3.21(e) como una súbita discontinuidad en la posición del cantilever. En el proceso de atracción punta muestra, la capa líquida se comprime hasta que finalmente la punta y la muestra entran en contacto. Cuando la punta y la muestra comienzan a separarse de nuevo se observa histéresis en la curva de fuerza debido a la adhesión punta-muestra y ahora en lugar de que la muestras se separen completamente, un menisco líquido mantiene ambas superficies juntas hasta que finalmente el menisco se rompe a una distancia que depende del grosor de la capa líquida[41]. La fuerza de menisco generalmente es mayor que todas las fuerzas y en particular tiende a ocultar la fuerzas de Van der Waals producidas.

En resumen, en el cuadro 3.2 se da una comparación de las técnicas utilizadas para la caracterización de materiales.

En este trabajo de tesis, se utilizaron MET, MEB y MFA, para estudiar la estructura morfológica y composición química de nanoestructuras de carbono. En particular, MFA además de ser utilizada para la observación de imágenes tanto en 2 como en tres dimensiones, se utilizó para el estudio de las interacciones de dichas nanoestructuras con la punta de silicio del sistema de MFA. Este estudio se describe en el siguiente capítulo.

# Bibliografía

- [1] C. Martínez y V. Coello. "Evanescent Microwave Microscopy", *Journal of the Korean Physical Society* 47, S152-S156 (2005).
- [2] M.J. Yacamán y J. Reyes. "Microscopía electrónica: una visión del microcosmos", CONACYT, FCE (1995).
- [3] U.S. Inan and A.S. Inan. "Electromagnetic waves", Prentice Hall.
- [4] E. N. Kaufmann "Characterization of Materials" Wiley Interscience, vol 2 (2003).
- [5] [www.mos.org/sln/SEM/works.html](http://www.mos.org/sln/SEM/works.html)
- [6] V.A. Zworykin, J. Hillier and R.L. Snyder. "A scanning electron microscope", *ASTM Bulletin* 117, 15-23 (1942).
- [7] [www1.nau.edu/microanalysis/Microprobe/Column-ElectronGun.html](http://www1.nau.edu/microanalysis/Microprobe/Column-ElectronGun.html)
- [8] [www.matter.org.uk/tem/lenses](http://www.matter.org.uk/tem/lenses)
- [9] S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 354, 56-58 (1991).
- [10] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita and S. Iijima. "Direct evidence for atomic defects in graphene layers", *Nature* 430, 870-873 (2004).
- [11] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus. "Physical Properties of carbon nanotubes", Imperial College Press (1998).
- [12] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji and T.L. Tan. "Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes", *Physical Review letters* 82, 2548-2551 (1999).
- [13] G.B. Zheng, Y.F. Shi, J.W. Feng and J.K. Guo. "Morphology and structure of carbon nanotube synthesized continuously by floating catalysis of hydrocarbon", *Journal of Inorganic Materials* 15, 945-950, (2001).
- [14] P. Singjai, N. Songmee, T. Tunkasiri and T. Vilaitong. "Atomic force microscopy imaging and cutting of beaded carbon nanotubes deposited on glass", *Surface and Interface Analysis* 33, 900-904 (2002).
- [15] L. Alvarez, T. Guillard, J.L. Sauvajol, G. Flamant and D. Laplaze. "Solar production of single-wall carbon nanotubes: growth mechanisms studied by electron microscopy and Raman spectroscopy", *Applied Physics A* 70, 169-173 (2000).

- [16] C. Klinké, J.M. Bonard and K. Kern. "Formation of metallic nanocrystals from gel-like precursor films for CVD nanotube growth: An in situ TEM characterization", *Journal of Physical Chemistry B* 108, 11357-11360 (2004).
- [17] Z.L. Wang, R.P. Gao, P. Poncharal, W.A. de Heer, Z.R. Dai and Z.W. Pan. "Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes and nanowires". *Materials Science Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 16, 3-10 (2001).
- [18] David B. Williams. "Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science", 1996.
- [19] K.S. Birdi. "Scanning Probe Microscopes: Applications in Science and Technology", CRS Press (2003).
- [20] O. Marti, B. Drake and P.K. Hansma. "Atomic force microscopy of liquid covered surfaces: Atomic resolution images", *Applied Physics Letters* 51, 484-486 (1987).
- [21] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel. "Surface studies by scanning tunneling microscopy", *Physical Review Letters* 49, 57-61 (1982).
- [22] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel. "Tunneling through a controllable vacuum gap", *Applied Physics Letters* 40, 178-180 (1981).
- [23] U.E. Volmar, U. Weber, R. Houbertz and U. Hartmann. "I(V) characteristics of one-dimensional tunnel junction arrangements", *Applied Physics A* 66, S735-S739 (1998).
- [24] G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber "Atomic Force Microscope", *Physical Review Letters* 56, 930-934 (1986).
- [25] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces* Academic Press, second edition (1991).
- [26] S.O. Kasap. "Principles of electronic materials and devices", McGraw-Hill (2002).
- [27] J. Dankowski. "Vibration considerations when planning a facility" Fabrecca International Inc.
- [28] Paul A. Lagace. "Review of simple beam theory", Notes 2002.
- [29] J.E. Sader. "Parallel beam approximation for V-shaped atomic force, microscope cantilevers", *Review Science Instruments* 66, 4583-4587 (1995).
- [30] [www.vcccoprobes.com/probe\\_detail.asp?ClassID=19](http://www.vcccoprobes.com/probe_detail.asp?ClassID=19)
- [31] Nanosensors. "Silicon AFM sensors" [www.nanosensors.com](http://www.nanosensors.com).
- [32] M. Rasa and A.P. Philipse. "Scanning probe microscopy on magnetic colloidal particles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252, 101-103 (2002).
- [33] H.-J. Butt, B. Capella and M. Kappl. "Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications", *Surface Science Reports* 59, 1-152 (2005).

- [34] J.I. Gersten and F.W. Smith. "The physics and chemistry of materials", Wiley (2001).
- [35] H.D. Ackler, R.H. French and Y.M. Chiang. "Comparison of Hamaker constants for ceramic systems with intervening vacuum or water: from force laws and physical properties", *Journal of Colloid and Interface Science* 179, 460-469 (1996).
- [36] M. Ashino and R. Wiesendanger. "Atomic-resolution dynamic force microscopy/spectroscopy of individual single-walled carbon nanotube", *Japanese Journal of Applied Physics* 45, 2286-2289
- [37] N.A. Burnham, D.D. Dominguez, R.L. Mowery and R. Colton. "Probing the surface forces of monolayer films with an atomic-force microscopy", *Physical Review Letters* 64, 1931-1934 (1990).
- [38] G.W. Castellan. "Fisicoquímica" Addison Wesley Longman (1998).
- [39] Veeco Metrology Group. "Multimode SPM, Instruction Manual, versión 4.31cc", Digital Instruments (1996-1999).
- [40] G.S. Blackman, C.M. Mate and M.R. Philpott. "Interaction forces of a sharp tungsten tip with molecular films on silicon surfaces", *Physical Review Letters* 65, 2270-2273 (1990).
- [41] N.A. Burnham, R.J. Colton and H.M. Pollock. "Interpretation of force curves in force microscopy", *Nanotechnology* 4, 64-80 (1993).
- [42] D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lambert, J.E. Stern, I. McFadyen and T. Yogi. "Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media", *Journal of Applied Physics Letters* 68, 1169-1183 (1990).

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

El presente capítulo muestra el estudio de las interacciones de los sistemas “punta silicio-NTsMC” y “punta silicio-NT@NA<sup>1</sup>” a través del análisis por espectroscopía de fuerzas o curvas de fuerza. Estas curvas o espectros de fuerza son obtenidos por MFA, técnica por la cual es posible medir fuerzas de interacción de hasta  $10^{-12} N$  (ver capítulo 3.2.2.2). Las muestras estudiadas y la descripción del equipo utilizado se describen en la primera sección del capítulo. Seguido de esta sección se muestran los resultados de la caracterización morfológica de las muestras estudiadas. La parte central, que es la espectroscopía de fuerzas, se detalla en la tercera sección. En ésta se muestran los resultados, el análisis y las respectivas discusiones para cada condición con la que con las que se llevan a cabo los experimentos. Al final del capítulo se concentran las ideas principales y los resultados mas relevantes, así como las conclusiones y el trabajo futuro.

### 4.1. Descripción de las muestras y el equipo utilizado

Los NTsC y NA@NT utilizados en los experimentos fueron sintetizados por la Dra. Marisol Reyes-Reyes mediante técnicas de pirólisis de soluciones organometálicas en atmósferas inertes[1].

Los equipos utilizados para caracterizar estas muestras son los siguientes:

- Microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL JEM-1230, operando a 100kV y habilitado con un espectrómetro de dispersión de energía, EDE (ver figura 3.4).
- Microscopio electrónico de barrido, marca Philips XL-30 (ver figura 3.3).
- Microscopio de barrido por sonda, SPM Multimode marca Digital Instruments , modelo AFM-4, utilizando un escaner tipo *J*, cuya máxima extensión es de  $5,746 \mu m$  operando a un voltaje de 440V (ver figura 1 en la guía del SPM).

Para realizar la caracterización por MET se prepararon tanto muestras de NTsC como de NA@NT, dispersándolas y posteriormente depositando una gota sobre una rejilla de cobre previamente cubierta por una capa de carbón amorfo.

Para la caracterización por MEB y MFA las muestras fueron depositadas sobre sustratos

<sup>1</sup>Se utiliza la nomenclatura NT@NA indicando que los nanoalambres se encuentran contenidos dentro de los nanotubos multicapa.

<i>Cantilever</i>	<i>Punta</i>
<i>Longitud</i> : 180 $\mu$ m	<i>Ángulo de cono</i> : 36°
<i>Ancho</i> : 23 $\mu$ m	<i>Altura</i> : 2,5 – 3,5 $\mu$ m
<i>Frecuencia de resonancia</i> : 18kHz	1,0 – 0,5Hz
<i>Constante de resorte</i> : 0,06N/m	<i>Radio de curvatura típico</i> : > 20nm

Cuadro 4.1: Características del cantilever triangular y la punta de  $Si_3N_4$ .

<i>Cantilever</i>	<i>Punta</i>
<i>Longitud</i> : 460 $\mu$ m	<i>Ángulo de cono</i> : 30°
<i>Ancho</i> : 50 $\mu$ m	<i>Altura</i> : 20 – 25 $\mu$ m
<i>Grueso</i> : 2 $\mu$ m <i>Frecuencia de resonancia</i> : 12kHz	1,0 – 0,5Hz
<i>Constante de resorte</i> : 0,15N/m	<i>Radio de curvatura típico</i> : < 10nm

Cuadro 4.2: Características del cantilever rectangular y la punta de  $Si$ .

de  $Si$  con orientación (100), dopado tipo N (Fósforo) de la marca Atomergic Chemetals Corp.

Para observar la topografía de las muestras por MFA en modo de contacto, se utilizaron cantilevers triangulares con punta de  $Si_3N_4$  de la marca Veeco, modelo NP-STT. Los parámetros correspondientes de ambos son mostrados en el cuadro 4.1.

Antes de utilizar los cantilevers triangulares para la observación de la topografía de las muestras por MFA, éstos fueron sometidos a un proceso de limpieza por radiación ultravioleta, con el propósito de eliminar cualquier material orgánico en la punta que pueda alterar la imagen. El equipo utilizado para este propósito fue un sistema de exposición a radiación UV de la marca OAI Hybralign series 200, modelo 204-073407. La radiación fue aplicada utilizando una potencia de 1,5MW durante 8 min.

Para la obtención de curvas de fuerza se utilizaron cantilevers rectangulares con puntas de  $Si$  de la marca Mikromasch Inc., modelo CSC17, cuyos parámetros están dados en el cuadro 4.2:

Las puntas con cantilever rectangular utilizadas para la obtención de curvas de fuerza, no requirieron limpieza previa, ya que eran nuevas.

Cabe mencionar que tanto las imágenes, como los experimentos realizados por MFA, se realizaron en aire, a temperatura ambiente y en condiciones de baja humedad. Dos causas por las que se considera una baja humedad, son:

- El clima propio de la región<sup>2</sup> en la que se efectuaron los experimentos es semi-desértico y
- Además, durante el período del año en el que se efectuaron los experimentos, fue en el que las condiciones climáticas eran secas.

<sup>2</sup>San Luis Potosí, Zona Altiplano.

## 4.2. Caracterización morfológica

Para poder llevar a cabo cualquier medición de fuerza-distancia sobre los sistemas bajo estudio, es necesario realizar una caracterización morfológica y estructural en éstos. Para este propósito se realizó caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET), microanálisis composicional por espectroscopía de dispersión de energía (EDE), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA), tanto para NTsC como para *NA@NT*.

Una vez que se determinaron las características morfológicas de las muestras, se realizaron los experimentos correspondientes a espectroscopía de fuerzas.

### 4.2.1. Caracterización por MET

Primero se realizó una caracterización por MET sobre muestras de NTsC, lo cual reveló que el producto sintetizado, correspondía a NTsC multicapa (NTsMC<sup>3</sup>), como lo muestra la figura 4.1a. Además con esta técnica se determinó su diámetro. Estos presentaron un el diámetro exterior en el rango de 15 y 30nm, con un diámetro interior entre 4 y 13nm. Así también, se realizó en esta muestra análisis por EDE. La figura 4.1b muestra el espectro de rayos X característicos obtenido de la región correspondiente a la figura 4.1a. Este espectro manifiesta la presencia de hierro y cobre. La señal de cobre proviene de la rejilla en la que se depositó la muestra, por lo que no es tomada en cuenta, mientras que la señal de hierro se debe a las partículas catalíticas ubicadas en los extremos de los NTsMC. Cabe mencionar, que la señal correspondiente a carbono no es detectable ya que es apantallada por la señal de cobre.

---

<sup>3</sup>De aquí en adelante se utiliza esta nomenclatura para referirse a los nanotubos multicapa.

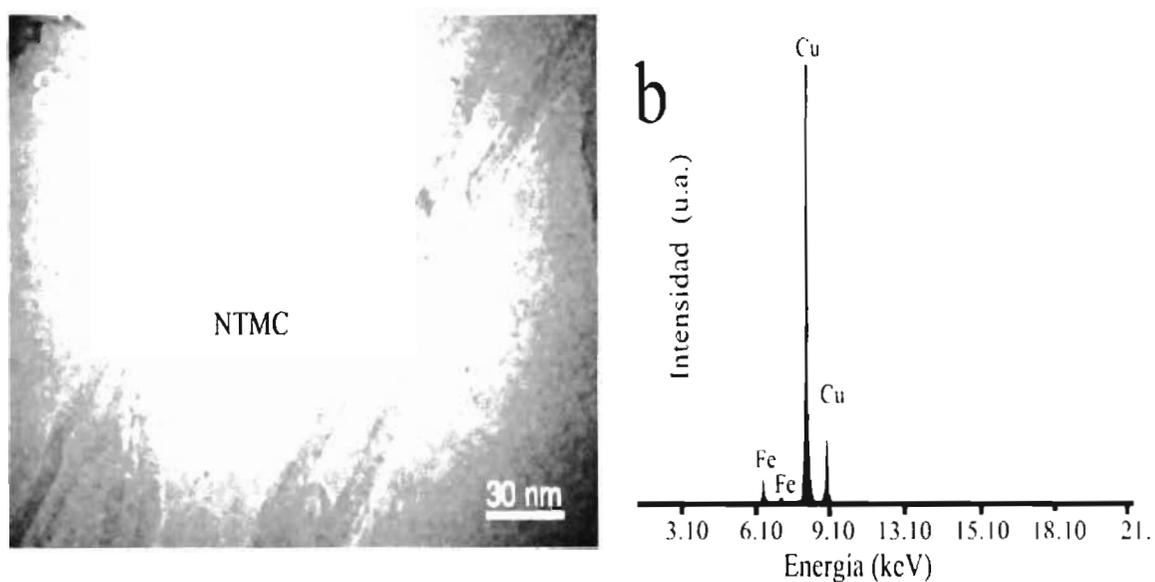


Figura 4.1: a) Imagen obtenida por MET de una muestra de nanotubos de carbono. El tipo de nanotubos obtenidos son aquellos conformados por cilindros concéntricos (NTsMC). El análisis por EDE comprueba la presencia de una concentración baja de hierro, la cual proviene de los extremos de los NTsMC. El *Cu* presente en el espectro de EDE proviene de la rejilla en que fué depositada la muestra.

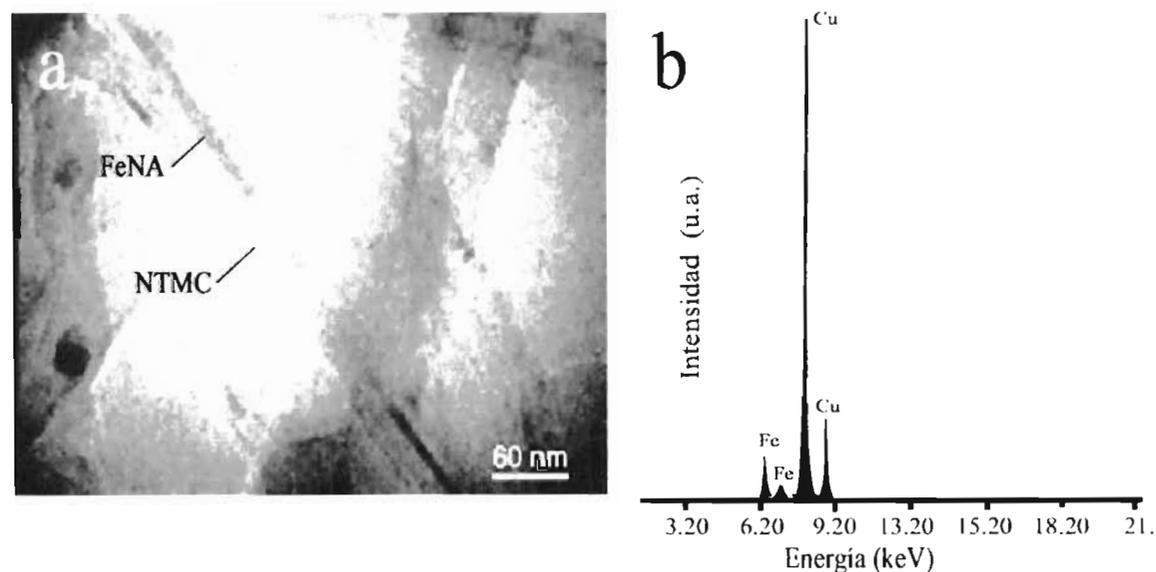


Figura 4.2: Imagen obtenida por MET de: a) una muestra de NTsMC parcialmente llenos de *Fe* (FeNA). b) El análisis por EDE comprueba la presencia de hierro en secciones dentro de los NTsMC formando NAs. El *Cu* presente en el espectro de EDE proviene de la rejilla en que fue depositada la muestra.

Por otra parte, en cuanto a los  $NA@NT$ , se observó que en algunas secciones en el interior de los NTsMC, se presenta encapsulamiento de nanoalambres (fig 4.2a). Se determinó que el diámetro de los NAs encapsulados es de  $\approx 15nm$ , con longitud del orden de  $600nm$  y el diámetro exterior de los NTs es de  $\approx 40nm$ . La caracterización por EDX (figura 4.2b) indica que la concentración de metal dentro de los NTsMC corresponde al hierro y cuya intensidad es mayor que para el caso de los NTsMC. Al igual que el caso anterior, se observan señales de cobre debido a la presencia de la rejilla.

#### 4.2.2. Caracterización por MEB

Una vez conocida la morfología de las muestras se procedió a caracterizarlas por MEB con el objetivo de conocer diferentes regiones de la muestra e identificar las zonas en las que se realizaría la interacción para el estudio por espectroscopía de fuerzas. Primero se caracterizó la muestra de NTsMC. Inicialmente se buscaba identificar NTsMC completamente aislados. Sin embargo, después de realizar observaciones sobre diferentes regiones y a distintas ampliaciones, se observó que los NTsMC tienden a aglomerarse formando carpetas (fig. 4.3) debido a las fuerzas de Van der Waals, de tal manera que se decidió trabajar sobre NTsMC semiaislados ubicados en las orillas de las carpetas. La muestra de NTsMC fue observada primero a bajas ampliaciones, de forma que pudiera verse una imagen panorámica de la muestra completa y sucesivamente se fué aumentando la ampliación hasta lograr obtener la imagen de un grupo de NTsMC. La figura 4.4 muestra en una serie de imágenes amplificadas sucesivamente desde 20x (fig 4.4a) en donde se observan carpetas de NTsMC. A partir de una carpeta en particular, se realizaron observaciones sobre su orilla, lo que permitió ubicar NTsMC semiaislados (fig 4.4f) al realizar ampliaciones hasta 2476x. Como dato adicional, en una caracterización previa por MEB, se observó que la longitud de los NTsMC es del orden de  $70\mu m$ .

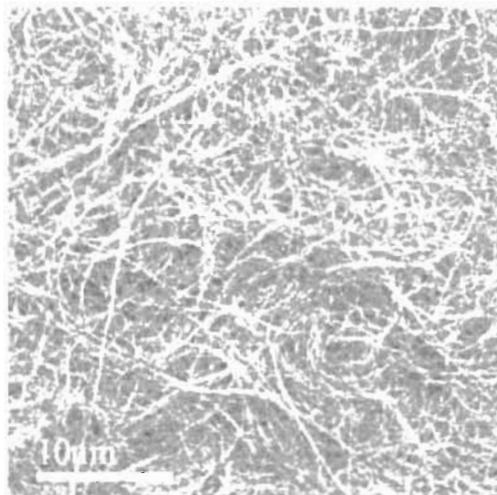


Figura 4.3: Imagen tomada por MEB de una carpeta de NTsMC

En cuanto a los  $NA@NT$ , se observó que éstos también tienden a aglomerarse formando carpetas (fig 4.5) como consecuencia de las fuerzas de Van de Waals, de tal manera que se procedió a trabajar de forma equivalente al caso de NTsMC.

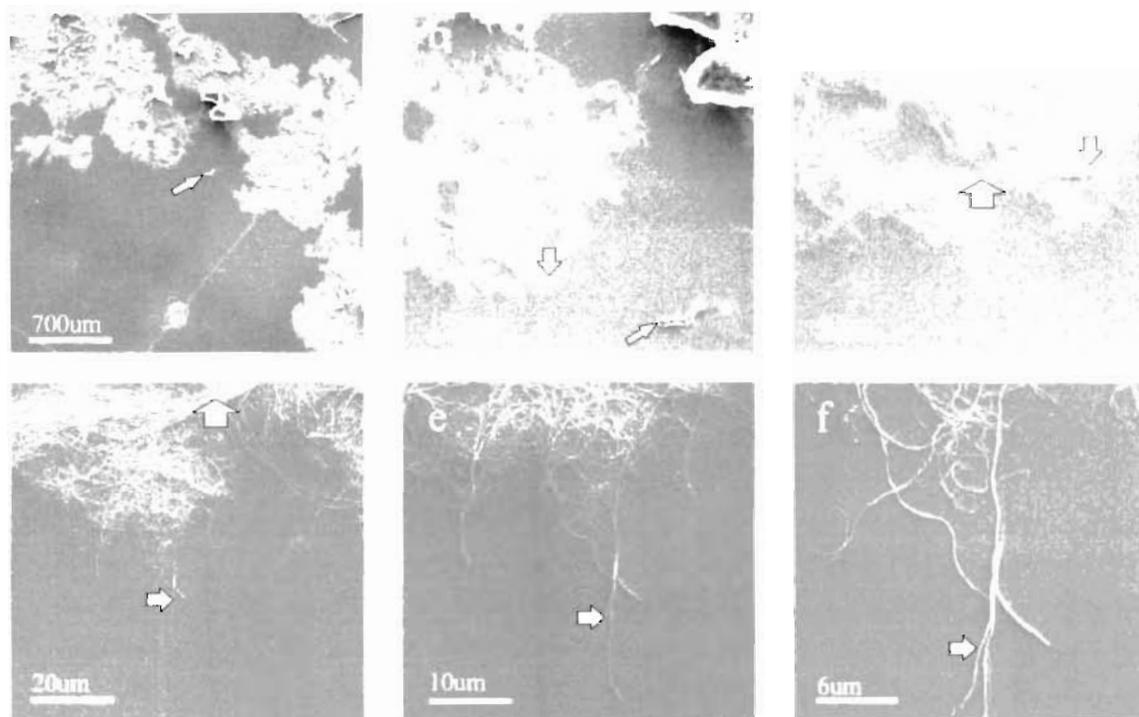


Figura 4.4: Imágenes de la muestra de NTsMC obtenidas a una amplificación de a) 20x, b) 77x, c) 309x, d) 619x, e) 1238x y f) a 2476x, con el fin de mostrar NTsMC semiaislados en una de las orillas de la carpeta. Las flechas indican puntos característicos de la muestra que son útiles para la identificación de regiones.

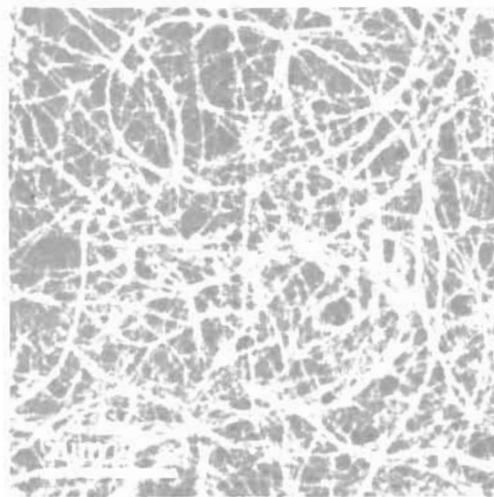


Figura 4.5: Imagen obtenida por MEB de una carpeta de  $NA@NT$ .

Sin embargo al realizar una serie de amplificaciones como se muestra en la figura 4.6, se logró observar e identificar  $NA@NT$  aislados del resto de la carpeta (fig. 4.6f), pero muy cerca de ésta.

Por otro lado con esta técnica se logró obtener que la longitud de nanotubos semire-

lentos de hierro es de aproximadamente  $110\mu m$ .

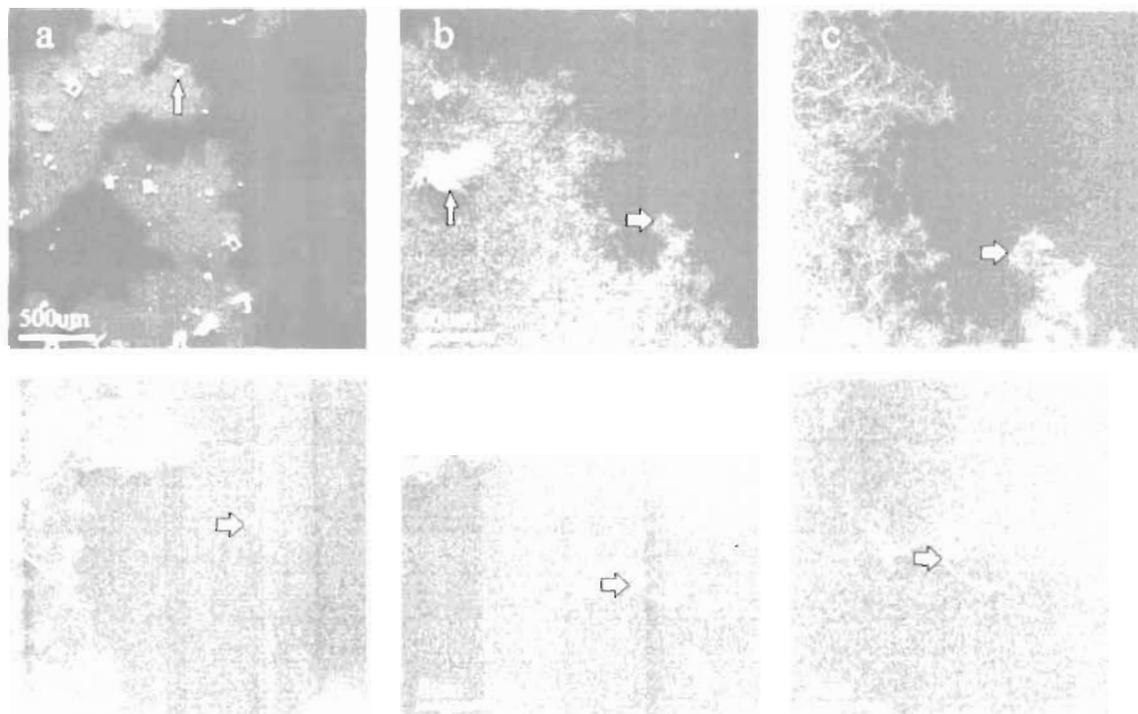


Figura 4.6: Imágenes de la muestra de  $NA@NT$  obtenidas a una amplificación de a) 25x, b) 200x, c) 400x, d) 800x, e) 1600x y f) a 3200x mostrando  $NA@NT$  aislados cerca de una de las orillas de la carpeta. Las flechas indican puntos notables en la muestra, que sirvieron como guía para ir identificando regiones.

La posición de cada región donde se observaron las nanoestructuras (NTsMC y  $NA@NT$ ) aisladas o semiaisladas fué identificada y a continuación se procedió a su localización por MFA.

### 4.2.3. Caracterización por MFA

Trabajando en MFA en modo de contacto se buscó identificar la región en la que se encontró un grupo de NTsMC semiaislados por MEB (fig 4.4f). El monitor de visualización que forma parte del equipo del MFA, permitió localizar estas zonas, al ubicar sólo las carpetas. La punta del MFA se colocó aproximadamente sobre la región de interés, y a continuación se realizaron barridos sobre diferentes áreas. La figura 4.7a muestra una imagen con una área de barrido de  $5\mu m \times 5\mu m$ , a partir de la cual se logró identificar las nanoestructuras desecadas al realizar desplazamientos hasta obtener la imagen mostrada en la figura 4.7b, las cuales concuerdan con las nanoestructuras previamente identificadas por MEB (figura 4.4f). El siguiente paso consistió en realizar acercamientos y amplificaciones hasta obtener barridos sobre un NTMC. Éstos son mostrados a diferente escala en la figura 4.7c y 4.7d.

Por otro lado, se llevó a cabo el estudio en muestras compuestas por  $NA@NT$ . Para este caso se localizó la zona de interés barriendo áreas amplias ( $10\mu m \times 10\mu m$ ) cerca de dicha zona, obtenida e identificada primero por MEB (fig 4.6f). Las figuras 4.8a,b,c,d

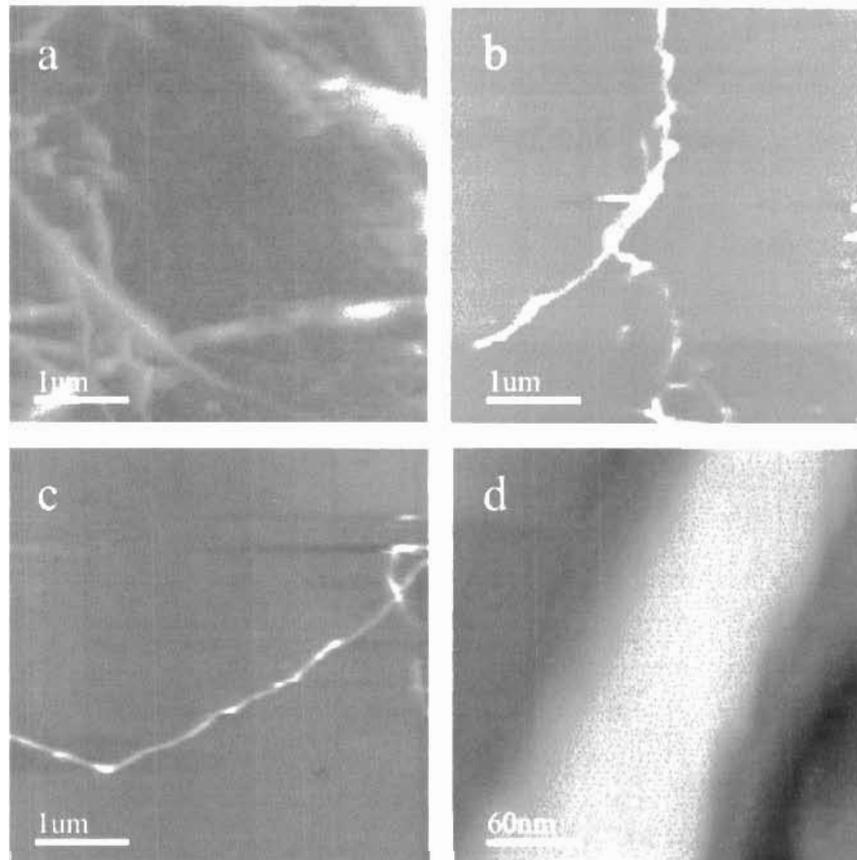


Figura 4.7: a), b) y c) Imágenes obtenidas por MFA de NTsMC sobre un área de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  y d) sobre un área de  $250\text{nm} \times 250\text{nm}$ . Todas obtenidas a una frecuencia de barrido de 0.5Hz.

muestran las imágenes correspondientes a distintos desplazamientos realizados para localizarla. Durante el barrido se observó que cuando la punta va interaccionando con la superficie en cada barrido, algunos  $NA@NT$  son desplazados o son adheridos a la punta. Esto puede ejemplificarse con la figura 4.8, en la que se puede apreciar como el  $NA@NT$  con forma parecida a una "e" cambia ligeramente su apariencia con cada barrido. Finalmente el  $NA@NT$  obtenido en la figura 4.8d es barrido a diferentes escalas, obteniendo las imágenes mostradas en las figuras 4.8e a 4.8g.

A diferencia de las imágenes obtenidas por MEB, las obtenidas con MFA dan información en 3D (fig 4.9), y además permiten realizar mediciones directas sobre el diámetro y rugosidad de las cuerdas.

En resumen, con la caracterización morfológica fue posible determinar en las nanoestructuras los diámetros, longitudes y la forma en que se encuentran acomodados sobre el sustrato, siendo ésta en forma de carpetas. La principal fuerza que los mantiene aglomerados en este sistema de carpetas es la fuerza de Van der Waals. Así también se ubicaron nanoestructuras individuales tanto por MEB como por MFA con el propósito de estudiar los espectros de fuerza sobre éstas.

Una vez identificadas las nanoestructuras individuales (figs. 4.7d y 4.8g) por MFA (sin retirar la muestra del sistema), se detuvo el barrido ( $x, y$ ), para posteriormente realizar sólo la interacción en  $z$  sobre dichas nanoestructuras, y de esta manera obtener

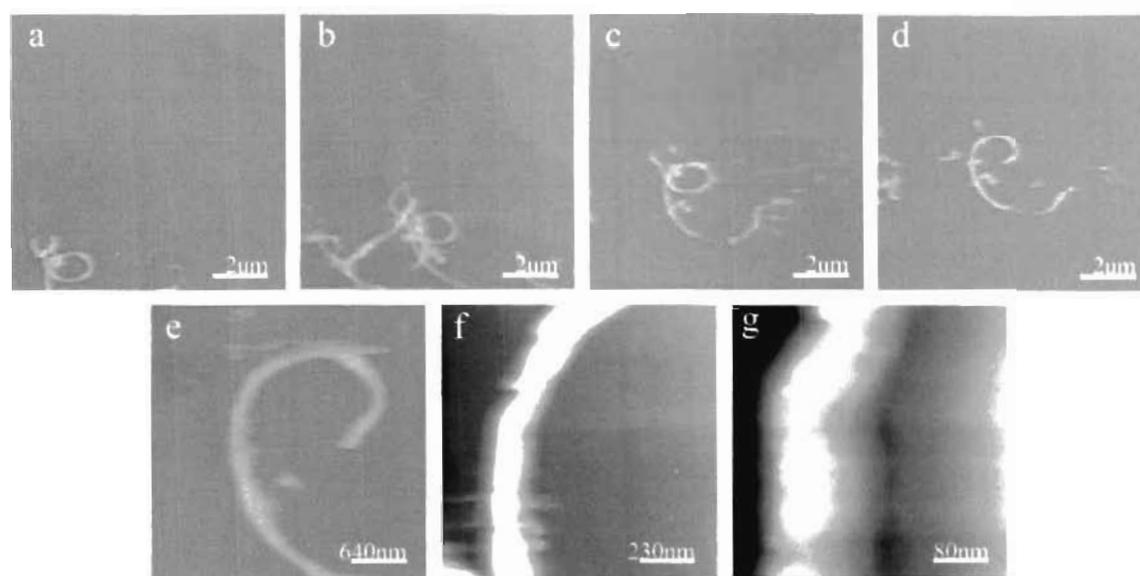


Figura 4.8: a) Imagen obtenidas por MFA de  $NA@NT$  con un tamaño de barrido de: a), b), c), e) y d):  $10\mu m$ , obtenidas con una frecuencia de barrido de 0.6HZ. f) Imagen obtenida en un área de  $1,2\mu m$  y g) sobre un área de 430 nm, ambas obtenidas con una frecuencia de barrido de 0.4 Hz.

sus curvas de fuerza correspondientes. Sin embargo, después de varios experimentos, se comprobó que trabajar primero en el régimen de contacto para después obtener curvas de fuerza, específicamente en estos sistemas de carpetas, no es adecuado ya que este barrido previo modifica tanto las condiciones de la muestra como las de la punta, de tal forma que dificulta la obtención de curvas de fuerza.

Este problema no se presentó cuando, una vez colocada la punta sobre una carpeta de nanoestructuras, se procedió inmediatamente a obtener la curva de fuerza, sin permitir que la punta realizara algún barrido en  $x$  y  $y$ . Cabe mencionar que para este equipo, se determinó que para visualizar una curva de fuerza en todo el rango de atracción-repulsión, es necesario pasar inmediatamente a la opción donde se obtienen las curvas, antes de que el sistema comience a realizar barrido en  $(x, y)$  y se efectúe interacción punta-muestra, ya que el equipo no cuenta con una opción para ir directamente a la obtención de curvas. Debido a estos resultados, fue complicado el poder localizar e identificar las nanoestructuras, ya que sin observarlas previamente, no se podía saber con precisión en que punto se estaba colocando la punta. Tal situación obligó a buscar nuevas alternativas para poder llevar a cabo la interacción sobre nanoestructuras individuales de forma aproximada. Una de las alternativas llevadas a cabo, consistió en realizar la interacción de la punta directamente sobre las carpetas de nanoestructuras, debido a que sobre éstas es más probable que la punta toque al menos una nanoestructura, que en las orillas, como puede verse de las imágenes de MFA en 3D mostradas en las figuras 4.9a y 4.9b. En la figura 4.9a se muestran nanoestructuras semiaisladas en una de las orillas de una carpeta, en donde claramente puede verse el sustrato de silicio y la baja densidad de nanoestructuras. La figura 4.9b muestra una carpeta densa conformada de nanoestructuras. En esta región es mayor la probabilidad de que la punta toque al menos una nanoestructura.

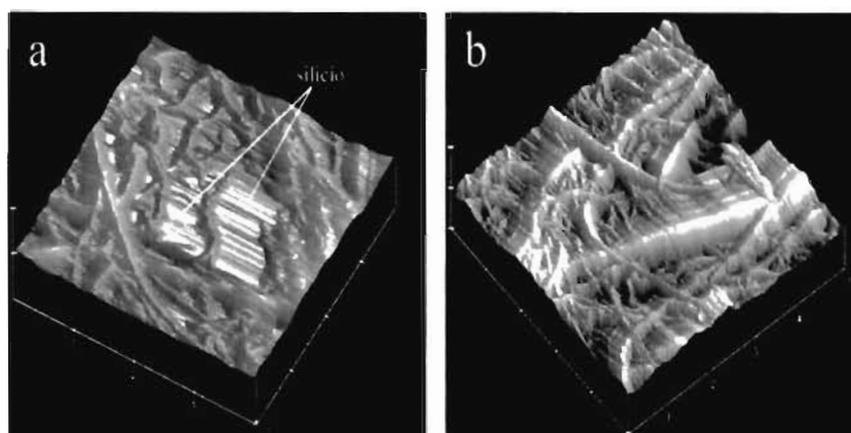


Figura 4.9: Imágenes por MFA de a) nanoestructuras semiaisladas y b) carpeta de nanoestructuras.

En base a las imágenes tanto de MEB como de MFA, se propone un esquema indicando como las nanoestructuras forman un arreglo desordenado de cuerdas<sup>4</sup> o tubos individuales.

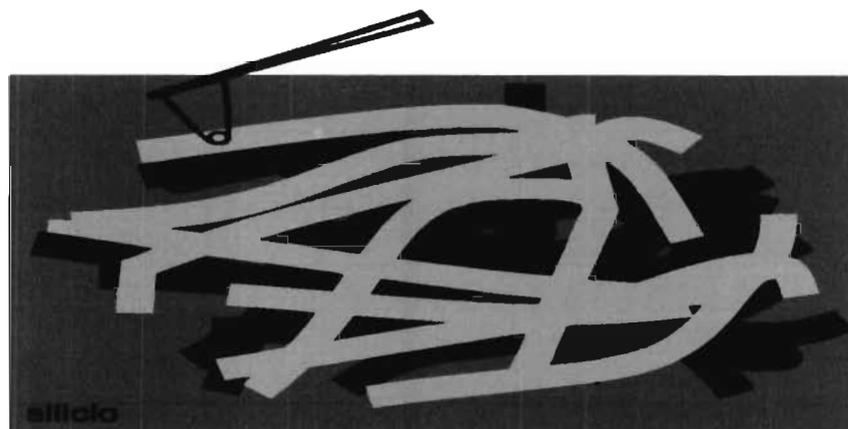


Figura 4.10: Esquema que muestra una forma en la que los tubos pudieran estar sobre el sustrato de *Si*, algunos formando cuerdas de tubos y otros sueltos. Los tubos más claros son los que están sobre la superficie y los más oscuros se encuentran bajo éstos. La punta de silicio también está esquematizada para mostrar la diferencia aproximada de tamaños entre ésta y las nanoestructuras. Los dibujos están a una escala aproximada.

El esquema propuesto es mostrado en la figura 4.10. De este esquema y de acuerdo con las observaciones obtenidas por la caracterización previa, además de considerar que el diámetro de las puntas de *Si* utilizadas para espectroscopía de fuerzas (cuadro 4.2), es menor que el diámetro externo de los NTsMC y de los *NA@NT's*, se pueden originar las siguientes posibles situaciones de contacto entre punta y muestra:

- Que al colocar la punta sobre una carpeta densa (a pesar de su topografía accidenta-

<sup>4</sup>Una cuerda de nanotubos se forma de manera análoga a una cuerda convencional formada de hilos comunes, en el caso de NEs de carbono, las cuerdas se unen debido a las fuerzas atractivas de Van der Waals.

da), ésta caiga sobre alguna nanoestructura ubicada ya sea en los niveles superiores o inferiores de la carpeta.

- La punta, puede situarse sobre distintos perfiles de contacto de la nanoestructura o bien en la interfase entre dos de éstas.
- Dependiendo del perfil de contacto de la nanoestructura en la que interaccione la punta, ésta puede o no resbalar sobre dicha estructura.

Estas posibles situaciones se corroborarán al realizar los experimentos y el análisis por espectroscopía de fuerzas.

### 4.3. Experimentos por Espectroscopía de fuerzas

La presente sección se encuentra dividida en cinco partes, en la primera de éstas se mencionan las generalidades de como son llevados cabo los experimentos, y la forma en que los resultados son presentados. En la segunda y tercera parte se muestran los resultados, así como la discusión de los experimentos realizados para dos condiciones experimentales tanto para NTsMC como para  $NA@NT$ . En la cuarta y quinta parte se presentan los experimentos realizados en  $NA@NT$  utilizando condiciones diferentes que aquellas utilizadas en la segunda y tercera secciones. Las condiciones experimentales son descritas en la sección donde se presentan los aspectos generales.

#### 4.3.1. Aspectos generales

Los experimentos de espectroscopía de fuerzas, fueron llevado a cabo utilizando el principio mostrado en la figura (3.17), como se discutió en la sección 3.2.2.2 (página 82).

La muestra a estudiar es colocada sobre el piezoeléctrico, de forma que los movimientos de éste son equivalentes a los que realiza la muestra y de esta forma es llevada a cabo la interacción punta-muestra. Ésta interacción es posible con la ayuda de un piezoeléctrico que realiza movimientos de extensión-retracción por medio de un voltaje de excitación de forma triangular (figura 4.11)<sup>5</sup>, que es aplicado en la dirección  $z$  (vertical), de manera que durante este proceso, el piezo se acerca y se aleja de la punta del MFA. El principio por el que este microscopio detecta las interacciones también es descrito en la sección 3.2.2.1 (página 79).

Los parámetros involucrados en la interacción son:

- Velocidad a la que el piezo se acerca y se aleja de la punta,
- Distancia inicial entre la punta y la muestra,
- Distancia total de desplazamiento del piezo,
- Fuerza inicial entre la punta y la muestra que corresponde a la magnitud del voltaje aplicado,

---

<sup>5</sup>Consultar la guía del MFA adjunta a la tesis, para obtener datos técnicos de la obtención de curvas de fuerza.

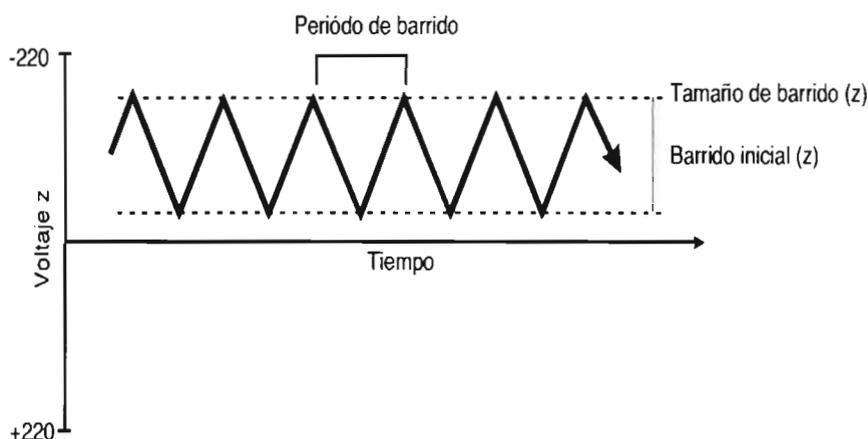


Figura 4.11: Forma de onda aplicada al piezoeléctrico en dirección  $z$ .

- El número de veces que se acerca y se aleja (que corresponde a un ciclo) y
- Los movimientos del piezo de acercamiento y alejamientos consecutivos.

Estos parámetros pueden ser controlados por el usuario con el programa Nanoscope v5.12r4 del microscopio de fuerza atómica.

Algunos de estos parámetros son establecidos mediante el voltaje aplicado al piezo. El tamaño de barrido o **tamaño de rampa** está dado por la amplitud, la cual es de 440 volts máximo. Con este voltaje el piezo tiene la posibilidad de extenderse hasta  $5,746\mu m$ . El **barrido inicial** que define el punto en el que comienza a extenderse, está dado por un desplazamiento (“offset”) del voltaje. La velocidad del ciclo de extensión-retracción la define la **frecuencia o período de barrido**. Estos parámetros como se encuentran en el programa Nanoscope son **Ramp Size**, **Scan Start** y **Scan Rate** para **tamaño de rampa**, **barrido inicial** y **frecuencia de barrido**, respectivamente. También existe la posibilidad de controlar la cantidad de ciclos que el piezo realiza por corrida. El comando **Run Single** ejecuta un solo ciclo individual, por otra parte, con **Run Continuous** se llevan a cabo varios ciclos consecutivos, hasta que el usuario detiene el movimiento mediante el programa. Estos parámetros crean condiciones especiales con las cuales son llevados a cabo los experimentos.

Antes de realizar los experimentos correspondientes a la obtención de curvas de fuerza en carpetas de NTsMC y  $NA@NT'$ , es necesario realizar varios experimentos sobre los sustratos de  $Si(100)$ , los cuales son usados para el depósito de las nanoestructuras. Estos sustratos deben ser primero desengrasados por métodos convencionales. El objetivo de realizar curvas de fuerza sobre silicio es identificar primero las interacciones “punta  $Si$ -sustrato  $Si$ ”, con el fin de distinguirlas de aquellas realizadas sobre las nanoestructuras. Los experimentos realizados sobre la superficie de los sustratos de  $Si$  consistieron en realizar ciclos individuales del piezo sobre diferentes regiones. La curva característica de interacción “punta  $Si$ -sustrato  $Si$ ” tiene la forma mostrada en la figura 4.12.

Este resultado se comparó con los realizados por otros grupos[2, 3], en los que se muestran curvas de fuerza realizadas sobre sustratos de silicio con características similares a las obtenidas en el presente trabajo. En uno de estos trabajos se obtiene la curva mostrada en la figura 4.13, con pendiente de 1,0.

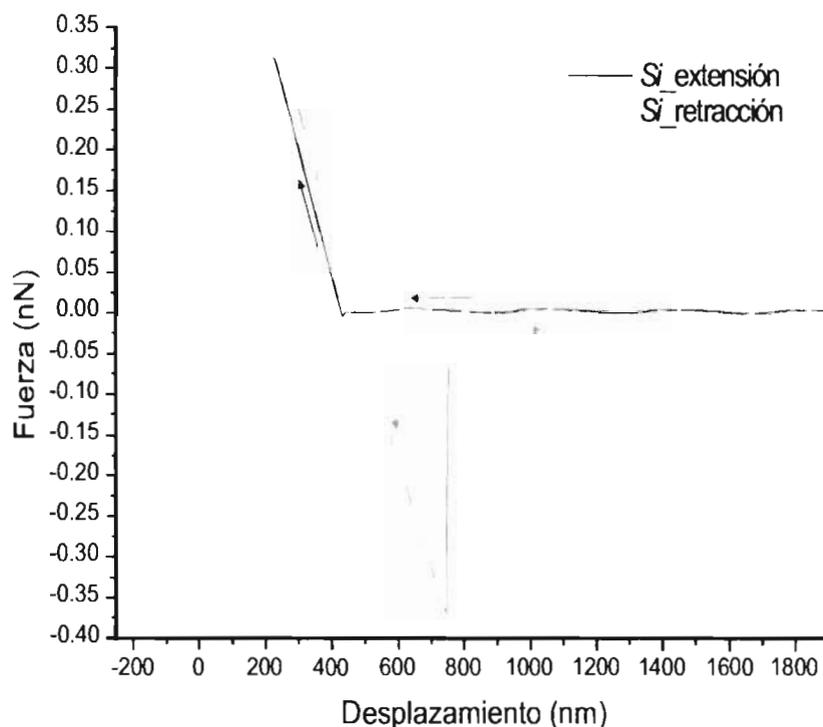


Figura 4.12: Curva característica de la interacción punta *Si*-sustrato *Si*.

En nuestro caso también se obtuvo una pendiente de 1.0 para silicio. En el trabajo realizado por Xion et al.[2], se muestra sólo la pendiente de la curva obtenida en un sustrato de silicio, la cual es comparada con aquella obtenida sobre un nanoalambre suspendido entre dos electrodos (ver figura 4.14).

En particular, comparando las figuras 4.12 y 4.13, se observa que en ambos casos las líneas de retracción del piezo, regresan por delante de las líneas de extensión del mismo. Esto puede indicar una indentación de la punta sobre el sustrato, o bien un efecto por fricción[4]. Debido a que este es otro tema de estudio no se profundizará más en este trabajo, ya que sólo se buscaba mostrar las características generales de las curvas obtenidas en sustratos de silicio. Los tres resultados (fig 4.12, 4.13 y 4.14), muestran la interacción realizada sobre la superficie de un sustrato de silicio, obteniendo una curva característica, la cual se empleará para comparar con las muestras en estudio.

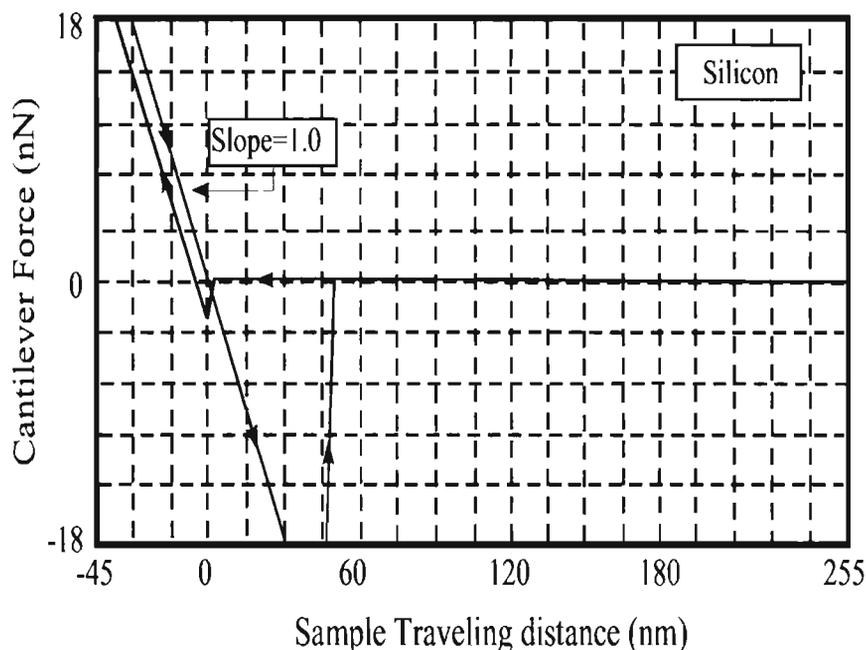


Figura 4.13: Curva característica de la interacción de una punta de MFA con un sustrato de silicio[3].

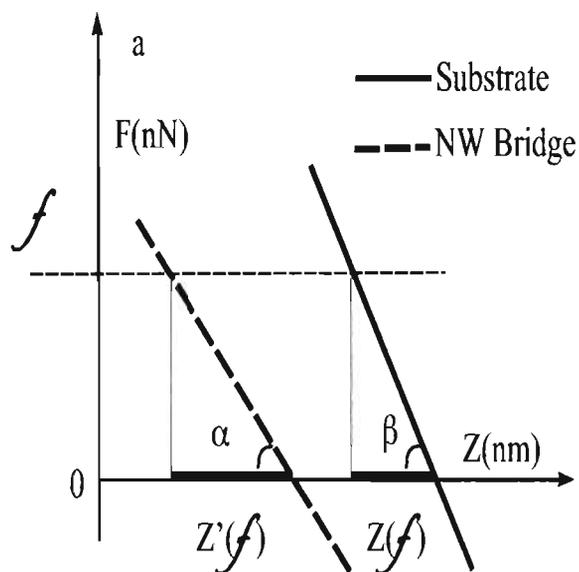


Figura 4.14: Curva característica de la interacción punta  $Si$ -sustrato  $Si$ [2].

Los experimentos realizados sobre las muestras de NTsMC y  $NA@NT$ 's, en general consistieron en registrar curvas de fuerzas bajo las condiciones experimentales descritas a continuación:

1. Modificando la velocidad con la cual el piezoeléctrico se acerca y se aleja de la punta, es decir la frecuencia de extensión-retracción, lo que corresponde a un ciclo completo de oscilación del mismo.

2. Realizando ciclos individuales de oscilación del piezo sobre una región. Esto es, deteniéndose completamente entre ciclo y ciclo.
3. Realizando ciclos continuos de oscilación del piezo sobre una misma región.

Para cada condición se mostrarán solamente tres curvas comparativas, donde las curvas  $a$ ,  $b$  y  $c$  corresponden al primero, segundo y tercer ciclo, respectivamente. Los resultados obtenidos, así como las curvas tanto para NTsMC como para  $NA@NT$  se muestran por separado. Además, para cada condición se muestran los valores obtenidos de las fuerzas de atrape o atracción (*pull-on*) y las fuerzas de escape o adhesión (*pull-off*), así como también los desplazamientos del piezo en los que ocurren estas fuerzas. Por simplicidad, en las gráficas y en los cuadros, las muestras son etiquetadas de la siguiente manera:

NTsMC : NT  
 $NA@NT$ : NA

Cabe mencionar que tanto para NTsMC como para  $NA@NT$  se intentó que las condiciones de medición de curvas fueran las mismas, sin embargo, parámetros como el barrido inicial y el voltaje de referencia, no fue posible mantenerlos con los mismos valores. El barrido inicial tuvo que ser reducido para el caso de  $NA@NT$ , de manera que fuera posible obtener la curva de fuerza completa. También el voltaje de referencia fue distinto en algunos casos. No obstante estos cambios en los parámetros son normales, ya que se trata de muestras diferentes. Aún sobre una misma muestra, las características de ésta son diferentes punto a punto, y al medir curvas para cada uno de éstos, los parámetros pueden ser diferentes.

El voltaje de referencia es un voltaje que debe ser elegido de manera adecuada, de forma que las condiciones de medición de curvas sean las óptimas. Esto es eligiendo un voltaje en el que las curvas puedan observarse en todo el rango de fuerzas atractivas y repulsivas. Por ejemplo, en la figura 4.15 se muestran tres curvas de fuerza obtenidas con diferentes voltajes de referencia. La figura 4.15a muestra sólo la extensión y la figura 4.15b muestra solamente la retracción. Observe que a un voltaje de 0V, la fuerza de atracción es débilmente detectada, mientras que la fuerza de adhesión no está bien definida en un solo punto y más bien se convierte en un rango de acción para estas fuerzas. Al incrementar el voltaje negativamente, tanto las fuerzas de atracción como las de adhesión son mejor detectadas al mostrarse mejor definidas. Para este caso con un valor de  $-0,5V$  se obtiene una curva de fuerza óptima.

Además, de que el hecho de trabajar sobre muestras diferentes, puede requerir de voltajes de referencia distintos, otro de los aspectos que debe ser considerado cuando se requiera ajustar el voltaje, es si la punta ha tenido alguna interacción previa con la muestra. Para el caso de las nanoestructuras estudiadas en esta tesis, se trata de estructuras que se encuentran débilmente unidas tanto al sustrato como entre éstas, de manera que al interaccionar con la punta algunas de estas nanoestructuras pueden adherirse a dicha punta o bien pueden ser jaladas por ésta originando que la conformación local de la muestra cambie.

En general, mientras las curvas sean obtenidas con un voltaje óptimo, los cambios de voltaje de una curva a otra no llegan a afectar las características de éstas. Para propósitos comparativos, todas las curvas presentadas fueron desplazadas del punto de deflexión cero

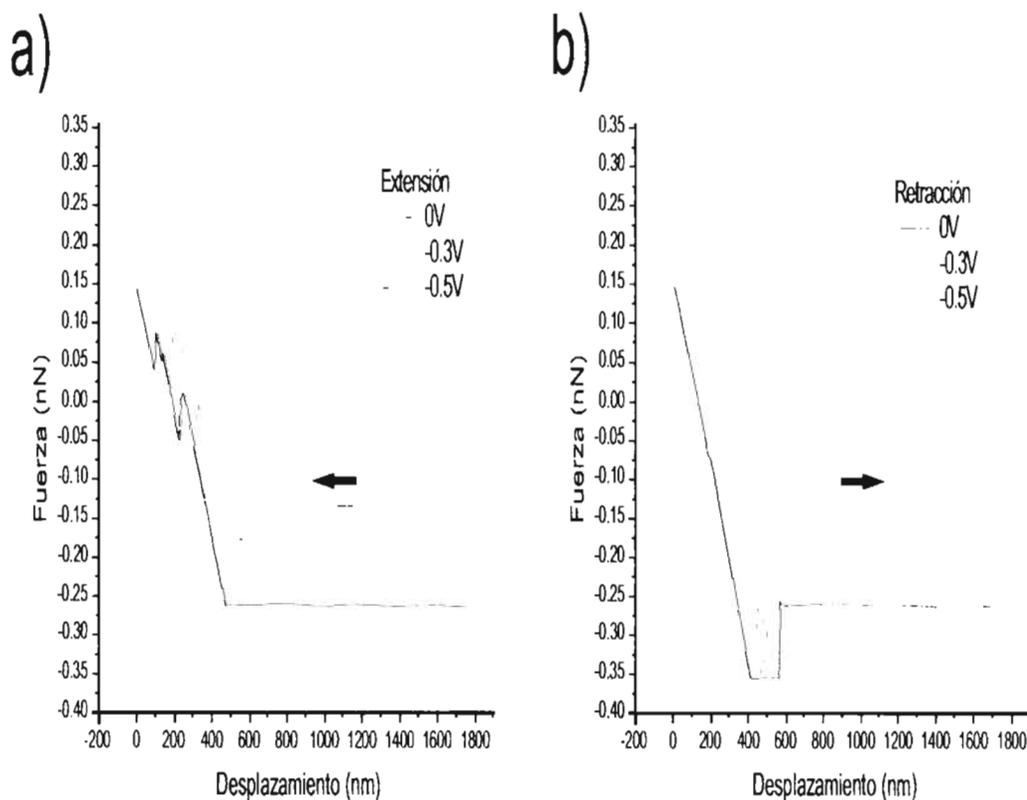


Figura 4.15: Desplazamiento de las curvas de fuerza con diferentes valores del voltaje de referencia.

(ver página 87) para una extensión mínima o para una retracción máxima, hacia el valor de cero del eje vertical.

Una vez identificada la interacción punta *Si*-sustrato *Si*, se procedió a realizar experimentos para caracterizar NTsMC y *NA@NT*. En ambos casos estos experimentos fueron llevados a cabo bajo la primera y segunda condiciones descritas en la sección 4.3.1. A partir de la primera, se selecciona la velocidad óptima para realizar experimentos con la segunda condición. Estos experimentos son descritos en las siguientes dos secciones.

### 4.3.2. Variación de frecuencia

La primera condición se aplica para encontrar las condiciones cuasiestáticas óptimas de desplazamiento ascendente y descendente del piezo y de esta manera registrar la interacción en *z* entre la punta y la muestra. Los valores de frecuencia utilizados fueron: 0.01Hz, 0.2Hz, 0.5Hz, 1Hz, 5Hz, 10Hz y 20 Hz.

Cabe mencionar que la frecuencia alcanza valores máximos de  $\approx 20Hz$  en el equipo de MFA utilizado para estos experimentos. Para dichos experimentos sólo se varió la frecuencia y el resto de los parámetros se mantuvieron constantes. En el cuadro 4.3 se muestran los valores de los parámetros utilizados para la obtención de curvas de fuerza

	<i>NTsMC</i>	<i>NA@NT</i>
<i>Tamaño Rampa</i>	1,746 $\mu$ m	1,746 $\mu$ m
<i>Barrido Inicial</i>	300nm	160nm
<i>Voltaje Referencia</i>	-2,075V	-0,5V

Cuadro 4.3: Parámetros fijos para *NTsMC* y *NA@NT*'s al efectuar la variación de la frecuencia.

tanto para *NTsMC* como para *NA@NT*.

En el caso particular del voltaje de referencia, se observó que cuando la punta ya había interactuado previamente con las nanoestructuras, ya sea para realizar imagen o para registrar curvas de fuerza, fue necesario reducirlo, a diferencia de cuando la punta interactuaba por primera vez con las nanoestructuras. Esto se observó en diferentes experimentos. En el caso particular de *NTsMC* se realizaron 28 curvas de fuerza previas a las curvas de fuerza presentadas en las figuras 4.16a1,b1 correspondientes a la extensión y retracción, respectivamente. Por otra parte para *NA@NT* sólo se midieron dos curvas de fuerza previas a las mostradas en las figuras 4.16a2 para la extensión y 4.16b2 para la retracción.

Del conjunto de curvas obtenidas a diferentes frecuencias, sólo las curvas de fuerza a 0.01Hz, 1Hz y 20 Hz son presentadas, ya que éstas son las más significativas en cuanto a cambios en las características de las curvas de fuerza. Las curvas *a*, *b* y *c* corresponden a cada frecuencia, en el mismo orden descrito arriba.

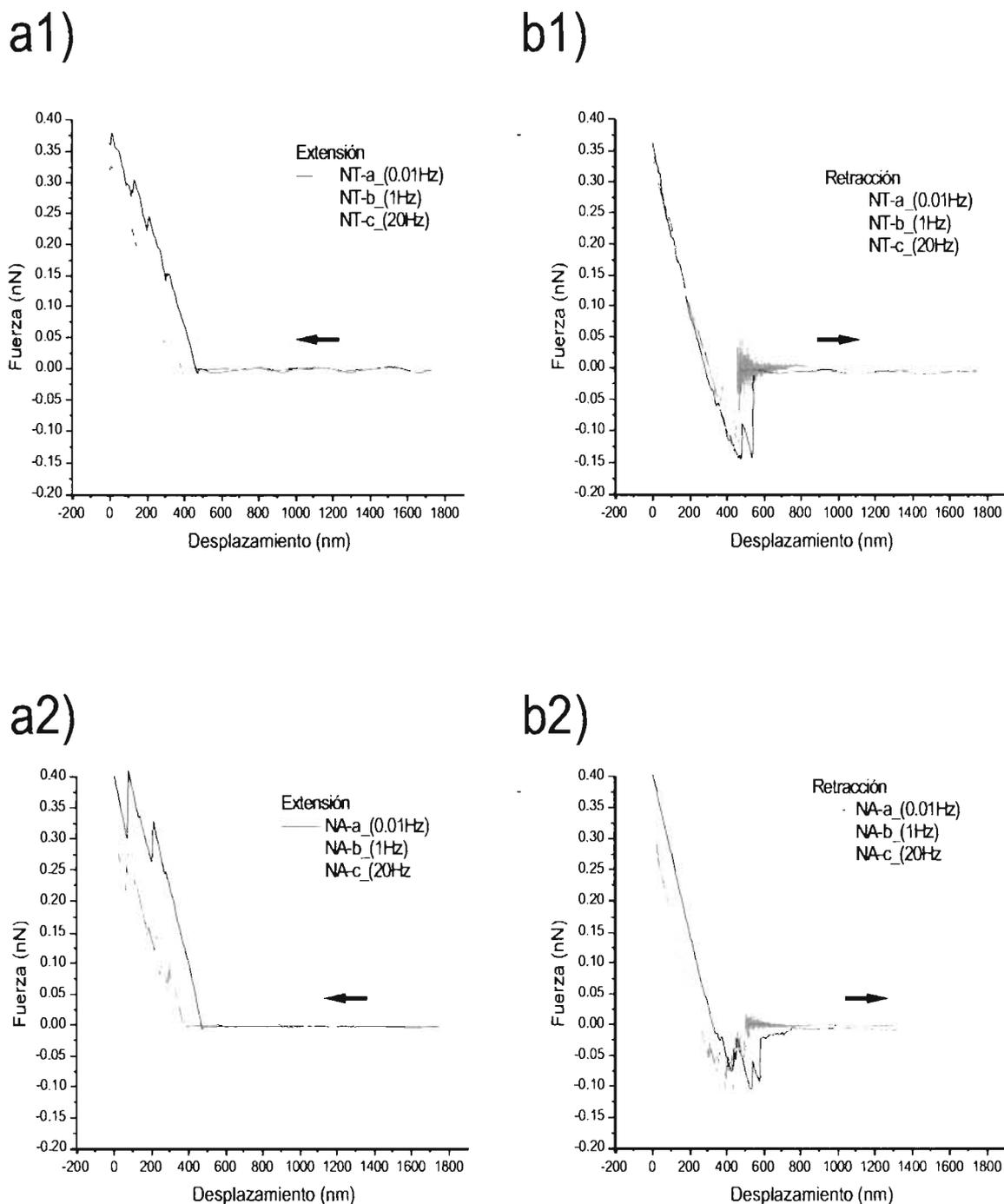


Figura 4.16: Variación de frecuencia mostrando medio ciclo correspondiente a : a1) La extensión del piezo para NTsMC, b1) La retracción del piezo para NTsMC, a2) La extensión del piezo para NA@NT y b2) La retracción del piezo para NA@NT.

	<i>Fuerza atracción</i>	<i>Desplazamiento pull-on (nm) en extensión</i>	<i>Fuerza adhesión</i>	<i>Desplazamiento pull-off (nm) en retracción</i>
<i>NT - a(0,01Hz)</i>	-7,8pN	1260,4	-143,1pN	535,2
<i>NT - b(1Hz)</i>	-10,5pN	1374,4	-113,9pN	461,3
<i>NT - c(20Hz)</i>	-11,3pN	1391,4	-95,4pN	448,6
<i>NA - a(0,01Hz)</i>	-3,9pN	1272	-90,1pN	576,3
<i>NA - b(1Hz)</i>	-0,75pN	1350,6	-41,5pN	507,7
<i>NA - c(20Hz)</i>	0,105pN	1367,4	-51,7pN	495,8

Cuadro 4.4: Valores de fuerzas de atracción y adhesión y el punto en el que surgen estas fuerzas.

De las figuras 4.16b1, b2 (retracción) la velocidad de oscilación del piezo, está relacionada con una serie de deflexiones positivas y negativas del cantilever alrededor de la línea de fuerza cero. Entre mayor es la frecuencia, la oscilación alrededor de este valor, se incrementará. Con estas deflexiones causadas por la frecuencia, la curva pierde las características de un proceso cuasiestático. De manera que para elegir la frecuencia óptima de oscilación del piezo se eligió aquella frecuencia en la que no se observaran estas oscilaciones. Además, se observa que la frecuencia afecta las características generales de la curva, entre ellas las fuerzas de atracción y adhesión. El cuadro 4.4 muestra los valores de las fuerzas de atracción y adhesión, así como el correspondiente valor de desplazamiento del piezo al que ocurren estas fuerzas.

Por otro lado, se observa en NTsMC que la magnitud de la fuerza de atracción incrementa con la frecuencia, mientras que en el caso de *NA@NT* esta fuerza decrece. En cambio la magnitud de la fuerza de adhesión para ambos casos decrece.

Por lo tanto, considerando las características discutidas en las curvas, se eligió como frecuencia de trabajo óptima de oscilación del piezo, 1Hz.

Los siguientes experimentos son realizados con el objetivo de caracterizar la interacción de la punta de silicio con las nanoestructuras.

### 4.3.3. Ciclos individuales

A continuación, se obtuvieron curvas de fuerza realizando ciclos individuales sobre la misma región de contacto dejando un período de tiempo entre medida y medida. Esto con el fin de confirmar la fidelidad del comportamiento. En este modo el piezo realiza sólo un ciclo de oscilación, es decir, realiza una extensión y retracción y regresa a la posición inicial fijada por los parámetros: tamaño de rampa, barrido inicial y voltaje de referencia.

Esta forma de obtener las curvas de fuerza, permite analizar los movimientos de deflexión del cantilever en relación con aquellos realizados por el piezo, de una manera cuasiestática, ambos partiendo del reposo absoluto y regresando al mismo estado. Los parámetros fijos para las curvas obtenidas con estas condiciones, son mostrados en el cuadro 4.5.

Las curvas obtenidas para NTsMC son mostradas en la figura 4.17a y 4.17b para los medios ciclos de extensión y retracción, respectivamente. En la figura 7.18 se muestra un ciclo completo. Las curvas para *NA@NT* se muestran en la figura 4.19, en donde las

	<i>NT'sMC</i>	<i>NA@NT</i>
<i>Tamaño Rampa</i>	1,746 $\mu$ m	1,746 $\mu$ m
<i>Barrido Inicial</i>	300nm	160nm
<i>Frecuencia Barrido</i>	1Hz	1Hz
<i>Voltaje Referencia</i>	-2,075V	-0,5V

Cuadro 4.5: Parámetros fijos para *NT'sMC* y *NA@NT*, al efectuar ciclos individuales.

curvas de extensión y retracción también se muestran por separado.

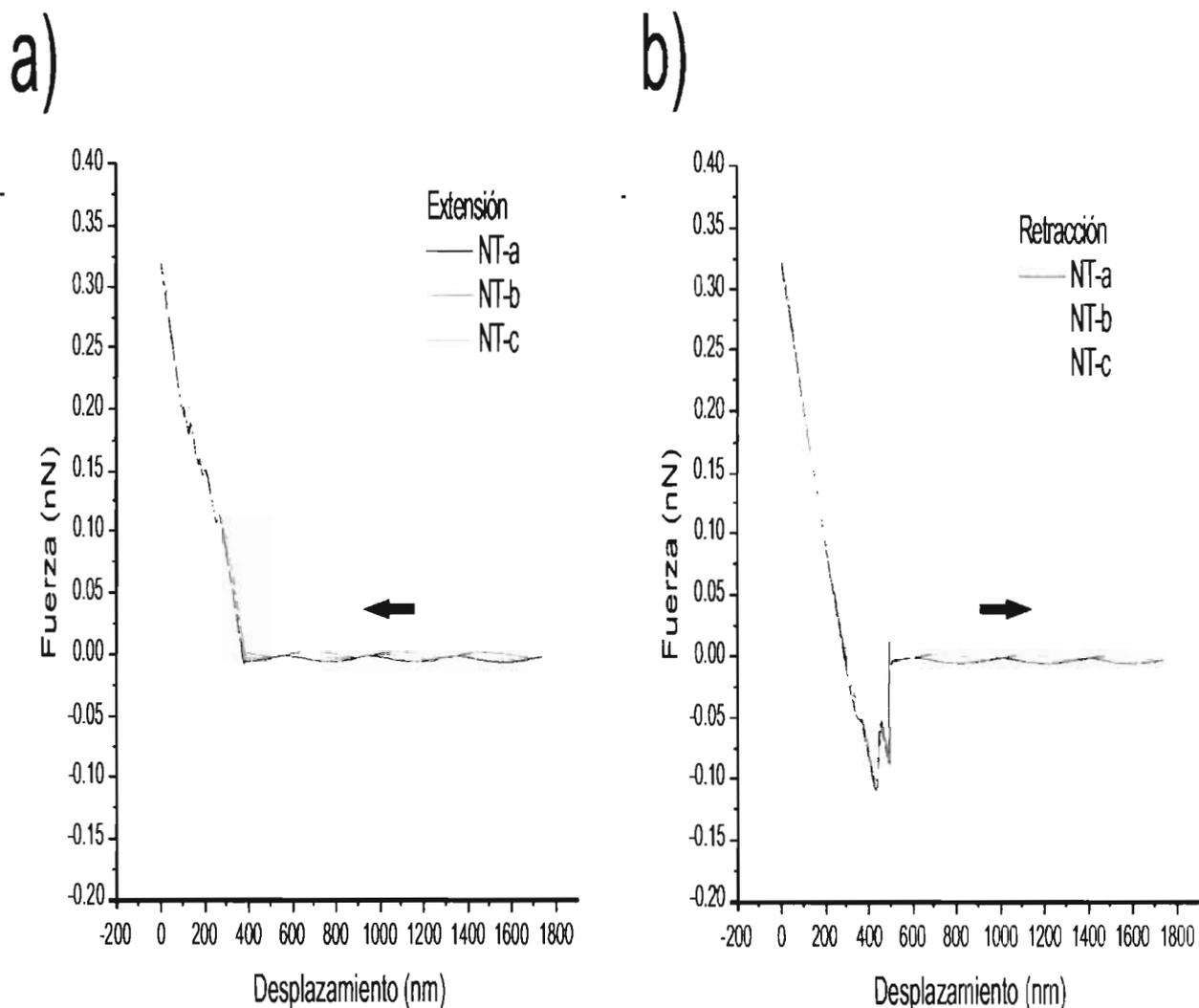


Figura 4.17: Ciclos individuales de oscilación del piezo, para *NT'sMC*. a) Curvas correspondientes a la extensión del piezo y b) Curvas correspondientes a la retracción del piezo.

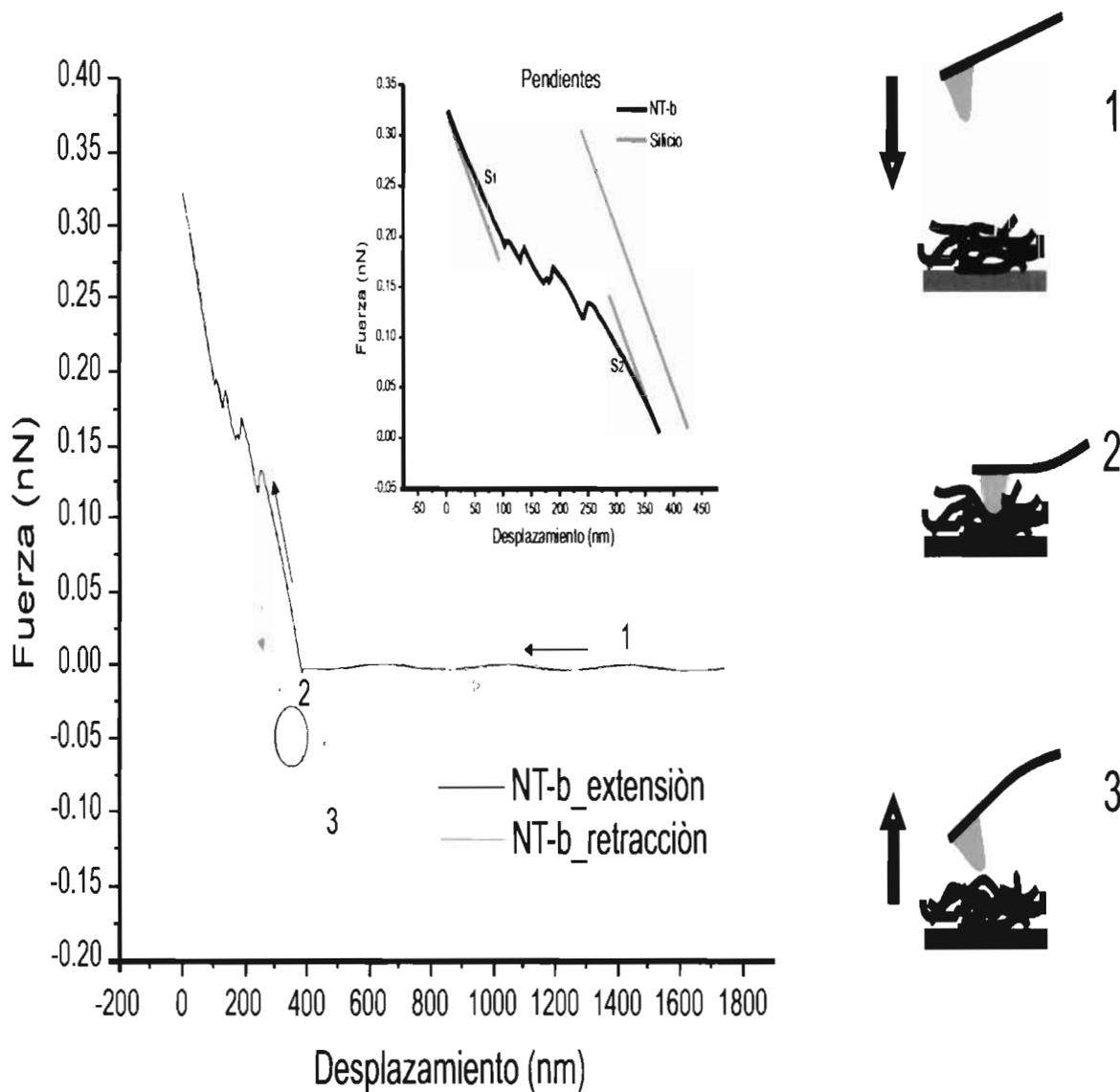


Figura 4.18: Ciclo completo (extensió'n/retracció'n) del piezo para NTsMC . La figura insertada muestra la pendiente del silicio comparada con las pendientes de la región de régimen repulsivo en NTsMC. Los esquemas 1, 2 y 3 están relacionados con los respectivos puntos en la curva de fuerza y muestran el ciclo completo en el que la punta y la muestra interactúan.

De estas curvas se observa que durante el proceso de acercamiento en el régimen de no contacto, hay unas pequeñas oscilaciones presentes en la línea de deflexión cero. Estas oscilaciones tienen un período aproximado de 500nm y son debido a la superposición de la señal captada por las múltiples reflexiones obtenidas de la superficie de la muestra[5], por lo que no son de ninguna manera características de la interacción entre la punta con las nanoestructuras. Sin embargo, este efecto no deseado, apantalla la señal de interacción

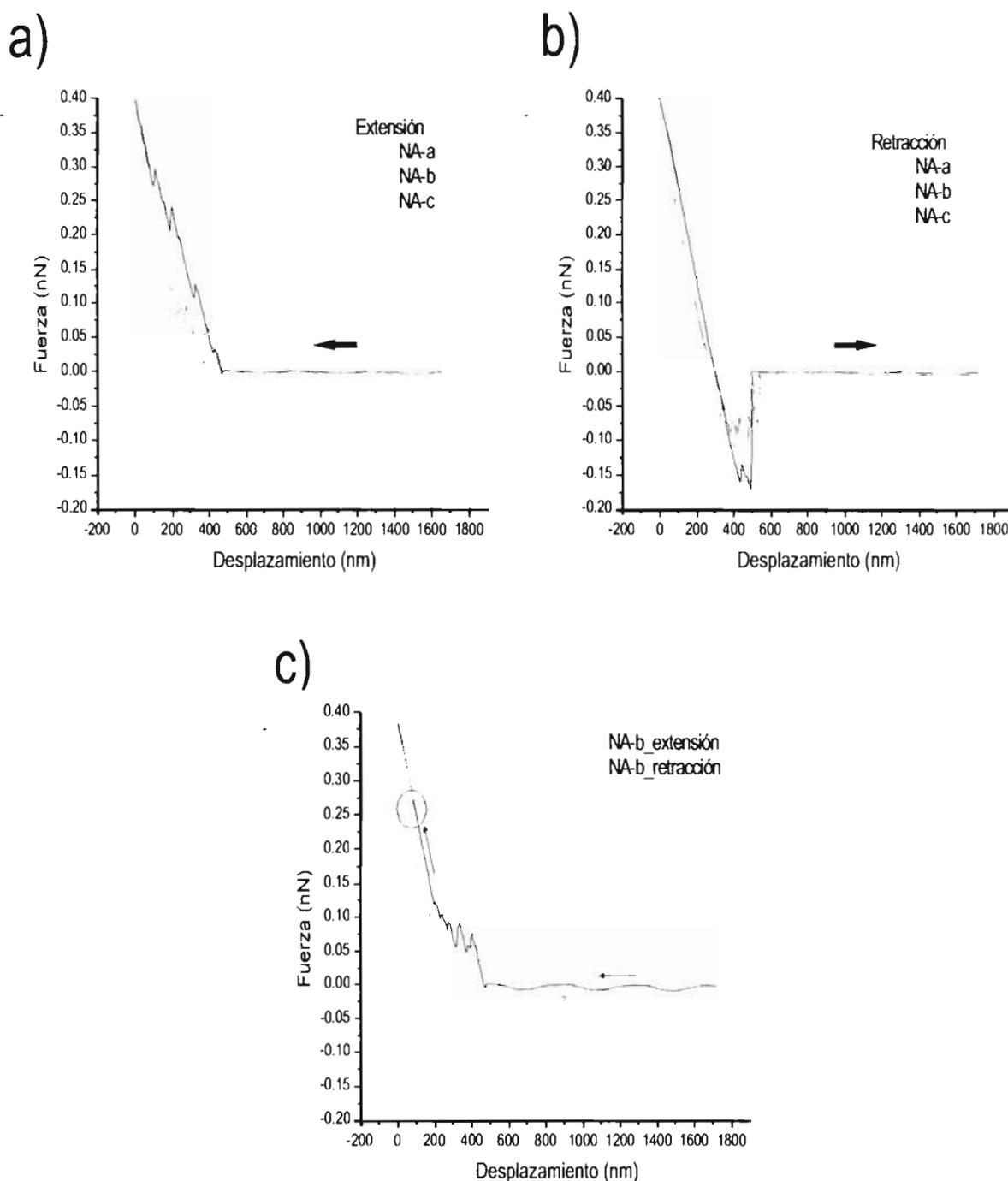


Figura 4.19: Ciclos individuales de oscilación del piezo, para  $NA@NT$ . a) Curvas correspondientes a la extensión del piezo, b) Curvas correspondientes a la retracción del piezo y c) Ciclo completo (extensión/retracción) del piezo

atractiva producto de fuerzas de atracción de corto alcance entre la punta de silicio y las nanoestructuras

	<i>Fuerza atracción</i>	<i>Desplazamiento pull – on (nm) en extensión</i>	<i>Fuerza adhesión</i>	<i>Desplazamiento pull – off (nm) en retracción</i>
<i>NT – a</i>	$-5,02pN$	1364,2	$-84,4pN$	484,3
<i>NT – b</i>	$-4,01pN$	1360,5	$-86,8pN$	490,6
<i>NT – c</i>	$-1,06pN$	1353,8	$-97,2pN$	504,3
<i>NA – a</i>	$-2,19pN$	1278,8	$-171,2pN$	489,8
<i>NA – b</i>	$-3,19pN$	1271,8	$-32,2pN$	531,6
<i>NA – c</i>	$-4,86pN$	1315,8	$-73,09pN$	527,8

Cuadro 4.6: Fuerza de atracción y adhesión y los desplazamientos del piezo a los que ocurren estas fuerzas. para NTsMC y NA@NT.

En términos generales, existe una pequeña fuerza de atracción tanto para NTsMC como para NA@NT como puede observarse en el cuadro 4.6. En el caso particular de NTsMC la magnitud de esta fuerza decrece al realizar oscilaciones con intervalos de reposo del piezo, es decir de la curva *NT – a* a la curva *NT – c* la fuerza de atracción disminuye, mientras que en el caso de NA@NT esta fuerza aumenta.

Siguiendo la trayectoria de la curva de fuerza, se observa que una vez registrado el régimen repulsivo, aumentando la extensión del piezo, se incrementa la presión de la punta sobre las nanoestructuras, produciendo un conjunto de picos o saltos. Como puede observarse de las figuras 4.17a y 4.19a existen dos conjuntos de picos con características diferentes. Un conjunto de éstos se presentan sobre la línea ascendente (figuras 17a y figura 19a: NA-a). El otro grupo de picos se encuentra orientado de forma lateral (figuras 19a: NA-b y Na-c). En este trabajo de tesis al analizar las curvas se notó que este comportamiento es producto de los diferentes procesos de interacción de las nanoestructuras con la punta.

Los picos laterales son principalmente producto de la inestabilidad de las nanoestructura al ser soportadas sobre otras. Esta inestabilidad es producto de las fuerzas débiles que las mantienen unidas, por lo que cuando la punta ejerce presión sobre éstas pueden ser movidas con facilidad deslizándose unas sobre otras. Para el caso en el que los picos se encuentran situados en la línea ascendente, éstos son originados por un "resbalon" o "deslizamiento" de la punta sobre una nanoestructura[6, 7].

Esta hipótesis, es propuesta en base a los deslizamientos que pudieran ocurrir entre punta y muestra. Estos deslizamientos ocurren cuando la dirección de la fuerza ejercida en el punto de contacto de la punta sobre la muestra ( $\vec{f}_{punta/muestra}$ ) no coincide paralelamente con la normal de la superficie ( $\hat{n}$ ) en dicho punto. Esto es, cuando  $\vec{f}_{punta/muestra} \times \hat{n} \neq 0$ . La figura 4.20 muestra la interacción entre la punta de MFA y la muestra, y los posibles deslizamientos de la punta sobre una nanoestructura son indicados por las flechas.

En caso contrario, cuando  $\vec{f}_{punta/muestra} \times \hat{n} = 0$ , ambos vectores son paralelos, y por lo tanto la punta se situará sobre la nanoestructura de forma equilibrada, ejerciendo presión sobre ésta y deformándola, como se verá más adelante.

Además, se observó que estos picos están directamente relacionados con los diámetros. Esto fue observado al medir las distancias entre picos en las curvas de extensión del piezo (figuras 4.16a1,a2, 4.17a y 4.19a), los cuales corresponden a deslizamientos de la punta

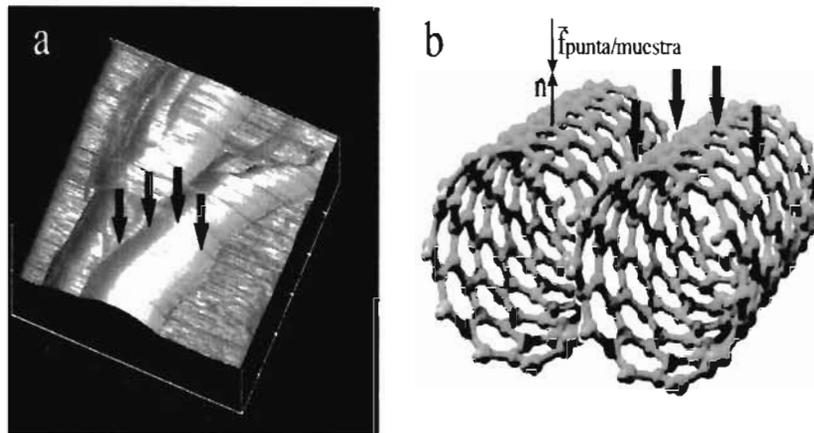


Figura 4.20: Punta de MFA resbalando sobre un NT cuando  $\vec{f}_{punta/muestra} \times \hat{n} \neq 0$ . a) Sobre una imagen en 3D de nanotubos obtenida por MFA y b) En un esquema de nanotubos.

sobre las nanoestructuras de forma individual. Para NTsMC los deslizamientos están en un promedio de  $39nm$  y para  $NA@NT'$  se encuentran en un promedio de  $49nm$ . Estos valores concuerdan con los valores de los diámetros externos de las nanoestructuras, obtenidos por MET. Considerando que la punta tiene contacto directo con las nanoestructuras, los deslizamientos podrían proporcionar con mayor exactitud el diámetro de tales estructuras.

Una vez que la carga máxima ha sido aplicada (máxima extensión del piezo) y se inicia el proceso de retracción, la muestra comienza a alejarse de la punta. En este proceso, al retraerse el piezo produce una relajación elástica de las nanoestructuras sobre las que la punta cayó por última vez.

Observe de las figuras 4.18 y 4.19c que ocurre un pequeño movimiento de la curva de retracción el cual es resaltado en círculos. Este movimiento es debido a un reacomodo de las nanoestructuras al alejarse de la punta y relajarse sobre la carpeta. Además, otra causa que ha mostrado producir este efecto es la fricción[4]. Cuando la punta entra en contacto con la muestra y el piezo continua extendiéndose, la punta se desliza sobre la superficie de la muestra. La razón es que el cantilever no se encuentra orientado horizontalmente, y en lugar de esto tiene una ligera inclinación para asegurar que sea la punta y no alguna otra parte del soporte en donde se encuentra colocado, la que toque primero la superficie de la muestra. Mientras que el cantilever se defecta hacia arriba como consecuencia de la extensión del piezo, se desliza ligeramente hacia atrás por efecto de la fricción, como se muestra en la figura 4.21.

Durante la retracción la punta vuelve a acomodarse produciendo nuevamente un movimiento de la curva. Esto produce un desplazamiento en la línea de contacto durante la retracción con respecto a la línea de extensión. Prácticamente, la histéresis producida por fricción no es muy común y a menudo no es muy importante.

Después del reacomodo de la punta y la muestra, mientras que el piezo continua su retracción, la punta interacciona de forma atractiva con las nanoestructuras sobre las que se deslizó durante el acercamiento, pero esta vez intentando despegarse de éstas como se puede ver la figura 4.18 en el punto 3 de la curva.

Cabe hacer notar que este proceso de adhesión no se realiza en un solo evento, como cuando una punta interacciona con una sola partícula, como ocurre en el silicio cuya superficie es lisa, debido a que durante la retracción la punta se pega a las nanoestructuras

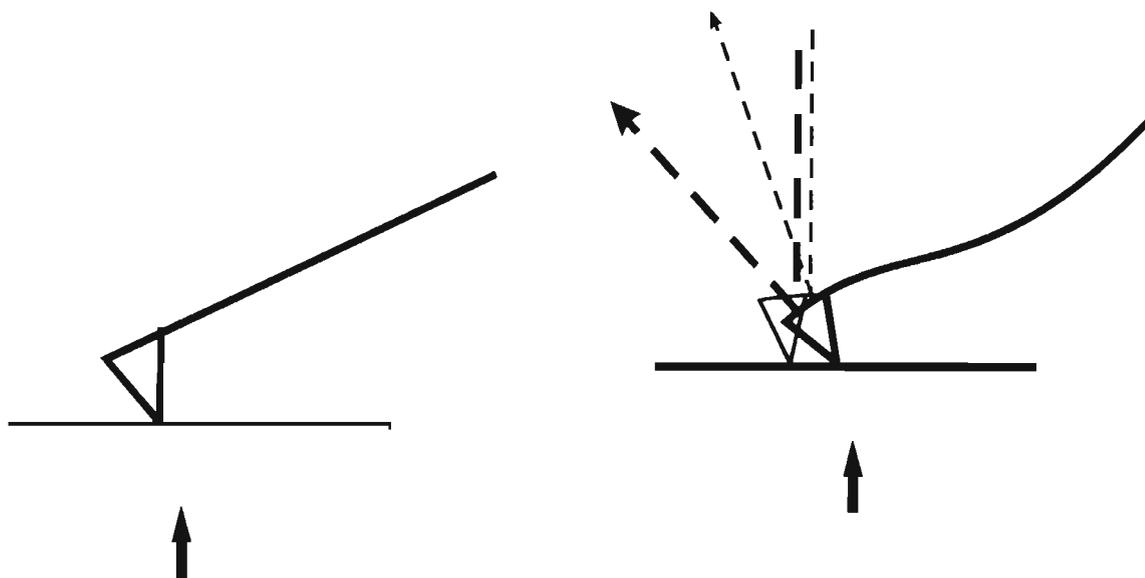


Figura 4.21: Modelo esquemático de la fricción induciendo una inclinación del cantilever mientras que el piezo se extiende, causando un efecto de histéresis en la curva de fuerza[4].

que forman la carpeta.

Para el caso del valor de la fuerza de adhesión presentada en los cuadros 4.4 y 4.6, ésta corresponde al desplazamiento en el que ocurre una separación total entre punta y muestra. Sin embargo, este valor presentado no puede establecerse que sea la fuerza de adhesión efectiva entre una nanoestructura y la punta de silicio debido a que dicha punta no se encuentra interaccionando únicamente en una sola de estas estructuras.

En términos generales se espera que durante la extensión y retracción hasta antes de la línea de fuerza cero las curvas sean idénticas, es decir, que exista una deformación elástica. Sin embargo, de acuerdo a la tendencia de las curvas mostradas en las figuras 4.18 y 4.19c la curva de retracción no regresa sobre la misma trayectoria que recorrió la de extensión. Esto tiene varios orígenes derivados de los descrito anteriormente:

- Deslizamiento de la punta sobre la muestra.
- Desplazamiento de la punta sobre las nanoestructuras.
- Deslizamiento más desplazamiento de la punta sobre las las nanoestructuras.
- Por un proceso de adhesión y/o fricción.

Algunos de estas causas no son por un proceso de disipación de energía, si no más bien se deben a que el punto de contacto inicial y final no es el mismo, como se verá en el siguiente experimento. Este efecto no debe ser observado cuando la punta interacciona todo el tiempo con una sola estructura y se mantiene interaccionando con un solo punto ( $\vec{f}_{punta/muestra} \times \hat{n} = 0$ ).

En todos estos experimentos se descarta que la interacción de la punta de silicio haya sido directamente con el sustrato de silicio como se muestra en la gráfica insertada en

	<i>NA@NT</i>
<i>Tamaño Rampa</i>	1,8 $\mu$ m
<i>Barrido Inicial</i>	200nm
<i>Voltaje Referencia</i>	-2V

Cuadro 4.7: Parámetros fijos para *NA@NT*, al realizar corridas continuas.

la figura 4.18, en donde se muestra la pendiente del silicio, la cual es comparada con las pendientes  $s_1$  y  $s_2$  de la curva durante la extensión.

Observe que durante la retracción de la curva NT-a (fig 4.17b) hay una deflexión negativa después de la separación punta-NTsMC, esto se debió a una fuerza de adhesión grande como lo describe Whittaker et al.[6]. Note que en el caso de las curvas NT-b y NT-c no ocurre una deflexión negativa del cantilever, esto es debido a una modificación del punto de contacto.

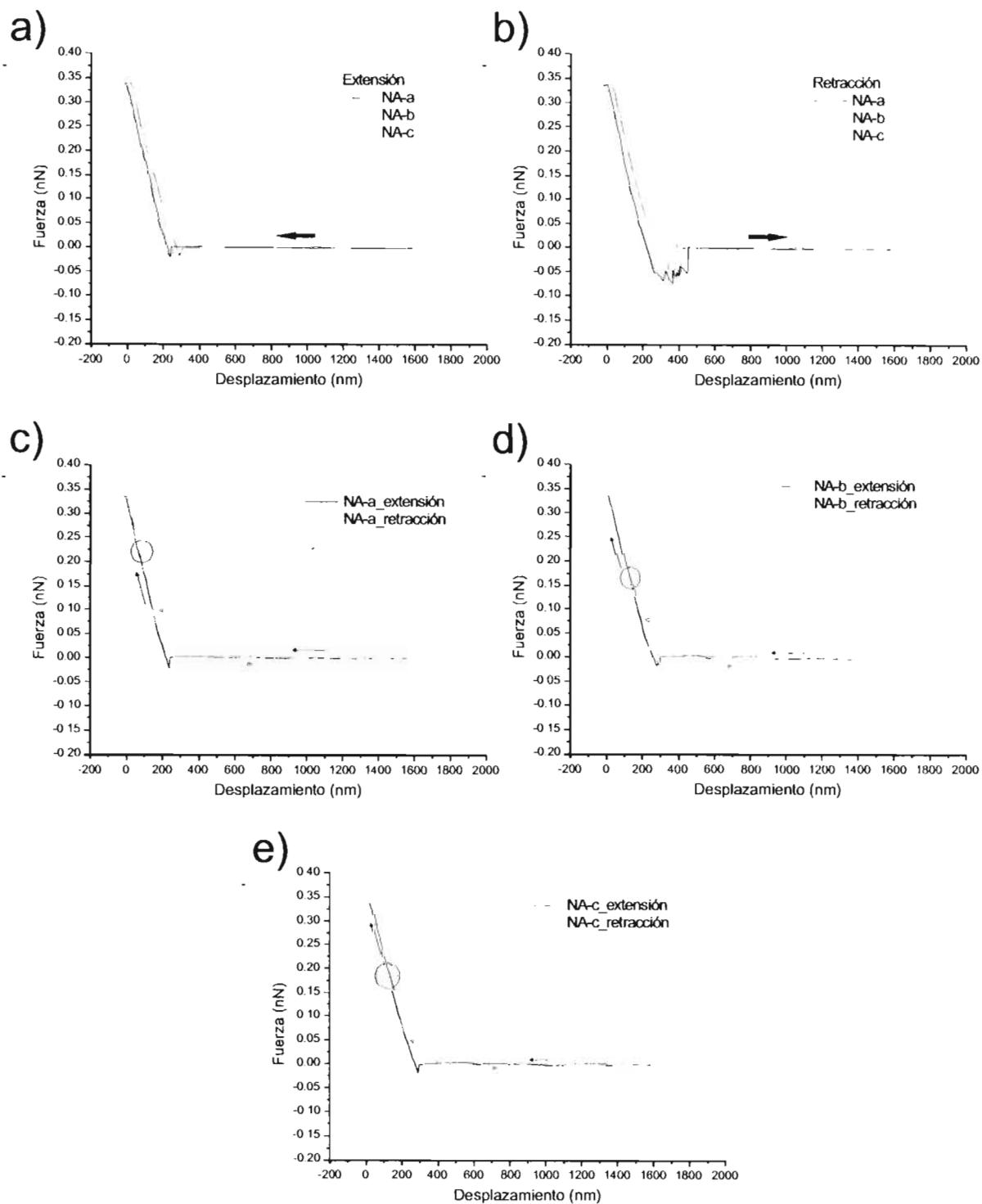
Por otra parte también se observa un ligero desplazamiento hacia la derecha de las curvas de retracción respecto al desplazamiento del piezo, lo cual también se debe a la interacción con los NTsMC, provocando que el piezo se retraiga una distancia ligeramente mayor cada vez, antes de poder separarse completamente de la punta.

Los experimentos descritos en la siguiente sección concierne sólo a *NA@NT*, en donde se mostrarán efectos que refuerzan y complementan a los ya expuestos.

#### 4.3.4. Experimentos sobre un *NA@NT*

Estos experimentos fueron realizados con ciclos continuos. Se realizaron 56 curvas consecutivas, de las cuales sólo se muestra la primera, intermedia y última de las obtenidas, en la figura 4.22. Los parámetros fijos para las curvas obtenidas con la primera condición, están dados en el cuadro 4.7.

La figura 4.22a y 4.22b muestran medios ciclos correspondientes a la extensión y retracción del piezo respectivamente.

Figura 4.22: Ciclos continuos de oscilación del piezo para  $NA@NT$ .

	<i>Fuerza atracción</i>	<i>Desplazamiento pull – on (nm) en extensión</i>	<i>Fuerza adhesión</i>	<i>Desplazamiento pull – off (nm) en retracción</i>
<i>NA – a</i>	$-18,8pN$	1508,1	$-50,9pN$	523,6
<i>NA – b</i>	$-16,4pN$	1459,2	$-55pN$	477,8
<i>NA – c</i>	$-17,5pN$	1448,4	$-54,4pN$	439,1

Cuadro 4.8: Valores de fuerzas de atracción y adhesión y el punto en el que surgen estas fuerzas en el caso de la interacción realizada con ciclos continuos en un *NA@NT*.

En este caso debido a que el experimento fue realizado sólo sobre un *NA@NT* en donde se cumple que  $\vec{f}_{punta/muestra} \times \hat{n} = 0$ ), no se observan deslizamientos ni desplazamientos considerables de la punta en la región repulsiva (línea ascendente). Además los valores de las fuerzas de atracción no se ven modificados considerablemente como puede observarse en el cuadro 4.6. Se observan unos pequeños desplazamientos apenas perceptibles (figs 4.22c, d y e) debido a la fricción de la punta sobre los *NA@NT*, como se discutió anteriormente (página 119 , figuras 4.18 y 4.19c).

Observe que a pesar del intervalo de ciclos que separan una y otra curva, el proceso de extensión del piezo hasta carga máxima, mantiene el mismo comportamiento durante toda la serie de ciclos efectuados. Por otro lado, desde que se inicia la retracción, hasta que se alcanza la línea de deflexión cero, se tiene un comportamiento elástico. Hasta aquí todos estos procesos son reproducibles.

Sin embargo en el proceso de separación de la punta-*NA@NT*, cada ciclo se ve modificado por diferentes eventos antes de que ocurra una separación total entre ambos como se observa en las figuras 4.22c,d y e. El proceso de separación en los casos del primer ciclo y el intermedio (figuras 4.22c,d) se llevan a cabo en intervalos de 100nm y 80nm, respectivamente. A lo largo de estos intervalos se observan una serie de picos. Como contraste, en la última curva realizada durante este ciclo de oscilaciones continuas (fig.4.22c), se observa que el proceso de separación punta-*NA@NT* ocurre en un solo evento. Cabe resaltar, que este es un proceso netamente representativo de la interacción “limpia” entre la punta y un *NA@NT*. Es de notar que el ciclo completo correspondiente a este último proceso es una muestra representativa de la interacción de un *NA@NT* con la punta de silicio.

La serie de picos observados en los procesos de adhesión son consecuencia de la interacción del *NA@NT* con otras nanoestructuras. A lo largo de los 56 ciclos continuos efectuados, ocurren eventos en los que las nanoestructuras se dispersan entre sí, de tal manera que que dejan finalmente libre el *NA@NT*, que interactúa directamente con la punta.

En conjunto los valores de las fuerzas de atracción y adhesión, así como los desplazamientos del piezo en los que ocurren éstas fuerzas, con mostrdas en el cuadro 4.8.

De aquí se observa que la fuerza de adhesión corresponde a un valor de  $54,4pN$ , el cual es comparable con los valores obtenidos en los ciclos anteriores. Recordando que estos valores fueron obtenidos en el punto en el que ocurre una separación total entre la punta y los *NA@NT*.

	<i>NA@NT</i>
<i>Tamaño Rampa</i>	$1,8\mu m$
<i>Barrido Inicial</i>	$200nm$
<i>Voltaje Referencia</i>	$-2V$

Cuadro 4.9: Parámetros fijos para *NA@NT*, al realizar corridas simples.

#### 4.3.5. Experimentos en una carpeta de *NA@NT*

Por último se presentan resultados sobre carpetas de *NA@NT* realizados con ciclos individuales.

Cabe resaltar que antes de realizar estos experimentos, la punta ya había sido utilizada para obtener 30 curvas de fuerza. Los parámetros utilizados son mostrados en el cuadro 4.9

La figura 4.23a y 4.23b muestran medios ciclos correspondientes a la extensión y retracción del piezo respectivamente.

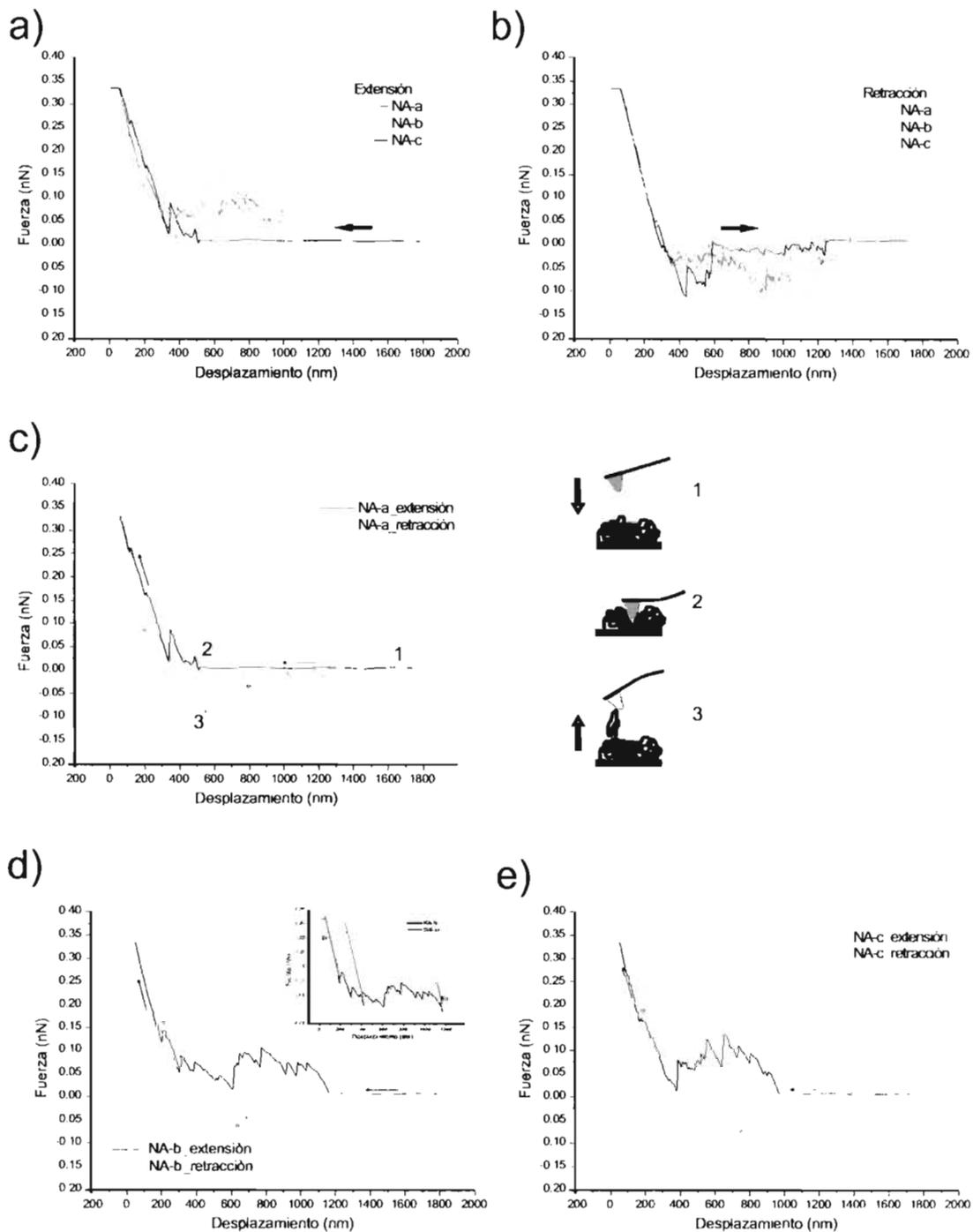


Figura 4.23: Ciclos individuales de oscilación del piezo, para  $NA@NT$ . Los esquemas 1, 2 y 3 están relacionados con los respectivos puntos en la curva de fuerza y muestran el ciclo completo en el que la punta y la muestra interactúan.

Otro de los fenómenos que pueden observarse de la interacción de una punta de silicio con una carpeta de nanoestructuras es el que describiremos a continuación. En el primer evento (figura 4.23c), a lo largo del proceso de extensión del piezoelectrico se muestra la interacción de la punta de silicio con la carpeta, mostrándose un comportamiento equivalente a las interacciones presentadas en los experimentos anteriores. Por otro lado, en el proceso de retracción en el régimen de adhesión, una vez que la curva ha rebasado la línea de fuerza cero se presentan picos a lo largo de un intervalo de  $\approx 1000nm$ . Esto es debido a la adhesión de la punta con los  $NA@NT$  conforme emerge de la carpeta, produciéndose que se pegue al menos una  $NA@NT$  a dicha punta. Este  $NA@NT$  adherido, a su vez interacciona con los  $NA@NT$  de la carpeta hasta la separación total del resto de la muestra. Esta conducta en la que al menos un  $NA@NT$  queda pegado a la punta se corrobora al realizar los siguientes ciclos. Como puede observarse en la figura 4.19d el piezo necesita una extensión mucho menor para que se realice la interacción de la carpeta de  $NA@NT$  con la punta, o mejor dicho con el  $NA@NT$  pegado a la punta. Cabe destacar que este efecto es netamente repulsivo a diferencia del efecto atractivo observado en la interacción silicio- $NA@NT$ . La adhesión de la nanoestructura a la punta se mantiene, mostrando nuevamente el comportamiento de la interacción  $NA@NT$ - $NA@NT$  en el siguiente ciclo exhibido en la figura 4.23e. En particular esto indica que existe una fuerte adhesión entre punta y nanotubo, es decir entre carbono y silicio.

Por otro lado, cabe hacer notar que la punta (con  $NA@NT$  adheridos) a lo largo de la curva de extensión comienza tocando  $NA@NT$  de niveles superiores de la carpeta, hasta llegar a interactuar con el sustrato de silicio. Esto se comprueba al comparar las pendientes  $s_1$  y  $s_2$  en la figura 4.23d y observar que hay una diferencia en la inclinación de éstas. De esta manera se determina que la pendiente  $s_1$  corresponde a la interacción de  $NA@NT$ - $NA@NT$  y por otro lado, la pendiente  $s_2$  es característica de la interacción de la punta de silicio con el sustrato de silicio.

En este caso es difícil determinar los valores de las fuerzas de adhesión y atracción como fueron definidos anteriormente, dada la complejidad del proceso. El proceso de la interacción de una carpeta de nanotubos multicapa con una punta de silicio fue observado también por Decossas et al.[8]. Sin embargo el sólo observó el efecto de la adhesión, pero no mostró estudios sobre el efecto de los movimientos de la carpeta sobre las nanoestructuras. Cabe resaltar que, el presente trabajo muestra por primera vez el estudio sobre el ciclo completo de interacción de los sistemas silicio- $NTsMC$  y silicio- $NA@NT$ , el cual abarca desde la extensión hasta la retracción.

En resumen:

Se determinaron los parámetros óptimos para la obtención de curvas de fuerza; para la frecuencia de oscilación del piezo fue de 1Hz y el voltaje de referencia es variable dependiendo de cada muestra.

Se describieron las curvas de fuerza características de nanotubos de carbono aglomerados en forma de carpetas depositadas sobre sustratos de silicio. En estas curvas se determinó que las oscilaciones en la línea de deflexión cero, se deben a las reflexiones del haz sobre la muestra.

Se encontraron dos tipos de picos en las curvas. Aquellos que se encuentran fuera de la línea ascendente, dispuestos de manera casi horizontal, se deben a desplazamientos de las nanoestructuras con respecto a la punta. Por otra parte los picos en la línea ascendente

son originadas por el desplazamiento de la punta respecto a las nanoestructuras. Estos deslizamientos ocurren cuando la fuerza ejercida en el punto de contacto sobre la muestra, no coincide paralelamente con la normal de la superficie en dicho punto, esto es cuando:  $\vec{f}_{punta/muestra} \times \hat{n} \neq 0$ . En caso contrario, si  $\vec{f}_{punta/muestra} \times \hat{n} = 0$ , la punta se situará sobre una nanoestructura y se realizará la interacción sólo sobre ésta. Un resultado importante, es que a través de los deslizamientos de la punta sobre la muestra se pueden determinar los diámetros de nanoestructuras, en nuestro caso se obtuvieron diámetros tanto en NTsMC como en *NA@NT*, comparables con aquellos medidos por MET.

En cuanto a la parte de retracción del piezo, en la que la punta y la muestra se separan, se observaron otra serie de picos. Éstos son debido a la adhesión de nanoestructuras a la punta y en general a un movimiento local de las estructuras, las cuales continúan impidiendo que la punta se separe completamente. Se observó que la adhesión de las nanoestructuras de carbono con silicio es fuerte y que incluso después de varias interacciones las nanoestructuras permanecen en la punta logrando de ésta forma que se efectúen interacciones directamente entre nanoestructuras.

En general, se observó que las curvas de extensión y retracción no siguen la misma trayectoria. Para la diferencia en trayectorias en la región de repulsión, una de las principales causas, son los deslizamientos de la punta sobre las nanoestructuras y/o los desplazamientos de éstas con respecto a la punta. Por otro lado, la diferencia en trayectorias en la región en la que la punta entra en contacto con la muestra con respecto a la región en la que se separan, es debido a la diferencia entre las fuerzas de atracción y de adhesión. En general la fuerza de adhesión siempre es mayor que la fuerza de atracción. Otra causa que produce diferencia de trayectorias, es el efecto de histéresis por fricción de la punta sobre las nanoestructuras. Aunque este efecto es mínimo y casi no se considera, se observó tanto en la extensión como en la retracción.

Por otro lado, no se observó diferencia notable entre las interacciones llevadas a cabo entre silicio-NTsMC y silicio-*NA@NT* ya que ambos conforman sistemas idénticos consistentes en carpetas de aglomerados. Sin embargo cabe hacer notar que en *NA@NT* se observaron efectos de repulsión entre éstos.

Por lo que respecta a las fuerzas de adhesión, no puede determinarse en que caso fue mayor o menor, ya que ésta no se realiza en un solo evento.

En particular, con el equipo utilizado en esta tesis para la medición de curvas de fuerza sobre una región específica, es un proceso difícil de realizar, debido a las condiciones de trabajo a nivel nanoescala, ya que no se cuenta con un sistema para la observación directa de los nanotubos al momento de realizar el estudio.

# Bibliografía

- [1] M. Reyes-Reyes. "Producción controlada y caracterización de nanotubos alineados parcialmente llenos de materiales ferromagnéticos sintetizados por métodos pirolíticos", Tesis Doctoral (2003).
- [2] Q. Xiong, N. Duarte, S. Tadigadapa and P.C. Eklund. "Force-deflection spectroscopy: A new method to determine the Young's modulus of nanofilaments" *Nano Letters* 6, 1904-1909 (2006).
- [3] B. Bhushan, A.V. Kulkarni, V.N. Koinkar, M.B.L. Odoni, C. Martelet and M. Berlin. "Microtribological characterization of self-assembled and Langmuir-Blodgett monolayers by atomic and friction force microscopy" *Langmuir* 11, 3189-3198 (1995).
- [4] J.H. Hoh and A. Engel. "Friction effects on force measurements with an atomic force microscope", *Langmuir* 9, 3310-3312 (1993).
- [5] B. Capella, P. Baschieri, C. Frediani, P. Miccoli and C. Ascoli. "Force-Distance curves by AFM" *IEEE Engineering in Medicine and Biology* 0739-5175, (1997).
- [6] J.D. Whittaker, E.D. Minot, D.M. Tanenbaum, P.L. McEuen and R.C. Davis. "Measurement of the adhesion force between carbon nanotubes and a silicon dioxide substrate", *Nano Letters* 6, 953-957 (2006).
- [7] F. Oesterhelt, M. Rief and H.E. Gaub. "Single molecule force spectroscopy by AFM indicates helical structure of poly(ethylene-glycol) in water", *New Journal of Physics* 1, 6.1-6.11 (1999).
- [8] S. Decossas, G. Capello, G. Poignant, L. Patrone, A.M. Bonnot, F. Comin and J. Chevrier. "Interaction forces between carbon nanotubes and AFM tip", *Europhysics Letters* 53, 742-748 (2001).

# Conclusiones

En este trabajo de tesis se mostró la importancia de la técnica de “espectroscopía de fuerzas” por microscopía de fuerza atómica para la caracterización de nanoestructuras. Ésta es una técnica relativamente barata, que puede ser catalogada como una “técnica no destructiva” debido a que puede ser empleada para diferentes materiales y bajo distintas condiciones experimentales sin que éstas sufran daño alguno. Las curvas de fuerza son una herramienta muy importante porque pueden proveer información sobre las interacciones entre materiales en general, así como información estructural y posibles defectos en la superficie de dichos materiales. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que la medición de la curva de fuerza sobre una estructura específica es difícil de realizar cuando no se cuenta con un sistema apropiado para la observación directa de dichas estructuras in-situ, como lo fue en nuestro caso. Además se debe considerar que para obtener curvas de fuerza, las condiciones óptimas se deben establecer para cada tipo de muestra y para cada tipo de punta.

Antes de realizar cualquier estudio por espectroscopía en nanoestructuras es importante conocer su morfología y topografía. Para este caso esto se llevó a cabo por microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica (modo contacto), demostrando que ambas técnicas son muy importantes y complementarias. En lo que concierne al equipo de MFA, de la experiencia adquirida durante la realización de los experimentos, debe considerarse que en general, en cualquier equipo de MFA que se utilice para espectroscopía de fuerzas, no se deben realizar análisis previos (ya sea barridos en  $(x,y)$  o en  $z$ ) a una medida de curva de fuerza, ya que esto puede alterar la información de las curvas. Igualmente debe evitarse llevar a cabo morfología inmediatamente después de haber realizado curvas de fuerza, ya que la punta puede resultar dañada, debido a que las condiciones de interacción para ambos casos son distintas. Por otra parte, es muy importante determinar el fleje adecuado de acuerdo a lo que se quiere sensar, ya que de manera contraria puede haber apantallamiento de las interacciones. Una vez obtenida una curva de fuerza completa, es muy importante elegir la frecuencia de oscilación basándose en los proceso extensión y retracción, ya que esto conlleva la sensibilidad del proceso. En general estas frecuencias deben ser bajas (1Hz en el presente estudio). Una vez considerados los puntos anteriores, se debe tomar en cuenta que existe una fuerte correlación entre el voltaje de referencia y las condiciones iniciales del piezo para lograr sensar el ciclo completo de interacción.

La interpretación de los resultados requiere de un análisis minucioso, ya que por ejemplo, para distinguir las interacciones entre diferentes materiales, las pendientes tanto en las curvas de extensión como de retracción deben ser medidas con sumo cuidado, ya que cada material tiene una pendiente característica que puede tener una diferencia mínima de un material a otro (como lo fue en este trabajo de tesis). De los resultados obtenidos por espectroscopía de fuerza se logró determinar los diámetros de las nanoestructuras, los cuales concordaban con el rango provisto por la técnica de microscopía electrónica de transmisión, obtenido de aglomerados o carpetas, y que debido a su disposición es difícil medir. Por otro lado, se presentó una fuerte adhesión silicio-nanotubos de carbono, lo que indica que es estable realizar estudios de espectroscopía de fuerza con una punta compuesta por un nanotubo. Además, en términos generales la fuerza de atracción en NTs es

mayor que en NAs. Sin embargo aún debe determinarse la causa realizando estudios sobre los mismos aglomerados y sobre distintas regiones sobre éstos. De esta forma las fuerzas deben establecerse como un promedio, y observar diferencias entre los valores obtenidos considerando todas las condiciones, tanto de medición como de la estructura y propiedades de las muestras. Estos estudios quedan como parte del trabajo futuro. Finalmente, se muestra que el estudio de carpetas presenta fenómenos interesantes que ayudan a entender los procesos en aglomerados y en los que se debe profundizar aún más.

## Trabajo futuro

La presente tesis provee la información suficiente para el desarrollo de nuevos proyectos de investigación en base tanto a la información teórica y los datos técnicos, así como a los resultados presentados. En base a lo descrito, se proponen los siguientes trabajos a realizar:

- Debido a que el medio en el que se realizan los estudios por espectroscopía de fuerza, es un parámetro determinante del comportamiento de interacción entre materiales, se propone realizar interacciones en medio ambiente de forma sistemática y controlada entre los sistemas: “carpetas de nanotubos de carbono vacíos y una punta de silicio”, así como entre “carpetas de nanotubos de carbono llenos o semilenos de algún material ferromagnético y una punta de silicio”. Cuantificar las fuerzas tanto de atracción como de adhesión para varias regiones de la muestra. Realizar un promedio de ambas fuerzas y comparar los resultados. Por otra parte, bajo una atmósfera seca o de vacío, realizar el mismo estudio descrito para medio ambiente. Finalmente comparar los resultados obtenidos en ambas condiciones atmosféricas.
- Estudiar los efectos en las propiedades elásticas como resultado de la diferencia en diámetros de las nanoestructuras, y verificar dichos resultados de manera teórica mediante modelos apropiados. Para esto debe encontrarse la forma de eliminar las fuerzas de Van der Waals que mantienen a los nanotubos aglomerados, de forma que puedan ser dispersados para tales estudios.
- Muchos dispositivos requieren de patrones bien definidos de las estructuras que los conforman, como por ejemplo los emisores de campo y sensores. Por lo que se propone realizar patrones sobre silicio para el crecimiento controlado de NTs y NAs, y de esta manera estudiar el efecto al realizar movimientos laterales de una punta de MFA con una carga aplicada normal a la superficie (fricción), sobre estas estructuras. Dichos dispositivos muchas veces se encuentran empaquetados en sistemas aplicados que involucran movimientos de deslizamiento, los cuales son gobernados por la fuerza de fricción que depende a su vez de la velocidad, por lo que este parámetro y sus efectos pueden ser estudiados en estos sistemas.
- Además se propone estudiar los efectos de interacción de diversas nanoestructuras de carbono, ya sea NTs o NAs, conformando arreglos de carpetas o bien en patrones definidos, con otros materiales como oro, platino y cromo, los cuales son muy utilizados para realizar contactos en dispositivos fabricados con estas nanoestructuras.

- Finalmente, se propone utilizar capas poliméricas para crecer nanoestructuras y estudiar diversos efectos de interacción con una punta de MFA.

El presente trabajo, puede extenderse al estudio de una gran variedad de materiales, de los que se requiera conocer sus propiedades mecánicas, así como los efectos que se originen debido a la interacción ente materiales.

## Apéndice A

# Cálculo de parámetros principales de NTs en Mathematica

En el CD encontrará un programa en Mathematica que le ayudará a calcular los parámetros básicos de los nanotubos, de una manera sencilla y rápida, únicamente introduciendo los vectores de quiralidad  $(n, m)$  para un nanotubo dado. El nombre de este programa es *estructura\_NT.nb*

## Apéndice B

### Zona de Brillouin del grafeno

La zona de Brillouin de una red cristalina está definida como la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca correspondiente. Se toma la celda unitaria del grafeno (fig B.1a) y se obtiene su red recíproca (fig B.1b) a partir de los vectores de la red real  $a_1$  y  $a_2$  obteniendo:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a_1} \quad b_2 = \frac{2\pi}{a_2} \quad (B.1)$$

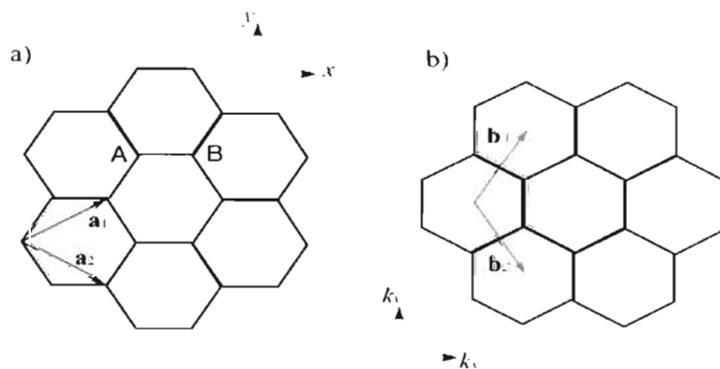


Figura B.1: a) Celda unitaria del grafeno y b) Red recíproca de la celda unitaria del grafeno

Una vez obtenida la red recíproca se construye la celda de Wigner-Seitz. Esta se construye dibujando líneas que conecten un punto reticular con cada uno de sus puntos más cercanos en la red. A continuación cada línea es biseccionada por líneas perpendiculares. La celda de Wigner-Seitz será el área encerrada por las líneas. En este caso la celda de Wigner-Seitz fue hecha en la red recíproca del grafeno por lo que corresponde a su zona de Brillouin (fig B.2).

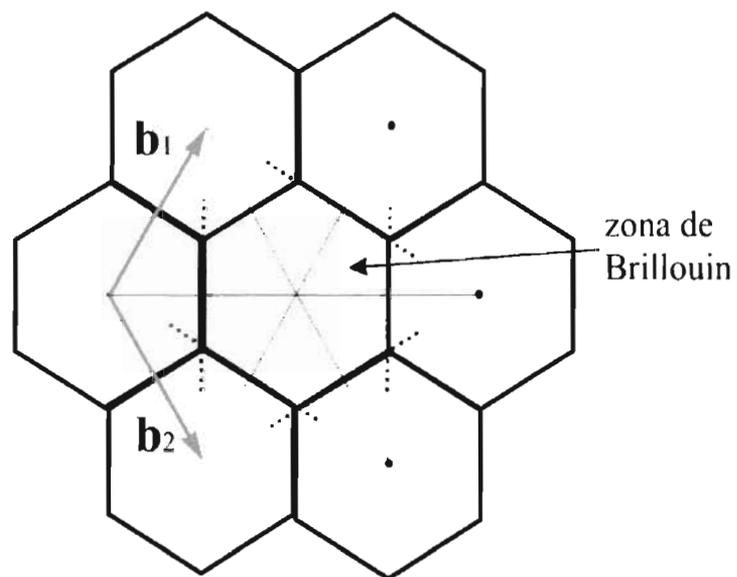


Figura B.2: La zona de Brillouin del grafeno

## Apéndice C

### Energía de dispersión del grafito

El gráfico que representa la energía de dispersión del grafito fue obtenido a partir de la ecuación 1.14, introduciéndola en Mathematica. El archivo lo podrá encontrar en el CD con el nombre *energy\_dispersion\_graphite.nb*.

El gráfico de contorno también es obtenido dentro de este archivo.

Los gráficos de las energías de dispersión para los nanotubos armchair(5,5), zig-zag (9,0) y zig-zag (10,0) son obtenidos en los archivos *energy\_dispersion\_armchair(5,5)*, *energy\_dispersion\_zigzag(9,0)* y *energy\_dispersion\_zigzag(10,0)* respectivamente.

## Apéndice D

### Aproximación de enlace fuerte

Un método relativamente sencillo que se utiliza para describir las bandas de energía completas es la aproximación de amarre fuerte (TBM: Tight Binding Method), en la que se considera sólo los electrones deslocalizados  $\pi$ , ya que son estos los que participan en el transporte. Los siguientes puntos son los datos a especificar cuando se desea realizar un cálculo TB[1]:

1. Se debe especificar la celda unitaria y los vectores unitarios  $a_i$ , las coordenadas de los átomos en la celda unitaria y seleccionar  $n$  orbitales atómicos, los cuales son considerados en los cálculos.
2. Especificar la zona de Brillouin y los vectores de la red recíproca  $b_i$ , así como seleccionar las direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin y el vector  $k$  apuntando a los ejes de alta simetría.
3. Para estos puntos  $k$  seleccionados, calcular las matrices de transferencia y de trans-lape  $H_{ij}$  y  $S_{ij}$ .
4. También para estos puntos  $k$  seleccionados, resolver la ecuación  $\det[H - E'S] = 0$ , cuya solución da todos los eigenvalores de  $E_i(k)$  ( $i = 1, \dots, n$ ) para un  $k$  dado.

En la aproximación de enlace fuerte se supone que la energía para un electrón en el cristal está dado por[2]:

$$H = H_0 + \Delta U(r) \quad (D.1)$$

donde  $\Delta U(r)$  es un potencial atómico que actúa como una perturbación debido a la interacción entre los átomos vecinos y  $H_0$  es el Hamiltoniano para un átomo aislado, es decir, el Hamiltoniano sin perturbar que cumple con:

$$H_0 \psi_j = E_j \psi_j \quad (D.2)$$

Cuya solución, considerando que se trata con un sólido cristalino se puede expresar en la forma de Bloch[2, 3, 4, 5]:

$$\Psi_k(r) = \sum_{j,R} e^{ik \cdot R} \psi_j(r - R) \quad (D.3)$$

Comprobando que esta forma satisface el teorema de Bloch:

$$\Psi_k(r+a) = \sum_{j,R} e^{ik \cdot (R+a)} \psi_j(r-R+a) \quad (D.4)$$

$$\Psi_k(r+a) = \sum_{j,R} e^{ik \cdot R} e^{ik \cdot a} \psi_j(r-(R-a)) \quad (D.5)$$

$$\Psi_k(r+a) = \sum_{j,R} e^{ik \cdot a} \Psi_k(r) \quad (D.6)$$

Ahora las soluciones para el Hamiltoniano perturbado (ec. D.1), deben tener una forma más general que también satisfaga el teorema de Bloch.

$$\Phi_j(k, r) = \sum_R e^{ik \cdot R} \varphi(r-R) \quad (D.7)$$

donde  $\varphi(r)$  no son funciones atómicas pero pueden ser construidas a partir de ellas:

$$\varphi(r) = \sum_{j=1}^N C_j \psi_j(r) \quad (D.8)$$

y sustituyendo esta última ecuación en D.7:

$$\Phi_j(k, r) = \sum_R e^{ik \cdot R} C_j \psi_j(r-R), \quad (j = 1, \dots, N) \quad (D.9)$$

donde los coeficientes  $C_j$  deben ser determinados, pues son los que definen la amplitud y dirección de nuevos los orbitales generados, y  $N$  es el número de orbitales o de funciones atómicas. La ecuación de Schrödinger ahora puede escribirse de la forma:

$$H\Phi_k = E(k)\Phi_k \quad (D.10)$$

la cual involucra los coeficientes desconocidos  $C_j$ . Para resolver esta ecuación de valores propios debe derivarse un grupo de  $N$  ecuaciones acopladas utilizando las condiciones de ortonormalidad de las funciones  $\psi_j(r)$ . De esta forma se tiene que la ecuación de Schrödinger multiplicada por  $\psi_{j'}^*(r)$  e integrando sobre todo el espacio queda:

$$\begin{aligned} \int \psi_{j'}^*(r) H\Phi_k dr - \int \psi_{j'}^*(r) E(k)\Phi_k dr &= 0 \\ \int \psi_{j'}^*(r) (H_0 + \Delta U(r)) \sum_R e^{ik \cdot R} C_j \psi_j(r-R) dr - \\ \int \psi_{j'}^*(r) E(k) \sum_R e^{ik \cdot R} C_j \psi_j(r-R) dr &= 0 \end{aligned}$$

utilizando las propiedades de ortogonalidad:

$$\int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{jj'} \quad (D.11)$$

Sin embargo debe considerarse que las funciones atómicas centradas en diferentes sitios no son ortogonales, es decir:

$$\int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r) dr \neq \delta_{jj'} \quad \text{para } R \neq 0 \quad (\text{D.12})$$

Separando para  $R = 0$  y  $R \neq 0$ :

$$\begin{aligned} & \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) H_0 \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr + \\ & \int \psi_{j'}^*(r) H_0 \psi_j(r) C_j dr + \\ & \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr + \\ & \int \psi_{j'}^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r) C_j dr - \\ & E(k) \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr - \\ & E(k) \int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r) C_j dr = 0 \end{aligned}$$

Considerando las ecuaciones de ortogonalidad y además la ecuación D.2, el primer término se convierte en:

$$\begin{aligned} & \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) H_0 \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr = \\ & E_{j'} \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

el segundo término:

$$\int \psi_{j'}^*(r) H_0 \psi_j(r) C_j dr = E_j C_j \delta_{jj'}$$

y el sexto término

$$E(k) \int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r) C_j dr = E(k) C_j \delta_{jj'}$$

finalmente la ecuación D.13 queda:

$$\begin{aligned} & E_{j'} \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr + \\ & E_j C_j \delta_{jj'} + E(k) C_j \delta_{jj'} + E(k) C_j \delta_{jj'} + \\ & \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr + \\ & \int \psi_{j'}^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r) C_j dr + \\ & E(k) \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr = 0 \end{aligned}$$

factorizando algunos términos:

$$\begin{aligned} & ((E_j - E(k)) \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr + \\ & \delta_{jj'} C_j (E_j - E(k)) + \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_{j'}^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr + \\ & \int \psi_{j'}^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r) C_j dr = 0 \end{aligned}$$

reacomodando:

$$\begin{aligned}
 (E(k) - E_j)C_j &= -(E(k) - E_j)C_j \sum_{R \neq 0}^N \int \psi_j^*(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr + \\
 &\sum_{R \neq 0}^N \int \psi_j^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r - R) e^{ik \cdot R} C_j dr + \\
 &\int \psi_j^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r) e^{ik \cdot R} C_j dr
 \end{aligned} \tag{D.14}$$

Etiquetando las integrales de la ecuación anterior:

$$\alpha(R) = \int \psi_j^*(r) \psi_j(r - R) dr \tag{D.15}$$

$$\beta_j = \int \psi_j^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r) dr \tag{D.16}$$

$$\gamma(r) = \int \psi_j^*(r) \Delta U(r) \psi_j(r - R) dr \tag{D.17}$$

que son las integrales de traslape ( $\alpha(R)$ ) y de transferencia ( $\gamma(r)$ ). Así que:

$$(E(k) - E_j)C_j = C_j \left( -(E(k) - E_j) \sum_R e^{ik \cdot R} \alpha(R) - R \gamma(R) e^{ik \cdot R} - \beta_j \right) \tag{D.18}$$

Calculando las bandas de energía  $\pi$  para el grafito en 2D. Se encuentra que en la celda unitaria del grafito existen dos átomos en posiciones que nos son equivalentes.

# Bibliografía

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. "Physical Properties of carbon nanotubes", Imperial College Press (1998).
- [2] A. Lastras "Curso física de semiconductores", IICO, (2005).
- [3] Greiner. "Quantum Mechanics, an introduction", Springer, fourth edition (2000).
- [4] C. Kittel. "Introduction to solid state physics", Wiley, seventh edition (1996).
- [5] J.P. McKelvey. "Solid state physics for engineering and materials science", Krieger Publishing Company, original edition (1993).

## Apéndice E

### Aplicación de nanotubos en FETs

El número de transistores que se fabrican sobre un circuito integrado de silicio es duplicado cada 18 o 24 meses[1]. Esto lleva a una reducción del tamaño de los transistores a tal punto que actualmente es posible colocar 100 millones de transistores con tamaños de  $180nm$  en unos cuantos centímetros de silicio. Sin embargo, tal hecho apunta hacia un alto empaquetamiento o a una alta densidad de transistores en un espacio mínimo y, debido a la configuración de bandas del silicio, en la que hay muchos estados de energías permitidas, los electrones pueden saltar con facilidad de un dispositivo a otro afectando el desempeño del circuito.

La ventaja de utilizar moléculas individuales tales como los nanotubos de carbono es que estos son aproximadamente 30 mil veces más pequeños (diametralmente) que un transistor de  $180nm$ , además de que a tamaños tan reducidos los estados de energía están cuantizados.

Se hablará particularmente de la aplicación de nanotubos en transistores de efecto de campo (FETs: Field Effect Transistors) y de como ha sido aprovechado el comportamiento balístico, entre otras propiedades, para la fabricación de estos dispositivos FETs. Se enfoca el interés en esta aplicación debido a que ha sido probado que, tecnológicamente hablando, son los dispositivos más útiles[2]. De forma muy general, la corriente en un FET se debe principalmente al flujo de carga en la capa de inversión que es la región adyacente a la interface óxido-semiconductor (fig. E.1).

En la configuración de la figura E.1a puede verse que no existe capa de inversión ya que el voltaje entre las terminales compuerta(G)-fuente(S), está por debajo del voltaje umbral  $V_{th}$  (al cual el transistor comienza a operar) y además la unión drenaje(D)-fuente(S) se encuentran polarizadas inversamente y por lo tanto la corriente de drenaje es cero[3].

Aplicando un voltaje compuerta-fuente ( $V_{GS}$ ) por arriba del voltaje umbral, es inducida una capa de inversión justo bajo la capa de óxido, y un voltaje pequeño aplicado al drenaje ( $V_{DS}$ ) será suficiente para que haya un movimiento de electrones fluyendo desde la fuente hacia el drenaje (fig E.1b). Cuando se utilizan pequeños voltajes de  $V_{DS}$  la región inducida bajo el óxido, es decir la capa de inversión se comportará como una resistencia, que puede ser descrita como:

$$I_D = g_d V_{DS} \tag{E.1}$$

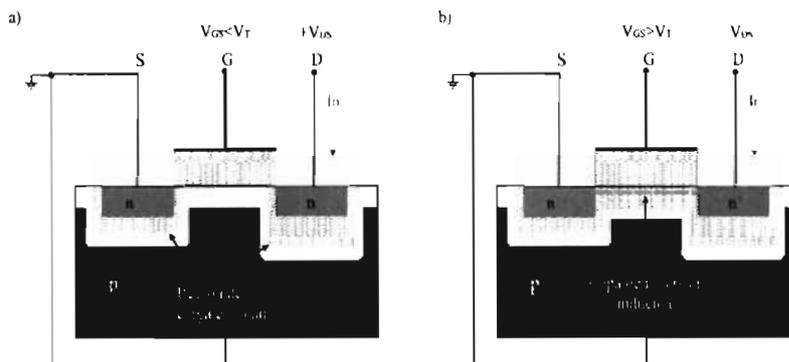


Figura E.1: Mosfet canal n en modo de aumento.

donde  $g_d$  se define como la conductancia del canal para valores de  $V_{DS}$  muy pequeños, y está definido de acuerdo a los parámetros estructurales del MOSFET (Metal-Oxide Field Effect Transistor) como:

$$g_d = \frac{W}{L} \cdot \mu_n |Q_n| \quad (E.2)$$

donde  $\mu_n$  es la movilidad de los electrones y  $|Q_n|$  es la magnitud de la carga por unidad de área de la capa de inversión[3].

De esta ecuación se observa que la conductancia es una función de la longitud  $L$  de la capa de inversión o canal. Por otra parte, para un semiconductor, de la ecuación de movimiento de un partícula cargada positivamente ( $F = eE = m_p^*a$ ) se esperaría que la velocidad aumente linealmente con el tiempo ante un campo eléctrico constante. Sin embargo, esto no ocurre así debido a que las partículas cargadas en un semiconductor se encuentran sometidas a efectos de dispersión debido a impurezas o a vibraciones térmicas en la red, originando que su velocidad se limite a una velocidad de arrastre<sup>1</sup> promedio. La velocidad de arrastre es una función del tiempo promedio entre colisiones o bien, de la distancia promedio entre eventos dispersivos  $l$ . El orden de la distancia ente colisiones, es del mismo orden de las distancias interatómicas. Para el caso del MOSFET la longitud del canal es mucho más grande que la distancia entre colisiones  $l$ , por lo que existirá una velocidad de arrastre promedio. Si la longitud del canal  $L$  se reduce tal que  $L < l$ , los portadores viajarán sin sufrir efectos dispersivos, lo que se conoce como *transporte balístico*. Una reducción de las dimensiones del MOSFET, implica reducir el grueso y ancho del aislante entre la compuerta y el semiconductor, lo que reduciría la distancia semiconductor-compuerta y drenaje-fuente, lo que produciría efectos de tunelamiento de electrones, además sería necesario reducir los anchos de los alambres que conectan el dispositivo con el resto de algún circuito, con lo que habría un aumento de resistencia e implicaría tener dispositivos más lentos y una rápida desintegración de los alambres metálicos debido a la alta densidad de corriente.

Aprovechando las propiedades de los nanotubos de ser metálicos o semiconductores de-

<sup>1</sup>La velocidad de arrastre es la velocidad que adoptan los portadores al aplicar un campo eléctrico externo y que produce una densidad de corriente de arrastre.

pendiendo de su diámetro y sin necesidad de dopaje alguno y además la propiedad de que el transporte de electrones se da solamente en una dimensión, Tans et al.[4] fabricaron por primera vez un transistor de efecto de campo operando a temperatura ambiente (lo cual es esencial para aplicaciones prácticas) basado en un NTUC. Los elementos de este FET son: un sustrato de silicio altamente dopado con impurezas, que funciona como la compuerta (G) y sobre el que se deposita una capa de dióxido de silicio que sirve como aislante entre la compuerta y el canal. La función del canal la realiza el nanotubo, el cual es conectado a dos electrodos metálicos, en este caso platino, los cuales funcionan como el drenaje (D) y la fuente (S)(figura E.2).

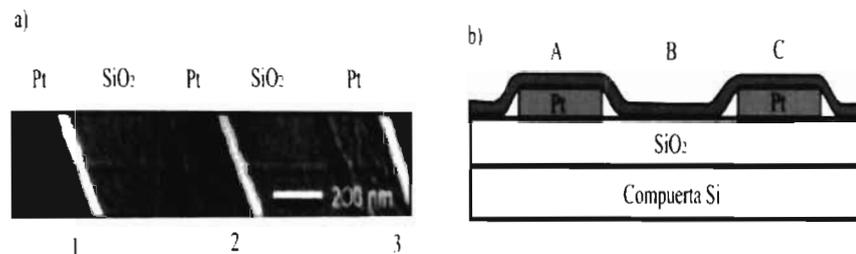


Figura E.2: FET basado en un nanotubo de carbono de una capa. a) Imagen obtenida por AFM de un NTUC individual sobre tres electrodos de Pt. b) Vista esquemática de un FET basado en un NTUC individual[4].

La acción del transistor ocurre en la unión de los dos electrodos con el nanotubo, donde se crea una barrera de potencial, debido a que los dos materiales son distintos, impidiendo de esta forma el paso de electrones de un extremo al otro del nanotubo. Al aumentar el voltaje, la barrera de potencial disminuye dando lugar a un flujo de corriente como cuando ocurre en una unión *pn*. La barrera de potencial es una barrera Schottky que se forma a partir de unir un metal y un semiconductor (nanotubo) y tenderá a ser más angosta debido a la unidimensionalidad del nanotubo y al aplicar un voltaje de compuerta esta barrera se hará más delgada permitiendo el flujo de electrones debido al efecto túnel.

En la actualidad existen cientos y cientos de trabajos enfocados a la aplicación de nanotubos en transistores, uno de ellos es el realizado por Lin et al.[5] en el que reportan un alto desempeño en un FET basado en estas nanoestructuras. Específicamente, observan una transconductancia<sup>2</sup> de  $12,5\mu S$ , además de utilizar un diseño novedoso para mejorar las características de salida del transistor.

<sup>2</sup>La transconductancia está definida como el cambio en la corriente de drenaje con respecto al cambio en el voltaje de compuerta  $g_m = \frac{\delta I_D}{\delta V_{GS}}$  y por lo general es conocida como la ganancia del transistor. La transconductancia incrementa cuando tanto la longitud del canal como el grueso del óxido decrecientan.

# Bibliografía

- [1] G. E. Moore. "Cramming more components onto integrated circuits". *Electronics* 38, Number 8 (1965).
- [2] P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martell and S.J. Wind. "Carbon nanotube electronics", *Proceedings of the IEEE* 91, 1772-1783 (2003).
- [3] D.A. Neamen. "Semiconductor physics and devices, basic principles", McGraw-Hill, second edition (1997).
- [4] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren and C. Dekker. "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature* 393, 49-52 (1998).
- [5] Y.-M. Lin, J. Appenzeller, Z. Chen, Z.-G. Chen, H.-M. Cheng and P. Avouris. "High-performance dual-gate carbon nanotube FETs with 40-nm gate length", *IEEE Electron Device Letters* 26, 823-825 (2005).

GUÍA PARA EL USO DEL SPM *MULTIMODE*<sup>TM</sup>

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN COMUNICACIÓN ÓPTICA

Mariela Bravo Sánchez

Diciembre de 2006

# Índice general

0.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO . . . . .	3
0.2. ALINEACIÓN Y AJUSTE DEL SISTEMA ÓPTICO . . . . .	4
0.3. AJUSTE DE PARÁMETROS EN <i>NANOSCOPE™</i> . . . . .	6
0.4. ESPECTROSCOPIA DE FUERZAS . . . . .	9
0.5. PARÁMETROS PRINCIPALES . . . . .	12

# GUIA DEL AFM

## 0.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

DIGITAL INSTRUMENTS: *MULTIMODE<sup>TM</sup> SPM* VERSIÓN 5.12r4

MODOS DE OPERACIÓN: Contacto por AFM (Atomic Force Microscopy) Y STM (Scanning Mode Microscopy)

TAMAÑO MÁXIMO DE LA MUESTRA: 1.5 cm. de diámetro y menor que 8 mm. de grosor.

BARRIDO LATERAL MÁXIMO: 200 $\mu$ m (en X y en Y).

BARRIDO VERTICAL MÁXIMO: 10  $\mu$ m (en Z).

LA RESOLUCIÓN DEPENDE DEL TIPO DE ESCANER UTILIZADO:

- Escaner A y E para escala atómica: barridos laterales de 0,4 $\mu$ m y 10 $\mu$ m respectivamente y verticales de 0,4 $\mu$ m y 2,5 $\mu$ m.
- Escaner J para barridos laterales de 125 $\mu$ m y verticales de hasta 5 $\mu$ m.

PUNTAS PARA CONTACTO POR AFM<sup>1</sup>:  $Si_3N_4$  y  $Si$ .

PUNTAS PARA STM: Tungsteno o Platino-Iridio.

El equipo completo de AFM consta de las siguientes partes (figura 1):

- A. Monitores de control.
- B. Controlador del *Nanoscope<sup>TM</sup>*.
- C. Monitor Sony de observación.
- D. Luz.
- E. SPM (Scanning Probe Microscope) MultiMode.
- F. Mesa de Amortiguamiento.

El encendido del sistema debe hacerse en el siguiente orden:

1. Encienda el interruptor y los reguladores (en ese orden)(fig. 1b).
2. Encienda las partes A1, A, B, C y D en este orden.

Al apagar el equipo hágalo en el orden inverso. Para el apagado de las partes A1 y A utilice el botón de inicio. Nunca trate de alterar el orden de encendido o apagado del equipo ya que podría dañarlo.

Cuando utilice AFM asegúrese que el selector de modo se encuentre en la opción adecuada, lo mismo para STM (ver figura 2).

---

<sup>1</sup>Es importante que la punta que vaya a utilizar para topografía este limpia, de lo contrario, las impurezas sobre ésta, podrían dar lugar a artefactos o efectos de convolución en la imagen

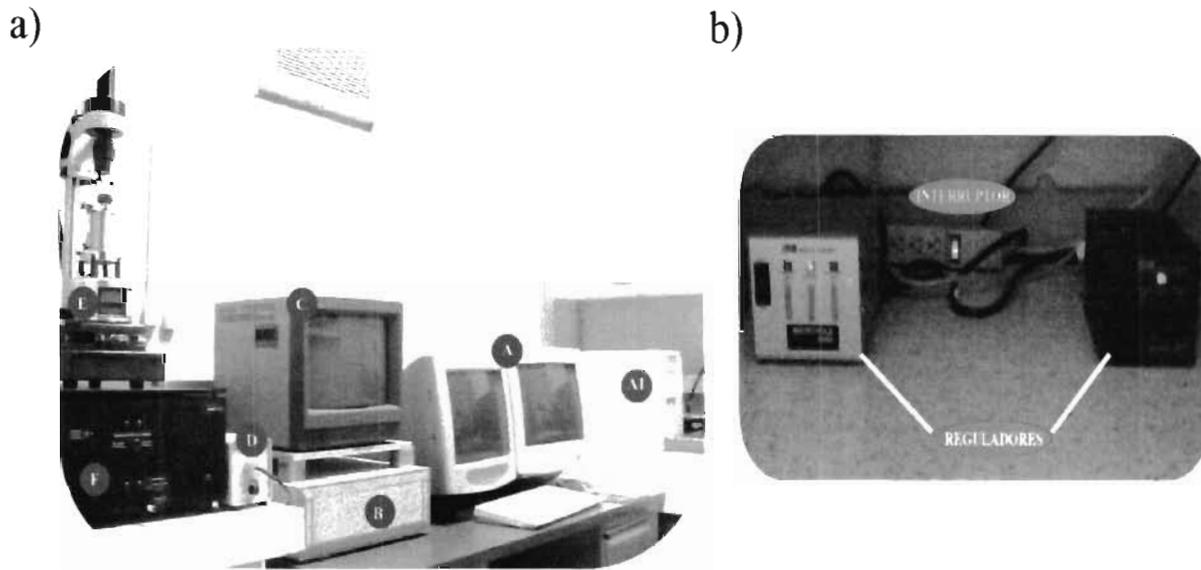


Figura 1: a) Equipo del AFM. b) Suministro de energía.

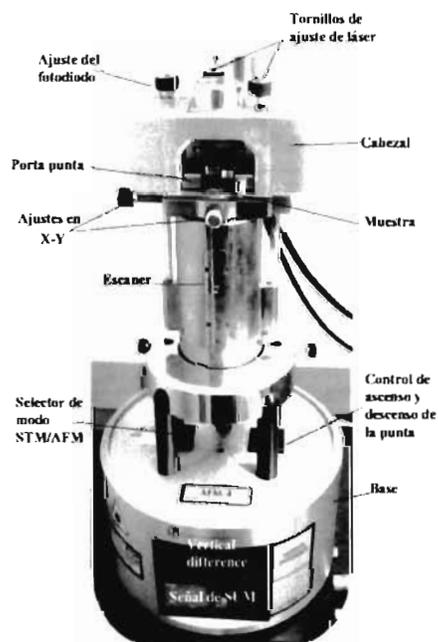


Figura 2: SPM (Scanning Probe Microscope) MultiMode.

## 0.2. ALINEACIÓN Y AJUSTE DEL SISTEMA ÓPTICO

Para realizar la alineación las partes involucradas son: el haz, un espejo ajustable, el cantilever y el fotodetector (figura 3b).

El proceso de alineación del haz se lleva a cabo de la siguiente manera (vea la figura 3 y 4):

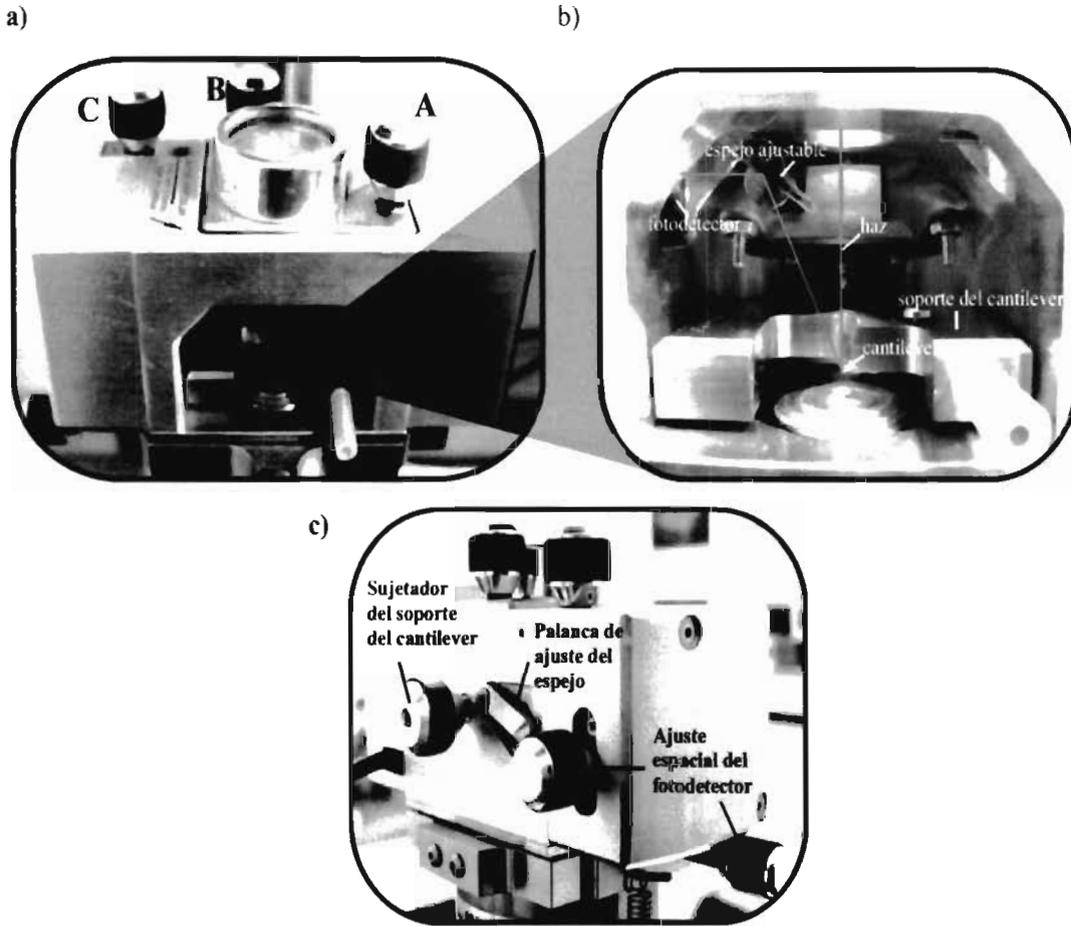


Figura 3: Sistema de alineación.

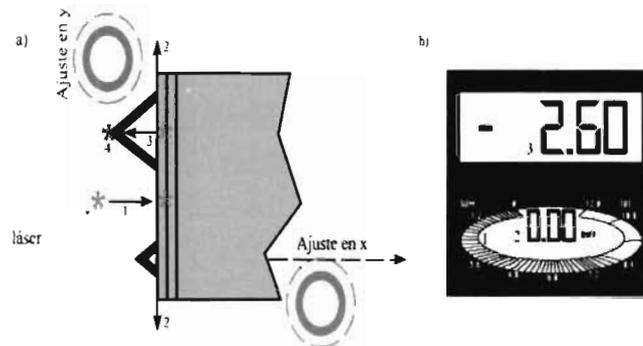


Figura 4: a) Ajuste del láser en el monitor Sony. b) Señal de SUM y VERTICAL DIFFERENCE.

1. Coloque el soporte del cantilever en el cabezal y sujételo con el tornillo que se encuentra en la parte posterior del cabezal (fig 3c). Las reflexiones del haz, y por lo tanto el valor de SUM y VERTICAL DIFFERENCE, se obtendrán de la parte superior del cantilever (fig. 4a).
2. Observe en el monitor Sony la posición del haz y llévelo hasta el extremo libre del

cantilever (en esta parte ya es posible que se obtenga valor de SUM) siguiendo los pasos 1-4 mostrados en la figura 4a.

3. Una vez colocado en el extremo (fig. 4a, paso 1) ajuste los tornillos A y B que mueven el haz en las direcciones X y Y respectivamente, hasta obtener el máximo valor de SUM (fig. 4b).
4. Mueva ligeramente el espejo ajustable con la palanquita que se encuentra en la parte posterior del cabezal (fig. 3b) y déjelo en el punto donde el valor de SUM sea más grande<sup>2</sup> (negativamente).
5. Vuelva a ajustar los tornillos A y B para obtener el máximo valor de SUM.
6. Para ajustar VERTICAL DIFFERENCE mueva el tornillo C. Para puntas de  $Si_3N_4$  este valor debe estar entre -0.5 y -1.0 y para puntas de  $Si_3N_4$  debe estar entre -2.0 y -3.0.
7. Ajuste nuevamente los tornillos A y B y la palanca del espejo ajustable pues es posible que obtenga un valor de SUM aún más alto.

Si su muestra está muy pulida o es muy reflectiva es conveniente que primero realice la alineación del haz y luego coloque su muestra. La muestra debe colocarse sobre el portamuestra y luego situarlo sobre el escaner.

El acercamiento de la muestra hacia la punta debe hacerlo con suma precaución, de no hacerlo podría dañar irreparablemente la punta. Utilice la palanca Up para bajar y Down para subir la muestra (la palanca esta invertida en este modo de AFM).

### 0.3. AJUSTE DE PARÁMETROS EN NANOSCOPE<sup>TM</sup>

Una vez llevado a cabo el proceso manual de la colocación de la muestra, alineamiento del haz, ajuste de SUM y de vertical difference, se procede a ajustar los parámetros en el software Nanoscope 5.12r4.

El programa está dividido en: la parte de **Real-Time**, en donde se lleva a cabo el proceso de obtención de imágenes y de curvas de fuerza en tiempo real, y la sección de **Off-Line**, en la que se realizan los ajustes sobre la apariencia de la imagen y donde además se realizan los análisis de ésta. La parte de Real time se divide a su vez en dos paneles: el de control y el de visualización de la imagen y de las curvas de fuerza. En la figura 5 se muestra tal como se ve en el programa Nanoscope el panel de control en **Real Time**

El primer parámetro a fijar es **Data type** donde se presentan dos opciones: **Height** y **Deflection**. Se debe elegir la opción **Height** si se quiere una imagen topográfica de la muestra e indica que el sistema controlará la altura necesaria a la que tiene que estar el piezo para mantener la deflexión del cantilever constante. Con la opción **Deflection** el cantilever se deflecta de acuerdo a las características superficiales de la muestra. **Height** requiere que la ganancia de **Feedback** sea alta, y la opción **Deflection** requiere una ganancia baja. Los parámetros de ganancia se modificarán más tarde.

En el panel **Scan control** ajuste **Scan size** entre 1 y  $3\mu m$ , **X** y **Y offset** a cero, **Scan angle** a cero, **Setpoint** a cero, **Integral gain** a 0, **Proportional gain** a 0 y **Scan**

<sup>2</sup>Este valor debe estar entre -5.0 y -9.0 Volts para puntas de  $Si_3N_4$

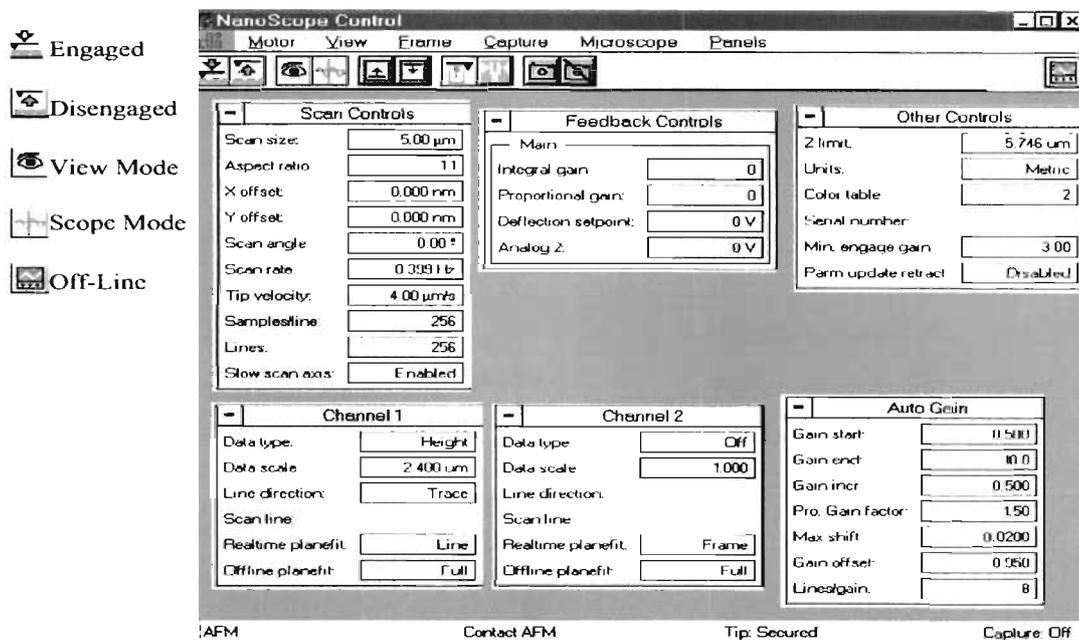


Figura 5: Panel de control para visualización de la imagen.

rate a 1 Hz.

Una vez dados los parámetros, acerque manualmente el piezo utilizando el interruptor UP/DOWN<sup>3</sup> a una distancia prudente de la punta, de forma que no haya contacto punta-muestra. A continuación proceda a acercar el piezo a la punta, para esto seleccione en el menú **Motor** la opción **Engaged** o bien pulse el ícono de **Engaged**. El motor aproximará el piezo a la punta a una distancia que el sistema considera adecuada para iniciar barrido sobre la muestra y se detendrá automáticamente. Cuando el motor termine de hacer la aproximación verá aparecer la imagen de la superficie en el monitor de la derecha.

Si la imagen que ve es de un color uniforme ajuste los parámetros **Integral gain** y **Proportional gain** desde **Scope Mode**. En **View/Scope Mode** observará tanto las alturas en  $z$  de su muestra, así como los desplazamientos de la punta sobre ésta. **Trace** indica el avance de la punta sobre una línea y **Retrace** indica el regreso de la punta sobre una línea muy cercana a **Trace**, por lo que ambas líneas deben ser muy parecidas pero no iguales. Con las flechas incremente **Integral** y **Proportional gain** dando un solo click hacia la derecha. No trate de mejorar la imagen desde la imagen misma, siempre utilice **Scope Mode** para mejorarla. En **Data Scale** puede cambiar la distancia en  $Z$  a la que está observando la superficie de la muestra, por lo que una razón por la que no vea imagen es que se encuentra demasiado alejado y deberá reducir este valor<sup>4</sup> Si no ve

<sup>3</sup>En el AFM Multimode la muestra está colocada en el piezo, así que al usar el interruptor UP/DOWN lo que estará haciendo es mover la muestra respecto a la punta. En este caso el interruptor lo han colocado con las etiquetas invertidas de forma que cuando pulse DOWN la muestra subirá y cuando pulse UP la muestra bajará. O bien, piense al utilizar este interruptor, que lo que está haciendo es mover la punta hacia arriba y hacia abajo para que no tenga confusión. Es muy importante que controle muy bien estos movimientos, para no correr el riesgo de romper la punta por un movimiento equivocado del piezo.

<sup>4</sup>Por otra parte si la imagen que ve es demasiado brillante o blanca, aumente **Data Scale**.

<i>Scan size</i>	<i>Scan rate</i>
1 – 3 $\mu$ m	2Hz
5 – 10 $\mu$ m	1Hz
mayores	1,0 – 0,5Hz

Cuadro 1: Al disminuir el valor de **Scan rate**, el valor de **Scan size** debe aumentarse.

imagen aún, **Disengage** el motor pulsando el icono y vuelva a colocar los parámetros que inicialmente tenía en cero a este valor e incremente **Setpoint** +1V. **Engage** nuevamente, vaya a **Scope Mode** y vuelva a incrementar **Integral** y **Proportional gain** de la forma descrita anteriormente. Asegúrese que la barra que se encuentra en el lado derecho de la imagen tenga la línea horizontal en el centro, indicando alrededor de 0V aproximadamente. Si la línea horizontal blanca esta en “limit” **Disengage** el motor inmediatamente y ajuste nuevamente los parámetros, principalmente **Setpoint**. Una vez que haya logrado ver imagen de su muestra, puede cambiar el número de líneas de 256 a 512.

Hasta ahora, se han dado algunos valores iniciales, pero el valor de cada uno de los parámetros varía de acuerdo a la muestra que se esté estudiando. De forma que cuando requiera observar imagen de la superficie de una muestra, deberá encontrar los valores adecuados para ésta, siempre cuidando de variar los parámetros de forma lenta y razonada, ya que cualquier cambio brusco podría ocasionar que se dañe o rompa la punta o bien se dañe el piezo.

El área de barrido está relacionada con la razón de escaneo, así que al modificar ya sea **Scan Size** o **Scan Rate**, deberá hacerlo de acuerdo con el siguiente cuadro:

Para optimizar la ganancia incremente los valores de **Integral gain** hasta que el piezo comience a oscilar. Cuando el piezo comienza a oscilar se produce un ruido en el barrido que puede verse en **Scope mode**. Para eliminar las oscilaciones reduzca este valor dando dos o tres “cliks” hacia los valores de la izquierda. Este mismo proceso se repite para **Proportional gain** o bien aumente su valor de un 30 a un 100% del valor de **Integral gain**. En **View/Scope mode** puede comprobar si los parámetros de ganancia están ajustados de manera óptima. Las líneas Trace y Retrace deben lucir muy similares pero no completamente idénticas. La barra de la derecha del gráfico, le ayudará a conocer el estado del piezo y de la punta al modificar el **Setpoint** como se ilustra en la siguiente figura:

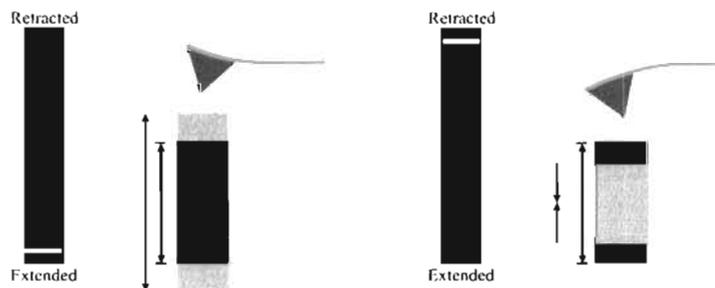


Figura 6: a) Cuando la línea blanca está en “extended” y b) Cuando la línea blanca está en “retracted”.

El **Setpoint** debe ajustarse a un valor pequeño para que la fuerza entre la punta y la muestra sea mínima. Sin embargo, si es demasiado pequeño no habrá deflexión del cantilever y no se trazará la topografía adecuadamente.

Al interpretar la imagen obtenida debe tomar en cuenta el efecto convolución que surge de la diferencia de tamaños entre la punta y las partículas de la muestra.

## 0.4. ESPECTROSCOPIA DE FUERZAS

Una herramienta importante que ayuda a entender los diferentes tipos de fuerzas que actúan entre la punta y la muestra cuando éstas interactúan, son las curvas de fuerzas. Una curva de fuerza es determinada por la deflexión del cantilever en tanto el piezo efectúa un ciclo de extensión-retracción en el eje Z. De esta forma, a través de la ley de Hooke se obtiene una curva fuerza-distancia. Este equipo ofrece la posibilidad de medir curvas de fuerza, y la forma en que se obtienen es descrita a continuación.

Al tratar de obtener un curva de fuerza, es importante que previamente no haya hecho ningún barrido sobre su muestra y que la punta este completamente limpia<sup>5</sup>.

Para llegar a la opción en la que se realizan las curvas de fuerza, se procede igual que como si se fuera a obtener una imagen, con el procedimiento descrito en la parte 0.3. Una vez que haya llegado a la parte en la que se realiza el **Engage**, no permita que se observe la imagen y vaya inmediatamente a **View/Force Mode/Step**. En esta parte observará el panel de control (fig. 7) y observación (fig. 9) para las curvas de fuerza.

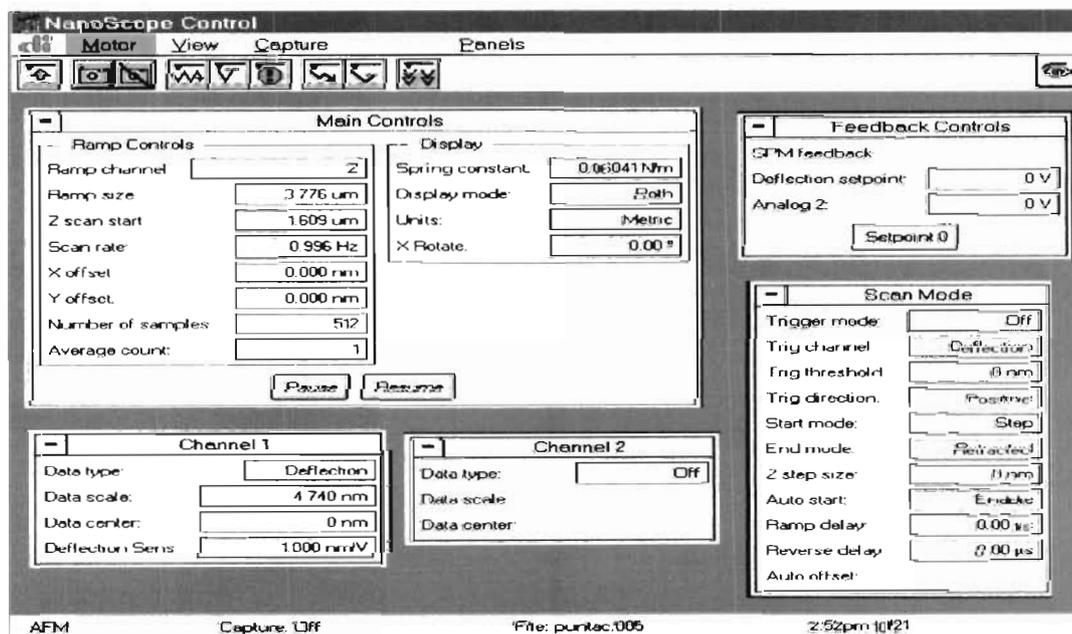


Figura 7: Panel de control para las curvas de fuerza.

Los parámetros principales a ajustar para obtener curvas de fuerza son:

<sup>5</sup>Consulte a su asesor sobre las formas en la que puede limpiar sus puntas. Una posibilidad es utilizar luz UV.

- **Ramp size:** Determina la distancia en  $Z$  que el piezo oscilará a partir del valor de **Scan start**.
- **Scan start:** Determina la distancia entre la punta y la muestra. Es necesario incrementar este valor para mover la muestra más cerca de la punta, si es que no hay deflexión del cantilever para un desplazamiento vertical de la muestra, o bien disminuirlo en el caso que se observe fuerte adhesión en la curva de fuerza.

Estos dos parámetros son descritos en la figura 8.

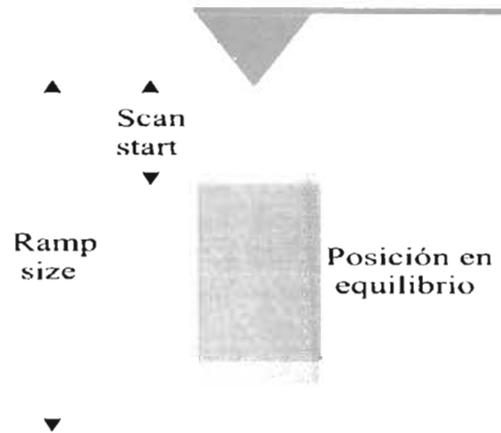


Figura 8: La máxima distancia que se desplazará el piezo respecto de la punta es colocando **Scan start** a  $+220V$  ( $2,875\mu m$ ) y **Ramp size** en  $440V$  ( $5,746\mu m$ ).

- **Scan rate:** Es la razón a la que el piezo efectuará un ciclo de extensión-retracción en la dirección  $Z$  y por lo tanto define la razón a la que se muestra una curva de fuerza en el panel de visualización.
- **Deflection Setpoint:** Define la deflexión de la señal y por lo tanto la fuerza punta-muestra mantenida por el lazo de retroalimentación. El rango de este valor es de  $\pm 10V$  máximo, dependiendo de la deflexión del cantilever. Idealmente debe observar curvas de fuerza a  $0V$ , sin embargo este valor debe ser reducido para comenzar a detectar las curvas.

Una curva de fuerza se mostrará hasta que active la oscilación del piezo. Esto se realiza en **Probe/Run Continuous** o **Probe/Run Single** para oscilaciones continuas o una sola oscilación respectivamente.

Cuando ya haya pulsado cualquiera de las dos opciones, **Run Single** o **Probe/Run Continuous** deberá ver una curva de fuerza similar en forma a la mostrada en la figura 9. Si ve que la curva blanca cae hasta el fondo y permanece ahí, quiere decir que la punta y la muestra están pegadas. Reduzca ligeramente **Scan Size**, reduzca **Start** o lleve **Setpoint** a pequeños valores negativos. Vuelva a activar **Run Single**.

La columna que se encuentra a un lado de la gráfica le ayudará a conocer el estado del piezo. La línea blanca que se encuentra en la parte inferior representa **Scan Start**

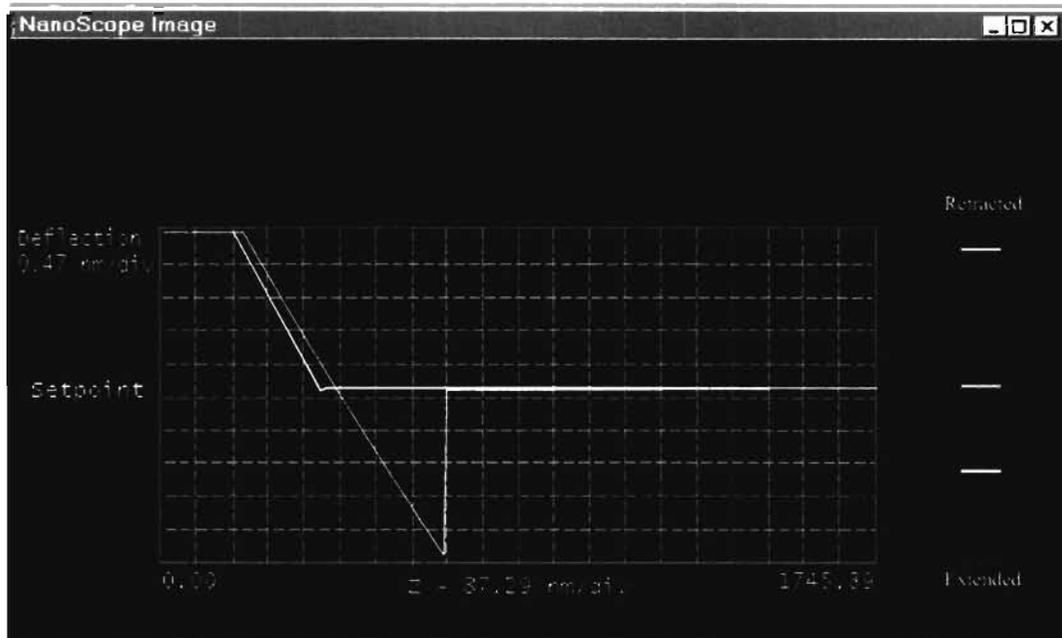


Figura 9: Panel de observación para las curvas de fuerza.

y la distancia entre las dos líneas blancas es **Scan Size** (o **Ramp Size**). La línea central **Z center** indica el voltaje promedio aplicado justo antes de entrar a **View/Force Mode/Step**.

La **sensitividad** es uno de los parámetros que deben ser calibrados antes de continuar con la obtención de curvas de fuerza para una muestra en específico, ya que esto dará datos más exactos de la deflexión del cantilever. La sensitividad es igual a la pendiente de la curva de fuerza, obtenida cuando la punta está en contacto con la superficie de la muestra. Los pasos a seguir para calcular la sensitividad son:

1. Obtenga una curva de fuerza, en la que pueda ver todo el rango de fuerzas, tanto atractiva como repulsivas.
2. Coloque el cursor en un extremo de la línea de que se encuentra en régimen de contacto de la curva.
3. De un "click" con el botón izquierdo del ratón para fijar el segmento de línea
4. Arrastre el cursor a la posición **Rubber band line** paralela a la parte de contacto de la curva de fuerza.
5. Un segundo "click" causa que el sistema calcule la pendiente del segmento de línea. Coloque este valor en el panel de control en la parte **Sensitivity**
6. Otro "click" removerá el segmento de línea de la pantalla.

La sensibilidad debe ser calculada cada vez que el láser se ajuste sobre el cantilever. Una vez calibrado este parámetro puede continuar con la obtención de curvas de fuerza.

Es necesario que una vez que se haya terminado de trabajar con curvas de fuerza utilice el icono de **Disengaged** para separar la muestra de la punta desde el panel de curvas de fuerza (figura 7) y no regresar al modo de imagen, ya que los parámetros con los que se obtienen las curvas no son los ideales para la imagen.

Para salvar una imagen o una curva de fuerza vaya a **Capture/Capture File Name** y escriba el nombre que desee. El nombre ha sido registrado y para cargarlo a la imagen pulse el icono de la cámara. En la parte inferior del panel de control verá **Capture: On**. Si aparece **Capture: Next**, vuelva a presionar el icono de la cámara y grabará la imagen que este barriendo. La imagen se graba hasta que termine de realizar un barrido. Cuando se grabe la imagen verá **Capture: Done**. Puede grabar las curvas de fuerza dadas en **Run Contiuous**, pulsando **Capture: Continous**. Se grabará una serie de curvas de fuerza con el nombre registrado y diferentes extensiones para cada curva. Para detener **Capture** en este modo, vaya a **Probe/Stop**.

Presione el icono que se encuentra en el extremo derecho de la pantalla de controles (**Offline**). Aquí podrá hacer las modificaciones de apariencia que considere necesarias sobre su imagen, y podrá realizar diferentes tipos de análisis de ésta. Puede trabajar alternativamente en **Offline** y **Real Time**.

## 0.5. PARÁMETROS PRINCIPALES

A continuación se describen algunos de los parámetros más importantes en el panel de control (para la imagen de topografía):

- **Scan size:** Ajusta el tamaño del área (XY) que se va a barrer.
- **Aspect Ratio:** Determina si en tamaño de barrido será cuadrado (1:1) o rectangular (2:1, 4:1, 8:1, 16:1 o 32:1).
- **X Offset, Y Offset:** Translada el área que se va a barrer a las direcciones X y Y sin cambiar el área de barrido. Esto también puede hacerse con los comandos **Zoom:** y **Offset**
- **Scan angle:** Controla el ángulo respecto al eje X de la dirección en la que el barrido del piezo es más rápido.
- **Samples/line:** Indica el número de puntos o píxeles en las direcciones X y Y (128, 256 o 512).
- **Slow scan axis:** Habilita y deshabilita el movimiento del piezo en la dirección de barrido más lento (dirección Y a 0° de Scan Angle).
- **Proportional Gain:** Controla la cantidad de la señal error proporcional usada en el lazo de retroalimentación. Esta ganancia se ajusta de un 35 a un 100 % más alta que la ganancia integral (**Integral Gain**).

- **Integral Gain** controla la cantidad de señal de error integrada usada en el cálculo de retroalimentación. Entre más alto sea este parámetro, la punta recorrerá mucho mejor la topografía de la muestra. Pero si es demasiado alta, se producirá ruido en el barrido debido a las oscilaciones (esto se puede ver en **Scope mode**).
- **Data type:** Selecciona la señal que se ve en el monitor. Para medidas de topografía se elige **Height**.
- **Line Direction:** Selecciona la dirección en la que el barrido se efectúa más rápido durante la adquisición de datos: **Trace** (de izquierda a derecha) y **Retrace** (de derecha a izquierda).
- **Data scale:** Controla la escala vertical de la altura total del display y la barra de color sin afectar la operación del microscopio en tiempo real, solamente afecta la expansión y contracción del color.
- **Z limit:** Permite que los 16 bits de los convertidores digital a analógico puedan ser aplicados a un rango vertical más pequeño. Esto quiere decir que la resolución vertical de la muestra incrementará por lo que se podrían observar superficies muy suaves ( $< 5nmRMS$ ) o bien mejorar la resolución atómica. Por ejemplo, el piezo que actualmente se usa en este microscopio, puede tener un movimiento vertical total de  $5,75\mu m$  con 440 V. Si reducimos **Z limit** a 55V, aplicando una regla de tres, se obtiene que el movimiento vertical total de la muestra pueden ser aplicados a un rango vertical más pequeño. Esto quiere decir que la resolución vertical de la muestra incrementará por lo que se podrían observar superficies muy suaves ( $< 5nmRMS$ ) o bien mejorar la resolución atómica. Por ejemplo, el piezo que actualmente se usa en este microscopio, puede tener un movimiento vertical total de  $5,75\mu m$  con 440 V. Si reducimos **Z limit** a 55V, aplicando una regla de tres, se obtiene que el movimiento vertical total de la muestra pueden ser aplicados a un rango vertical más pequeño. Esto quiere decir que la resolución vertical de la muestra incrementará por lo que se podrían observar superficies muy suaves ( $< 5nmRMS$ ) o bien mejorar la resolución atómica. Por ejemplo, el piezo que actualmente se usa en este microscopio, puede tener un movimiento vertical total de  $5,75\mu m$  con 440 V. Si reducimos **Z limit** a 55V, aplicando una regla de tres, se obtiene que el movimiento vertical total de la muestra es de  $0,75\mu m$  sobre los mismos 16 bits, lo cual resulta en un incremento de la resolución en Z. Tenga cuidado de no reducir este valor en Z si la muestra presenta puntos en la superficie en los que tenga alturas mayores que el valor en Z al que se desea reducir.
- **Z-center position:** La escala de voltaje Z center está localizada del lado derecho de la imagen. La barra va desde -220V hasta +220V (440V). Esta escala representa lo que el piezo puede recorrer en el eje vertical, de manera que indica cuanto se acerca o

aleja el piezo con respecto a la muestra. Se recomienda que este valor lo mantenga en 0V cuando tenga **Data Type** en **High**. Este valor de **Z-center** se controla usando **Step motor** en el menú **Motor**. Las imágenes que son obtenidas en **Off-line** y en **Real-time** están referidas respecto a **Z-center position** de 0V que es la mitad de todo el movimiento vertical efectuado, es decir, cuando el sistema muestra una imagen, esta tiene centrados los datos en un valor de 0V. Por ejemplo si una imagen es capturada en un valor promedio de 100V, un offset en Z de 100V tendrá que ser removido de la imagen para conservar los datos. Ese offset de 100V puede ser compensado en **Off-line** y en **Real-time** con los parámetros **Off-line plane fit** y **Real-time plane fit**, respectivamente.

Nota: Esta pequeña guía no sustituye la lectura del manual oficial del AFM, la cual es muy importante para el manejo apropiado del equipo.



11

