

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Programa de Posgrado  
en Física de Materiales**

---

**Fabricación de nano-dispositivos electrónicos sobre un  
nanotubo de carbono asistido por el SEM/FIB y su  
caracterización eléctrica**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**José Carlos Gómez Mancilla**

Ensenada, Baja California, México  
2015

Tesis defendida por

**José Carlos Gómez Mancilla**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. José Manuel Romo Herrera**  
Director de tesis

**Dr. Oscar Edel Contreras López**

**MC. Luis Antonio Ríos Osuna**



---

**Dr. Leonel Susano Cota Araiza**  
Coordinador del posgrado en Física de Materiales

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **José Carlos Gómez Mancilla** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

### **Fabricación de nano-dispositivos electrónicos sobre un nanotubo de carbono asistido por el SEM/FIB y su caracterización eléctrica**

Resumen aprobado por:

---

Dr. José Manuel Romo Herrera  
Director de tesis

El presente trabajo de tesis propone el depósito de nanodispositivos electrónicos (punto de platino) sobre nanotubos de carbono individuales para estudiar la posible función que esto pudieran desempeñar sobre el flujo electrónico que viaja a través del nanotubo de carbono multipared (MWCNT). Para hacer posible la conexión de este tipo de nanoestructuras con el mundo macroscópico, es necesario manipular y aislar un solo MWCNT, soldándolo sobre cuatro microcontactos eléctricos de aluminio obtenidos por un proceso de fotolitografía ultravioleta y litografía por haz de iones focalizado (FIB). Realizando así las conexiones eléctricas necesarias que haga posible la caracterización del nanodispositivo creado sobre el MWCNT. Este proceso es posible utilizando un microscopio de haz dual (JIB-4500 Multi HAZ FIB-SEM), equipado con un micromanipulador y un sistema inyector de gases. La obtención del nanodispositivo se realizó depositando un punto de platino de dimensiones nanométricas sobre el MWCNT, para lo cual se utilizó el depósito inducido por haz de iones empleando el FIB y su sistema inyector de gases. Así pues se caracterizó eléctricamente el montaje del MWCNT individual con y sin presencia del nanodispositivo para buscar elucidar la función que desempeña su presencia. Se logró concluir que la presencia del nanodispositivo de platino funge como un reductor de la resistencia eléctrica del nanotubo de carbono. Adicionalmente se determinaron los posibles daños que pudieran causar la exposición del montaje a una dosis elevada de iones de galio debido a la utilización del FIB.

**Palabras clave:** Nano tubos de carbono multipared, haz de iones focalizado, microscopia electrónica de barrido.

Abstract of the thesis presented by **José Carlos Gómez Mancilla** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Materials Physics.

**Fabrication of nano-electronic devices on a carbon nanotube assisted by the SEM / FIB and electrical characterization**

Abstract approved by:

---

Dr. José Manuel Romo Herrera  
Thesis advisor

This thesis proposes the deposit of electronic nanodevices (platinum point) on individual carbon nanotubes to study the possible role it could play on the electronic flow traveling through the multiwall carbon nanotube (MWCNT). To enable the connection of such nanostructures with the macroscopic world, we need to manipulate and isolate one single MWCNT. This MWCNT can be welded in four electric microcontacts of aluminum obtained by ultraviolet photolithography and focused ion beam lithography process. Therefore making the necessary electric connections to allow for the characterization of the nanodevice deposited on the MWCNT. This process is possible using a dual-beam microscope (JIB-4500 Multi MAKE FIB-SEM) equipped with a micromanipulator and gas injector system. The nanodevices was obtained by the deposit of nanometric dimensions platinum dots on MWCNT, to make this deposit we use the ion beam induced deposition assisted with the FIB and the gas injector system. Then it was performed the electric characterization of the carbon nanotube with and without the presence of the nanodevice to elucidate the role played by its presence. It is concluded that the presence of the platinum nanodevice acts as an electrical resistance reductor of the carbon nanotube. Additionally, the potential damage caused to the assembly due to its exposure to high doses of gallium ions due to the use of FIB was determined.

**Keywords:** multi wall carbon nanotubes, focus ion beam, scanning electron microscopy.

# Dedicatória

Quiero dar las gracias al CONACYT por el apoyo brindado durante mis estudios de maestría, del mismo modo a CICESE y muy especialmente a CNyN-UNAM por el préstamo de sus instalaciones y equipamiento. Al igual quiero dar las gracias a los siguientes proyectos (DGAPA-PAPIIT y CONACYT 253280), ya que sin ellos no hubiera sido posible el presente trabajo de tesis.

De igual forma quiero agradecer al ingeniero *Israel Gradilla Martínez*, por su apoyo personal y capacitación brindada en el área de microscopia y micromaquinado, al Dr. *Eduardo Antonio Murillo Bracamontes* por su invaluable ayuda para la caracterización eléctrica de muestras a escala nanométrica, del mismo modo quiero dar las gracias al ingeniero *Alejandro Tiznado Vázquez* y al ingeniero *Enrique Medina Leal* por auxiliarme en el maquinado de piezas.

Aun cuando formen parte de mi comité de tesis, no puedo dejar de agradecer al Dr. *Oscar Edel Contreras López* por su apoyo y confianza, al Dr. *José Manuel Romo Herrera* por su paciencia y apoyo incondicional durante todo este tiempo para llevar a buen fin el presente trabajo. Al M.C. *Luis Antonio Ríos Osuna* le agradezco su gran ayuda para la obtención de mis plantillas y mi trabajo en el cuarto limpio, pero sobre todo por permitirme usar sus equipos con toda libertad. A todos gracias por su apoyo, pero sobre todo..... Por su gran calidad humana.

A todos mis compañeros..... gracias por ser parte de esta aventura.

Solo me resta darte las gracias a ti, a la única persona que.... “A pesar de todo absolutamente de todo”..... Siempre ha estado a mi lado....

# Tabla de contenido

	Página
<b>Resumen español</b> .....	ii
<b>Resumen inglés</b> .....	iii
<b>Dedicatorias</b> .....	iv
<b>Agradecimientos</b> .....	v
<b>Lista de figuras</b> .....	viii
<b>Lista de tablas</b> .....	xii
 <b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Construcción de abajo hacia arriba “bottom up”.....	2
1.2 Conexión de la nanoestructura al mundo macroscópico.....	3
 <b>Capítulo 2. Antecedentes</b>	
2.1 Nanoelectrónica y los dispositivos autointegrados en un arreglo con geometría cuadrada.....	5
2.2 Nanotubos de carbono.....	10
2.3 Microfabricación por haz de iones focalizado (FIB).....	11
2.3.1 Depósito de dimensiones nanométricas.....	12
 <b>Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos</b>	
3.1 Hipótesis.....	14
3.2 Objetivo general.....	14
3.3 Objetivos particulares.....	14
 <b>Capítulo 4. Metodología</b>	
4.1 Preparación del sustrato.....	16
4.1.1 Lavado de sustratos.....	16
4.1.2 Crecimiento de óxido de silicio como capa aislante.....	16
4.1.3 Depósito de aluminio por medios físicos.....	17
4.2 Diseño de plantillas.....	19
4.3 Fotolitografía.....	20
4.3.1 Paso para la elaboración de la fotolitografía.....	22
4.4 Impresión final de los microelectrodos con el FIB.....	23
4.5 Micromanipulación de los nanotubos de carbono.....	25
4.6 Soldadura del MWCNT a los microcontactos fabricados en el sustrato (Al-SiO <sub>2</sub> -Si).....	26
4.7 Fabricación de los nanodispositivos sobre el MWCNT.....	26
4.8 Mediciones eléctricas.....	27
4.8.1 Base para la caracterización eléctrica del MWCNT.....	27
4.8.2 Método de caracterización de 4 puntas o método de Kelvin.....	27
4.9 Efectos causados por el haz de iones de galio.....	29

## Capítulo 5. Resultados y discusiones

5.1	Obtención de los sustratos (Si- SiO <sub>2</sub> -Al).....	31
5.1.1	Crecimiento oxido de silicio.....	31
5.1.2	Depósito de aluminio por PVD.....	32
5.2	Obtención de la mascarilla para el grabado de contactos metálicos..	33
5.3	Impresión de contactos metálicos por medio de fotolitografía por UV.....	34
5.4	Litografía por erosión iónica utilizando el FIB.....	35
5.5	Manipulación individual de MWCNT.....	36
5.6	Soldadura del MWCNT en los cuatro contactos metálicos de aluminio.	37
5.7	Especificaciones de los depósitos de los nanodispositivos.....	40
5.8	Caracterización eléctrica de los MWCNT mediante el método de las dos y cuatro puntas.....	41
5.8.1	Cotas de los sistemas montados para su caracterización eléctrica.....	41
5.8.2	Caracterización eléctrica de los MWCNT previo al depósito de los nanodispositivos.....	42
5.8.3	Caracterización eléctrica de nanodispositivos de pt colocados sobre un MWCNT individual.....	50
5.9	Efectos causados por el haz de iones de galio por dosis de exposición.....	55
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b>		
6.1	Conclusiones.....	62
6.2	Lista de referencias bibliográficas.....	63



## Lista de figuras

Figura		Página
1	Vista superior de un arreglo de (nxm) nanoestructuras 1D (Rueckes <i>et al.</i> 2000).....	5
2	Esquemático representativo de un transistor basado en nanoalambres semiconductores (Lieber <i>et al.</i> 2007).....	6
3	Interruptores resistivos, a) alta impedancia forma un circuito abierto, b) baja impedancia forma un circuito cerrado (Rueckes <i>et al.</i> 2000)...	7
4	Se muestran las compuertas lógicas con su respectiva respuesta, a) representación de una compuerta lógica OR construida por dos nanocables tipo p y uno tipo n, b) compuerta AND formada por tres cables tipo n y un cable tipo p y c) compuerta NOR formada por tres cables tipo n y un cable tipo p (Huang <i>et al.</i> 2001).....	8
5	Configuraciones electrónicas de distinta arquitectura (J. M Romo-Herrera <i>et al.</i> 2007).....	9
6	Guiado de corriente electrónica a través de una red o circuito a base de nanotubos de carbono (José M. Romo-Herrera <i>et al.</i> 2008).....	9
7	Diferencia geométrica entre nanotubos de pared sencilla y múltiple (Daenen <i>et al.</i> 2003).....	10
8	Interacción del haz de iones con el gas organometálico para el depósito de materiales (Stewart 2004).....	13
9	Representación esquemática del circuito para la caracterización eléctrica de un MWCNT y poder determinar el efecto eléctrico causado por la decoración con un punto de platino en la estructura del MWCNT.....	15
10	Representación esquemática del horno tubular para crecimiento de óxido de silicio.....	17
11	Esquema representativo de cámara evaporadora (Mattox 1998).....	18
12	Diseño de mascarilla en centímetros para ser reducida a una escala de 22.4:1 mediante un proceso de reducción fotográfico.....	20
13	Aplicación de: a) resistencia positiva y b) resistencia negativa, en la fotolitografía; para ambos tipos, la secuencia muestra: 1) la exposición a través de la mascarilla y 2) la resistencia que queda después del revelado (Groover 2010).....	21

14	Proceso de fotolitografía aplicado a una oblea de silicio: 1) preparación de la superficie, 2) depósito de una capa de fotoresina, 3) horneado, 4) alineación de la mascarilla o plantilla y exposición a la luz ultra violeta, 5) patrón transferido, 6) revelado de la fotoresina, 7) lavado de la resina (Groover 2010).....	23
15	Área de trabajo en donde se interceptan los 4 contactos metálicos de aluminio formando un área cerrada para su posterior erosión con mejor resolución proporcionada por el haz de iones.....	24
16	Diseño de la plantilla erosionada por FIB en el centro de los microcontactos eléctricos de aluminio obtenidos por litografía por UV para la medición por 4 puntas.....	24
17	Imagen de SEM donde se observa la punta del manipulador aproximándose a la maraña de nanotubos.....	25
18	Representación de los nanodispositivos colocados sobre el MWCNT.	26
19	Base fabricada para realizar la caracterización eléctrica del MWCNT por el método de las 4 puntas.....	27
20	Circuito para determinar la resistencia de una muestra usando el método de las cuatro puntas, como la resistencia eléctrica del equipo de medición es muy alta toda la corriente circula por el circuito exterior y no hay caída de tensión en las $R_{\text{cables}}$ (resistencia de los cables de conexión). $\epsilon_{\text{ext}}$ es la fuente externa de potencial, $\epsilon_A$ y $\epsilon_B$ son los potenciales de contacto.....	28
21	Coloración del $\text{SiO}_2$ a 1150 °C, obtenido por un procedimiento de horneado en un ambiente oxidante en presencia de oxígeno por una hora.....	31
22	Relación tiempo-espesor para la formación de $\text{SiO}_2$ , estableciendo que a un tiempo de exposición de una hora y una temperatura de 1150 °C, se genera una capa dieléctrica de 0.1 micras de espesor, grafico modificado de (Plummer <i>et al.</i> 2000).....	32
23	En esta imagen se realizó erosión iónica para determinar del espesor de la película de aluminio y mediante microscopia electrónica de barrido se estimó el espesor de la película de aluminio 0.514 micras.....	33
24	Mascarilla obtenida mediante la reducción de plantilla revelada en película fotográfica de alta sensibilidad (KodakTechnical pan) para la formación de cuatro contactos eléctricos.....	33
25	Grabado de contactos metálicos de aluminio obtenidos por un proceso de fotolitografía por UV, las zonas claras muestran la película de aluminio mientras que la zona oscura muestra al	34

	sustrato de silicio recubierto por SiO <sub>2</sub> .....	
26	Las terminales de los contactos metálicos 1, 2, 3 y 4 quedaron grabados para la medición eléctrica por cuatro puntas.....	35
27	En (A) se muestra la colocación del manipulador por debajo del MWCNT, en (B) el MWCNT fue soldado al manipulador mediante el sistema de inyección de gases empleando el gas organometálico de platino.....	36
28	En (A) se realizó un primer corte con FIB para retirar el MWCNT del resto de los nanotubos de carbono, en (B) se realiza movimiento con el manipulador para extraer el MWCNT y realizar un segundo corte, en (C) se retira el MWCNT ya seccionado para su traslado al centro de los cuatro contactos metálicos obtenidos por FIB como se muestra en (D).....	37
29	En (A) se suelda la punta del MWCNT a la terminal número 1 aluminio con platino, en (B) se traslada el MWCNT a la terminal número 4 pasando por 2 y 3 para su posterior soldadura como se muestra en la imagen (C).....	38
30	En (A) y (B) se muestran dos montajes distintos montados mediante SEM/FIB y depósito organometálico de platino, para su posterior caracterización eléctrica. En la imagen (C) se muestra el ensamblaje del MWCNT sobre las pistas de aluminio formadas mediante FIB, asegurando que el contacto eléctrico solo se realizó mediante la siguiente ruta (Al – MWCNT - Pt).....	39
31	En (A) se muestra el nanotubo de carbono sin depósitos de platino; en B se muestran los dos puntos de platino colocados sobre el nanotubo de carbono.....	40
32	Se muestran el segundo punto de platino de 350 x 120 nm <sup>2</sup> colocado en serie.....	40
33	Comportamiento lineal mostrado por el montaje (A) por el método de las dos puntas (distancia entre puntos 20 μm).....	43
34	Comportamiento lineal mostrado por el montaje (A) utilizando el método de las cuatro puntas (distancia entre puntos 10.6 μm).....	43
35	Comportamiento lineal mostrado por el montaje (A) utilizando el método de las cuatro puntas (distancia entre puntos 22.3 μm).....	45
36	Comportamiento lineal mostrado por el montaje (B) por el método de las dos puntas (distancia entre puntos 10.3 μm).....	45
37	Depósito de un punto de platino de 700 nm x 120 nm sobre el MWCNT soldado en el montaje (B) mostrado en la figura 30-B.....	50

38	Comportamiento lineal mostrado por el montaje (B) de la figura 30-B, posterior al depósito de platino de 700 nm x 120 nm sobre la estructura del MWCNT.....	51
39	Dos puntos de platino de 350 nm x 120 nm y 700 nm x 120 nm respectivamente colocados como nanodispositivos en serie sobre el MWCNT, separados por 1 $\mu\text{m}$ entre sí.....	52
40	Comportamiento lineal mostrado por el montaje (B) de la figura 30-B, posterior al depósito de un segundo punto de platino de 350 nm x120 nm colocado en serie a un primer punto de platino de 700 nm x 120 nm separados entre sí un $\mu\text{m}$ sobre la estructura del MWCNT.	52
41	Comparación eléctrica del MWCNT sin platino y posterior al depósito de los puntos de platino.....	53
42	Curvas de 5 caracterizaciones eléctricas por el método de las dos puntas, cada una posterior a una dosis de $3 \times 10^{13}$ iones / $\text{cm}^2$ .....	58
43	Curvas de 5 caracterizaciones eléctricas por los métodos de las cuatro puntas, cada una posterior a una dosis de $3 \times 10^{13}$ iones / $\text{cm}^2$ .....	58
44	Micrografía en HRTEM de un MWCNT irradiado (a) $10^{12}$ , (b) $10^{13}$ , (c) $10^{14}$ y (d) $10^{15}$ iones por $\text{cm}^2$ imagen modificada de (Wei <i>et al.</i> 2003).....	59
45	Posible efecto de doble vacancia (D) causados por la colisión de iones con la estructura de la capa exterior del nanotubo de carbono. Vacancia sencilla (S) y en (A) se muestra un átomo acoplado den la parte superior de la red del nanotubo de carbono (a). En (b) se muestra un a tomo atrapado intersticialmente entre las capas de un nanotubo de carbono de pared múltiple. Modificado de (Krasheninnikov <i>et al.</i> 2007).....	60

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Coloración obtenida en relación al espesor de la capa de SiO <sub>2</sub> , tabla modificada de (Campbell <i>et al.</i> 2001).....	31
2	Tiempos de exposición empleados en el grabado de los contactos metálicos sobre el sustrato preparado de (Si-SiO <sub>2</sub> -Al).....	34
3	Los montajes (A) y (B) fueron medidos mediante SEM obteniendo la separación entre terminales con respecto a los puntos de soldadura de platino para ambos sistemas.....	41
4	Voltajes aplicados para la caracterización de los montajes (A) y (B).....	42
5	Parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización eléctrica del montaje (A) por el método de las dos y cuatro puntas respectivamente.....	44
6	Parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización eléctrica del montaje (B) por el método de las dos y cuatro puntas respectivamente.....	46
7	Valores de resistencia, resistividad y conductividad, estimados por pendiente de los montajes (A) y (B).....	47
8	Valores de resistividad y conductividad obtenidos en el presente trabajo, comparados con los presentados por (NehaKulshrestha <i>et al.</i> 2010).....	48
9	Valores de resistividad y conductividad de algunos materiales, datos obtenidos de Handbook of chemistry and physics, 58a. ed., (Lide <i>et al.</i> 2010).....	49
10	Parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización eléctrica del montaje (B) por el método de las dos y cuatro puntas respectivamente en presencia de un punto de platino de 700 nm x 120 nm sobre el MWCNT.....	51
11	Parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización eléctrica del montaje (B) en presencia de un segundo punto de platino de 350 nm x 120 nm colocado en serie con respecto al punto de 700 nm x 120 nm separados una distancia de 1 μm.....	53

12	Datos comparativos de las caracterizaciones eléctricas antes y después de la incorporación de los puntos de platino.....	54
13	La tabla muestran los datos necesarios para el cálculo de la dosis de iones por $\text{cm}^2$ y por cada $100 \text{ nm}^2$ que impactan la superficie de la muestra, los datos mostrados son obtenidos mediante la ecuación (4) mostrada en la página 30.....	56
14	Datos de las dosis de exposición de iones de galio y el comportamiento lineal o no lineal presentado.....	57

## Capítulo 1. Introducción

---

La industria de la electrónica se ha caracterizado por su énfasis en la miniaturización de los dispositivos electrónicos, donde el avance tecnológico ha hecho posible evolucionar desde gigantescas y costosas máquinas de cómputo a ordenadores portátiles, teléfonos móviles, revolucionarios sistemas médicos y un amplio espectro de herramientas electrónicas de fácil adquisición. Todo lo anterior ha sido producto del desarrollo de dispositivos semiconductores cada vez más rápidos, más eficientes y altamente especializados.

Debido a la miniaturización de los dispositivos electrónicos, donde los circuitos integrados son más pequeños y con una mayor densidad de dispositivos por unidad de área se han presentado dificultades tecnológicas para su fabricación y buen funcionamiento (Kocovic 2009).

Se ha demostrado que la tecnología planar sobre silicio ha presentado limitaciones para continuar el reto de la miniaturización, debido a que presenta problemas de calentamiento, disipación de calor (Keyes 2005) y variaciones de resistencia eléctrica debidas a las dimensiones de construcción y al flujo de electrones que circulan a través de superficies de escalas nanométrica (Hu 1991).

Otro punto importante en la fabricación de dispositivos electrónicos a escala nanométrica, es la interconexión de los dispositivos electrónicos con el circuito impreso, entendiendo como circuito impreso la serie de pistas o caminos que conectan a todos los componentes del circuito electrónico.

Para la interconexión de los componentes también se deben buscar hilos conductores que tengan la capacidad de funcionar adecuadamente sin tener calentamiento significativo, que no existan fugas de corriente eléctrica indeseadas o que simplemente se destruya el filamento conductor al ser bombardeado con un flujo de electrones mayor debido a la corriente eléctrica (Vella 2003).

Todos estos obstáculos presentan la necesidad de buscar alternativas para el desarrollo de nuevos elementos conductores y dispositivos electrónicos confiables y seguros.

Por esta razón, nuevas fronteras se abren a materiales como los nanotubos de carbono (CNTs), (Iijima 1991), debido a que presentan excelentes propiedades físicas y eléctricas (O`Connell 2006) convirtiéndolos en un material ideal como elementos interconectores para la electrónica molecular.

La electrónica molecular busca materiales y principios de funcionamiento completamente diferentes a los utilizados por la microelectrónica. Representa un cambio radical no solo de los materiales a utilizarse, sino de los principios de funcionamiento de los dispositivos electrónicos (Corona *et al.* 2002), incluyendo un cambio en la forma de ensamblar los dispositivos electrónicos en arreglos o circuitos cada vez más complejos mediante la aplicación de técnicas de construcción como las denominadas top-down y bottom-up.

## **1.1 Construcción de abajo hacia arriba “bottom up”**

Este tipo de enfoque consiste en que a partir de una molécula o nanoestructura con ciertas propiedades relativamente básicas, conocidas como bloques constructores, que pueden ser acomodadas o ensambladas dando lugar a estructuras más complejas y con propiedades más elaboradas. La obtención de nanoestructuras como dispositivos aislados con funciones muy específicas, solo representa el paso inicial hacia sistemas nanoelectrónicos, lo que además requiere el integrar tales dispositivos en arreglos o circuitos.

Este paradigma de construcción “Bottom – UP ” (Li *et al.* 2003) puede resultar en una solución a los retos tecnológicos que encara la industria de los semiconductores y generar estrategias para la fabricación de nuevos dispositivos electrónicos que no son posibles de elaborar mediante los actuales métodos de fabricación “ Top – Down ”, con



los cuales se parte de materiales en bulto que son reducidos mediante cortes y desbastado hasta escalas más pequeñas para la fabricación de dispositivos electrónicos convencionales topándose con limitaciones de resolución física.

## **1.2 Conexión de la nanoestructura al mundo macroscópico**

Resulta necesario comprender cómo controlar las propiedades de materiales a escala nanométrica, y más aún poder realizar la caracterización de una sola nanoestructura para la generación de nuevos dispositivos electrónicos. Para ello resulta de gran utilidad CNTs individuales, los cuales pueden desempeñar el papel de cable nanométrico o interconector sobre el cual se pueda depositar la nanoestructura y ser analizada en función de cómo interfiere con el flujo electrónico a través del nanotubo.

Pero cuando se trata de caracterizar las propiedades individuales de uno solo de estos objetos nanométricos, es importante controlar la unión entre la nanoestructura y los contactos eléctricos que serán utilizados para las mediciones eléctricas o mecánicas, resaltando que las dimensiones de los electrodos y su espaciamiento deben ser razonablemente comparables con respecto a las dimensiones de la nanoestructura a medir. Por lo tanto uno de los retos más importantes es lograr una conexión física bien definida entre la nanoestructura a caracterizar y los contactos eléctricos auxiliándonos de nano depósitos metálicos y una configuración de microelectrodos eléctricos, con la finalidad de obtener la caracterización de sus propiedades eléctricas de manera altamente reproducible.

Así pues, el presente proyecto de tesis pretende determinar los efectos causados por el depósito de un punto de platino sobre las propiedades eléctricas de un MWCNT individual, haciendo las funciones de un dispositivo nanométrico. Para ello, fue necesaria la caracterización eléctrica de un solo nanotubo de carbono multipared sin y con la presencia del nanodispositivo. Esto requirió la aplicación de distintas técnicas de microfabricación como la oxidación térmica, el metalizado de superficies mediante la evaporación de metales y litografía por UV. Más aun, para el proceso de ensamblaje

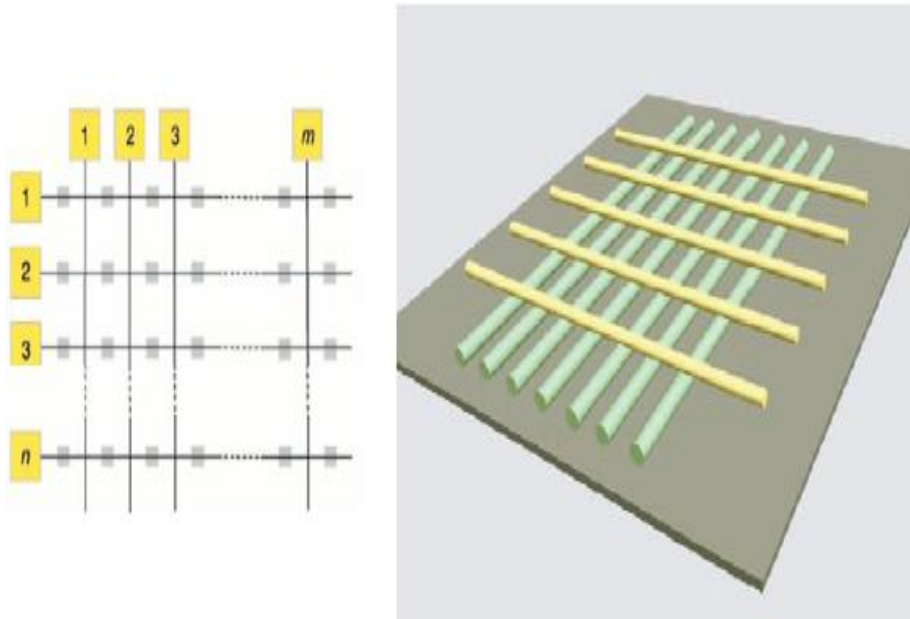
final del sistema completo que permitiera el análisis eléctrico de la presencia del nanodispositivo, fue necesario utilizar un microscopio de haz dual (JOEL 4500) con (FIB) y haz de electrones de barrido (SEM). Dicho instrumento cuenta además con un sistema de inyección de gases (GIS) con el cual pueden lograrse depósitos metálicos de dimensiones nanométricas. Cuenta también con un manipulador con el cual puede sujetarse, moverse y manipularse ciertas nanoestructuras dentro del microscopio.

## Capítulo 2. Antecedentes

---

### 2.1 Nanoelectrónica y los dispositivos autointegrados en un arreglo con geometría cuadrada

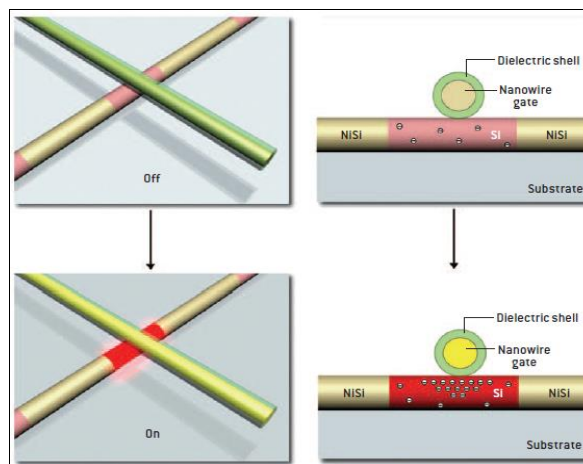
Una de las arquitecturas que resultan de gran interés como alternativa de nanocircuitos utilizando nanoestructuras unidimensionales (1D) como bloques constructores, consiste en tener un arreglo de alambres entrecruzados a manera de una malla con geometría cuadrada como se ilustra en la **figura 1**. Este tipo de arquitecturas permite explotar las fortalezas de nanoestructuras como los nanotubos de carbono o los nanoalambres.



**Figura 1. Vista superior de un arreglo de  $(n \times m)$  nanoestructuras 1D (Rueckes *et al.* 2000).**

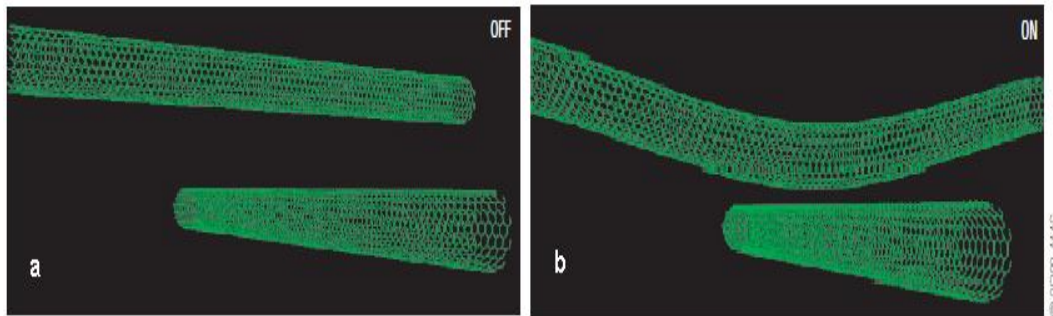
En este tipo de mallas los elementos funcionales o dispositivos autointegrados corresponden a los cruces o nodos de la red, mientras que la densidad de dispositivos será gobernada por la densidad a la cual los CNTs y los NWs son ensamblados. Más aún, los CNTs y los NWs pueden ser empleados naturalmente como interconectores eliminando la necesidad de tener que alambrar o usar otros elementos de conexión entre dispositivos.

Los dispositivos autointegrados situados en cada cruce de la malla pueden comportarse de manera distinta dependiendo del tipo de nano estructura que la conforme, dando lugar a distintas funciones. Una de las funciones que se ha propuesto es la de un transistor (Lieber *et al.* 2007). En este tipo de dispositivos, esquematizados en la **figura 2**, el elemento inferior de la estructura cruzada conduce electricidad una vez que se crean portadores de carga debido al voltaje aplicado en el nanocable superior, lo cual activa el cruce a un estado de conducción. El nanocable inferior consiste de una región semiconductor de silicio que puede ser activa o inactiva eléctricamente, esta región está empaquetada entre secciones metálicas compuestas por silicio y níquel (Ni,Si) con el fin de generar electrodos metálicos. Por su parte, el nanocable superior está aislado de contacto directo con el cable inferior por una cáscara dieléctrica aislante (verde).



**Figura 2. Esquemático representativo de un transistor basado en nanoalambres semiconductores (Lieber *et al.* 2007).**

Otra de las propuestas planteadas por (Rueckes *et al.* 2000), establece que cada punto de cruce en una red geométrica cuadrada formada por nanotubos de carbono, puede funcionar como un interruptor resistivo que puede ser controlado independientemente, de manera que una baja impedancia mantiene a los CNTs en contacto formando un circuito cerrado (ON) y una alta impedancia formará un circuito abierto (OFF), ilustrado esquemáticamente en la **figura 3**. Esto se logra simplemente controlando el voltaje aplicado en los extremos de los CNTs.



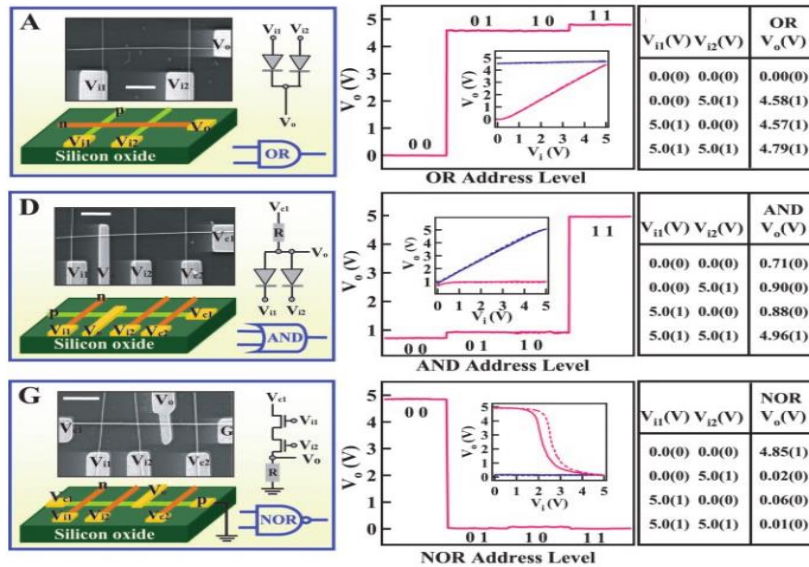
**Figura 3. Interruptores resistivos, a) alta impedancia forma un circuito abierto, b) baja impedancia forma un circuito cerrado (Rueckes *et al.* 2000).**

Este tipo de dispositivos han sido planteados para la lectura y escritura de información necesaria en memorias de acceso aleatorio (RAM), donde cada punto de cruce puede conmutar su estado entre encendido y apagado debido a fuerzas electroestáticas (Rueckes *et al.* 2000). Este tipo de configuraciones pueden ser usadas para la fabricación de memorias de acceso aleatorio con densidades de  $10^{12}$  dispositivos por centímetro cuadrado.

Por otra parte, Duan y colaboradores establecen que los cruces entre nanocables semiconductores tipo p de silicio (Si) y tipo n de nitruro de galio (GaN) en una red cuadrada, funcionan como un transistor que opera como un interruptor biestables, en donde las cargas positivas crean un estado de encendido (o uno lógico), y una carga negativa un estado de apagado o cero lógico (Duan *et al.* 2002). Además este tipo de dispositivos pueden mantener dichos estados por largos periodos de tiempo, lo que los hace excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos lógicos programables y memorias no volátiles.

Otro tipo de función, para este tipo de dispositivos autointegrados en mallas cuadradas corresponde a la elaboración de compuertas lógicas (Huang *et al.* 2001), utilizando nanoalambres semiconductores entrecruzados que presentan uniones (p-n), donde el material tipo p es silicio (Si) y el material tipo n corresponde a nitruro de galio (GaN). Estas uniones a escala nanométrica funcionan como transistores de efecto de campo, que dispuestos en un arreglo determinado se emplean para formar

compuertas lógicas sumadoras, multiplicadoras o sumadoras inversoras (OR, AND y NOR), necesarias para las funciones básicas de cómputo. En la **figura 4** se muestra la respuesta de los dispositivos lógicos y su interconexión.



**Figura 4.** Se muestran las compuertas lógicas con su respectiva respuesta, a) representación de una compuerta lógica OR construida por dos nanocables tipo p y uno tipo n, b) compuerta AND formada por tres cables tipo n y un cable tipo p y c) compuerta NOR formada por tres cables tipo n y un cable tipo p (Huang *et al.* 2001).

Otro trabajo realizado por (Cirugeda *et al.* 2009) propone la aplicación de nanotubos de carbono multipared como elemento de conexión entre memorias cache de acceso temporal de datos, en donde los nanotubos de carbono permiten acelerar en un 63 por ciento la velocidad de comunicación entre dispositivos, señalando que factores como longitud, diámetro y la resistencia propia del nanotubo juegan un papel importante para alcanzar tales velocidades de procesamiento de información.

Otra propuesta de dispositivos autointegrados en los cruces de una red cuadrada fue la realizada por (J. M. Romo Herrera *et al.* 2007), quienes muestran un algoritmo para la generación de redes en 2D y 3D a partir de elementos en 1D conectados covalentemente, así los nodos pueden ser vistos como uniones multiterminal de nanotubos de carbono (ilustración esquemática de los nodos multiterminales en la **figura 5**).

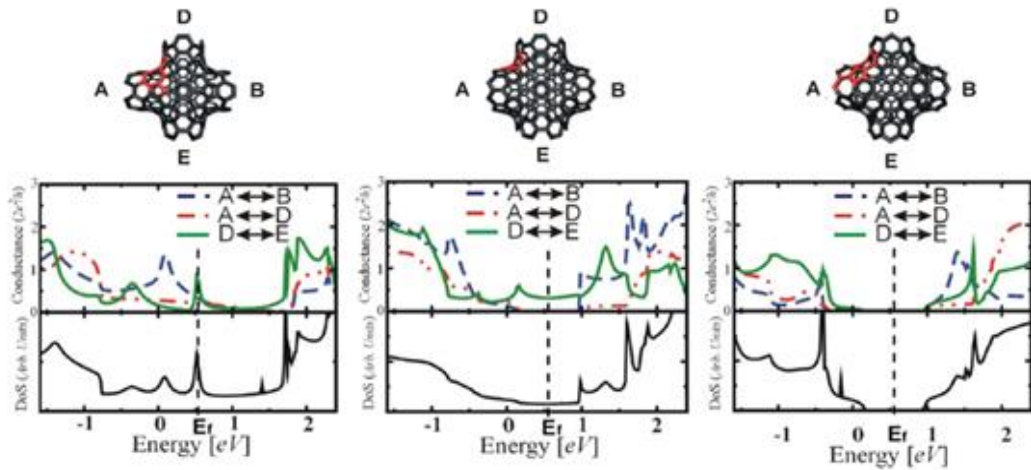


Figura 5. Configuraciones electrónicas de distinta arquitectura.

El cálculo de las propiedades de transporte electrónico de tales bloques multiterminales, muestran cómo el flujo electrónico sigue caminos específicos a través de los nodos del sistema de multiterminales (J. M. Romo Herrera *et al.* 2008). Basados en el funcionamiento de estos dispositivos autointegrados, situados en cada nodo de la red, se extendió la propuesta al guiado de corriente electrónica por rutas específicas a través de este tipo de circuitos o redes hechas a base de nanotubos de carbono, como se ilustra en la **figura 6**.

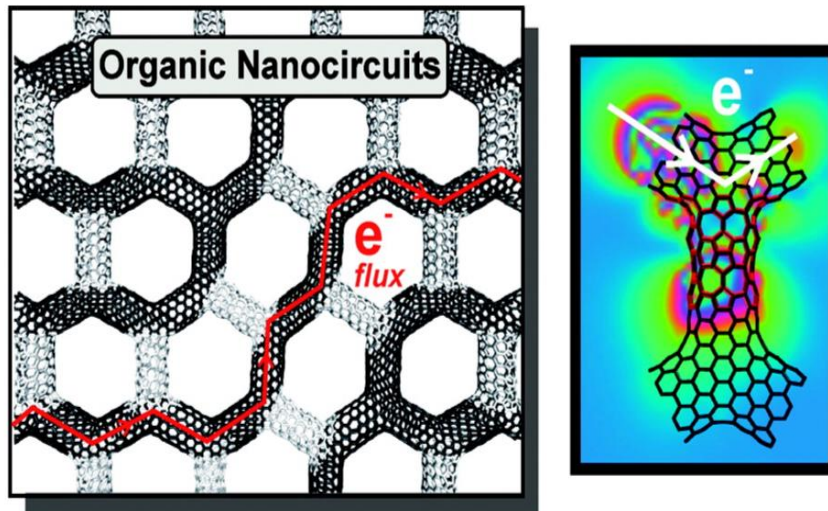
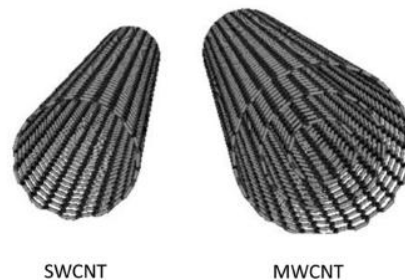


Figura 6. Guiado de corriente electrónica a través de una red o circuito a base de nanotubos de carbono (J. M. Romo Herrera *et al.* 2008).

Siguiendo esta línea de trabajo uno podría pensar en soldar a nivel nanométrico los nodos en una malla con geometría cuadrada con distinto tipo de material, con lo cual uno, a priori, podría pensar en imprimirles distintas funciones a los dispositivos autointegrados, situados en cada nodo. Es en esta dirección que la presente tesis hace un primer esfuerzo, en estudiar las propiedades electrónicas de un depósito de dimensiones nanométricas colocado sobre un nanotubo de carbono multipared, modificando así el flujo electrónico a través del CNT, haciendo las funciones de un nano dispositivo. Lo anterior asistido por la microfabricación con haz de iones focalizado con el JEOL JIB 4500 y su sistema de inyección de gases que permitan realizar depósitos de dimensiones nanométricas de materiales tales como el platino, además cuenta con un micromanipulador que permite la manipulación de nanoestructuras como los nanotubos en forma segura para hacer posible el ensamblaje de nanocircuitos eléctricos.

## 2.2 Nanotubos de carbono

Reportados en 1991 por el científico Japonés Sumio Iijima (Iijima 1991), los nanotubos de carbono corresponden a estructuras cilíndricas de carbono grafítico con longitudes mayores al micrómetro. Estas estructuras tubulares están formadas por dos o más láminas de grafeno enrolladas de forma cilíndrica y concéntrica conocidos como nanotubos de carbono de multipared (MWCNT). Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) fueron reportados por primera vez en 1993 (Iijima *et al* 1993), los cuales están constituidos por una sola lámina de grafeno enrollada como se muestra en la **figura 7**.



**Figura 7.** Diferencia geométrica entre nanotubos de pared sencilla y múltiple (Daenen *et al.* 2003).



Los nanotubos de carbono presentan una serie de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas sorprendentes. Por ello se considera uno de los materiales más prometedores en el ámbito tecnológico, con aplicaciones en campos como la electrónica, pudiéndolos emplear como elementos conductores para la conexión de dispositivos electrónicos eliminando problemas de calentamiento y optimización del espacio físico de los dispositivos electrónicos y más aún en un futuro para la integración e interconexión de dispositivos electrónicos moleculares (Dekker 1999).

### **2.3 Microfabricación por haz de iones focalizado (FIB)**

Históricamente, las principales aplicaciones para el FIB incluyen control de calidad, la reparación de obleas, modificaciones de las máscaras de fotolitografía y en la microelectrónica para el análisis de fallos en la industria de semiconductores (Wirth 2009). Más tarde, la técnica también se ha utilizado en investigación para la creación de prototipos y reducción de las dimensiones de todo tipo de materiales. Las ventajas de la técnica FIB incluye alta resolución de características óptimas para micromaquinado, sin máscara de procesamiento, creación rápida de prototipos y la flexibilidad inherente para adaptarse a diferentes materiales y geometrías (Volkert *et al.* 2007). No es una técnica para fabricación a gran escala, pero se pueden realizar prototipos de manera confiable.

El microscopio empleado en esta tesis es el JOEL JIB 4500 de haz dual que consiste en un haz de iones y un haz de electrones. La columna de haz de electrones esta verticalmente orientada y la energía de los electrones se puede variar entre 0,2 y 30 keV. Esta columna puede ser utilizada para la adquisición de imágenes electrónicas de barrido con resolución de nanómetros, utilizando la emisión de electrones de un filamento de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) el cual tiene un índice de emisión de electrones muy alto y es estable en condiciones de vacío.

La columna de haz de iones está inclinada a un ángulo de  $52^\circ$  con respecto a la columna de electrones, opera con partículas de galio cargadas positivamente y aceleradas a energías entre 5 y 30 keV. Los iones son emitidos desde una fuente de

iones de metal líquido, que consiste en un filamento de tungsteno (radio de la punta de  $\sim 5.2 \mu\text{m}$ ) con un depósito cerca de la punta lleno de galio. Cuando el filamento se calienta, el galio se convierte en líquido y moja la superficie de la punta de tungsteno, para poder extraer iones de la punta es necesario aplicar un voltaje de 12 kV y corrientes de emisión de  $2 \mu\text{A}$ .

El haz de iones puede ser usado para generar electrones secundarios y iones con los cuales pueden formarse imágenes. Debido a la masa y el tamaño de los iones que es más grande en comparación con los electrones, se pueden utilizar para eliminar el material de la muestra por erosión iónica. La cámara de vacío del instrumento está equipada con un sistema de detección de electrones, sistemas de inyección de precursores gaseosos de tungsteno, platino y carbono, además de un micromanipulador. Tiene una platina donde pueden colocarse cuatro muestras y realizarse inclinaciones de  $52^\circ$  con respecto a la columna del SEM para realizar micromanipulación en (x, y, z) y depósito de metales.

En base a las características y principios de funcionamiento, el microscopio electrónico de haz dual es una herramienta primordial para la microfabricación de componentes electrónicos experimentales a base de nanoestructuras, que pueden ser monitoreadas en tiempo real a través del SEM

### **2.3.1 Depósito de dimensiones nanométricas**

El microscopio de haz dual JOEL JIB 4500 también cuenta con tres sistemas inyectoros de gases organometálicos, que al entrar en contacto con el haz de iones focalizado se descomponen generando un producto metálico que se deposita, permitiendo habilitar selectivamente el depósito de capas o puntos de materiales como platino, tungsteno y carbono, con dimensiones del orden de nanómetros, como se ilustra en la **figura 8**. Lo anterior hace posible la soldadura de materiales a escalas nanométricas. Por otra parte, también cuenta con un sistema de micromanipulación conformado por una aguja de tungsteno que hace posible el traslado de las muestras durante el proceso de microfabricación.

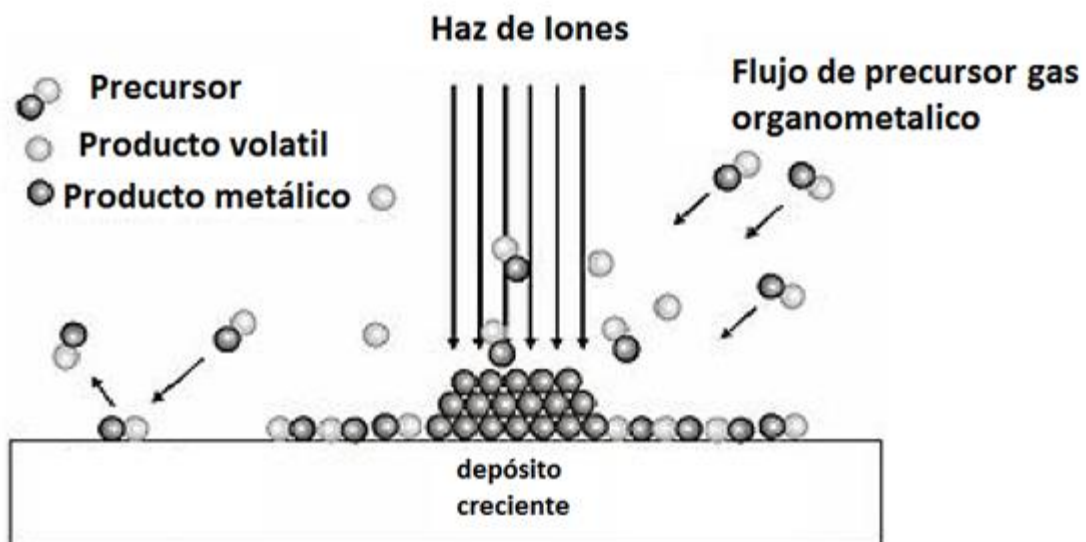


Figura 8. Interacción del haz de iones con el gas organometálico para el depósito de materiales (Stewart 2004).

## Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos

---

### 3.1 Hipótesis

Las propiedades eléctricas de un nanotubo de carbono son afectadas debido a la presencia de un nanodispositivo electrónico tal como un punto de platino (Pt).

### 3.2 Objetivo general

Caracterizar eléctricamente un MWCNT sin y con presencia de un punto de platino, para buscar elucidar la función que puede presentar como nanodispositivo electrónico sobre el flujo electrónico que viaja a través del nanotubo de carbono.

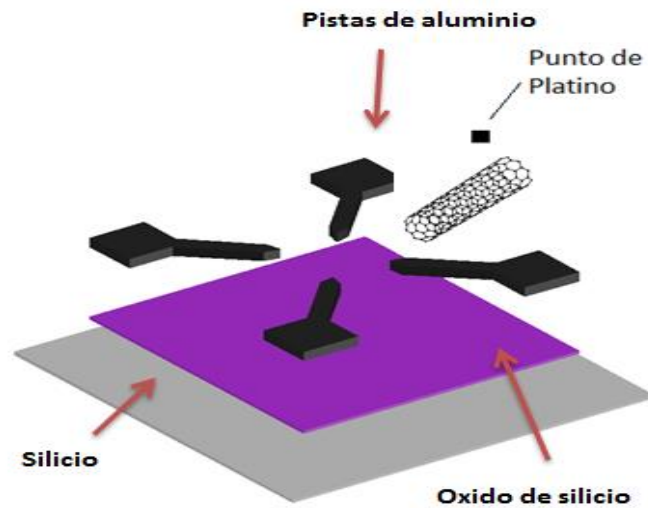
### 3.3 Objetivos particulares

1. Obtener sustratos con recubrimiento metálico (Si/SiO<sub>2</sub> - Al).
2. Diseñar una plantilla para la fabricación de 4 microelectrodos.
3. Realizar el enmascaramiento del sustrato (Si/SiO<sub>2</sub> - Al) para el grabado de 4 microcontactos eléctricos por medio de fotolitografía.
4. Lograr manipular un solo MWCNT y moverlo al centro de los 4 microcontactos.
5. Soldar el MWCNT a los 4 microcontactos metálicos.
6. Caracterización eléctrica del MWCNT.
7. Incorporar puntos de platino sobre el MWCNT para obtener nanodispositivos electrónicos.
8. Realizar la caracterización eléctrica de los MWCNT en presencia de puntos de platino que funjan como nanodispositivos electrónicos.
9. Determinar el efecto causado por el uso del FIB como herramienta de ensamblaje mediante dosis de iones de galio.

## Capítulo 4. Metodología

---

Gran parte de la metodología consiste en ensamblar el sistema de medición como el que se esquematiza en la **figura 9**.



**Figura 9.** Representación esquemática del circuito para la caracterización eléctrica de un MWCNT y poder determinar el efecto eléctrico causado por la decoración con un punto de platino en la estructura del MWCNT.

Para ello se engloban técnicas tales como crecimiento térmico de una capa de SiO<sub>2</sub>, depósito de una película delgada de Al por depósito de vapores físicos, fotolitografía, desbastado por ataque iónico utilizando el FIB, manipulación de CNTS individuales asistido por el micromanipulador contenido en el microscopio de haz dual JOEL JIB 4500 y el SEM para monitorear en tiempo real las maniobras necesarias, así como, el depósito de puntos de soldadura de dimensiones nanométricas utilizando el sistema de inyección de gases en conjunto con el FIB.

La fabricación de un sistema de este tipo permite analizar la función que puede desempeñar la presencia de un nanodispositivo de platino sobre el flujo eléctrico que viaja a través de un nanotubo de carbono multipared individual.

## 4.1 Preparación del sustrato

Para la preparación del sustrato con recubrimiento metálico (Si/SiO<sub>2</sub> - Al), es necesario realizar el crecimiento de óxido de silicio sobre un sustrato de silicio, con el fin de aislar ambos materiales eléctricamente, una vez realizado este procedimiento es necesario aplicar un recubrimiento metálico de aluminio que actúe como base para la formación de microcontactos eléctricos.

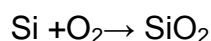
### 4.1.1 Lavado de sustratos

Se partió de una oblea de silicio (Si) la cual se cortó en secciones de 1.6 x 1.6 cm<sup>2</sup>. Posterior al corte se lavaron en acetona HPLC (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) utilizando una tina ultrasónica fisher scientific FS20D con medio acuoso a una frecuencia de 40 kHz por 10 minutos, con la finalidad de eliminar todas las impurezas presentes en el sustrato. Al propagarse el sonido en la solución se generan alternadamente altas y bajas presiones, durante el estado de baja presión se generan millones de burbujas microscópicas, durante la etapa de alta presión, las burbujas implosionan liberando grandes cantidades de energía. Estas implosiones actúan sobre toda la superficie del material eliminando las impurezas que se encuentran presentes en la superficie del mismo, a este proceso se le denomina limpieza por cavitación.

### 4.1.2 Crecimiento de óxido de silicio como capa aislante

Una vez limpios los sustratos de silicio, fueron introducidos en un horno marca *thermolyne* 21100 acondicionado con un tubo de cuarzo de 2.54 centímetros de diámetro por 1.50 metros de longitud (**figura 10**) para promover el crecimiento de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>). La facilidad para crecer este tipo de capas dieléctricas de SiO<sub>2</sub> sobre la superficie del silicio lo convierte en una alternativa viable para la formación de un aislante eléctrico entre los electrodos metálicos y el silicio.

El proceso utilizado para el crecimiento de este tipo de capa dieléctrica se denomina oxidación térmica, en el cual la oblea fue expuesta a una atmósfera de oxidación a temperatura elevada produciéndose la siguiente reacción:



Controlando la temperatura a 1150 °C y un tiempo de exposición de una hora. Al controlar la temperatura y el tiempo de exposición se obtienen óxidos de espesores predecibles, como los descritos por ( Campbell *et al.* 2001). Esta técnica ha presentado una buena uniformidad y baja incidencia de fallas por hundimientos, lo cual permite cumplir con tres funciones importantes:

- Prevenir la difusión o la implantación de iones de los materiales de revestimiento en el silicio.
- Generar un aislamiento eléctrico entre capas en sistemas de metalización.
- Aísla componentes de un circuito eléctrico.

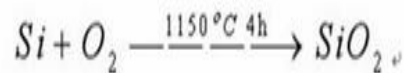
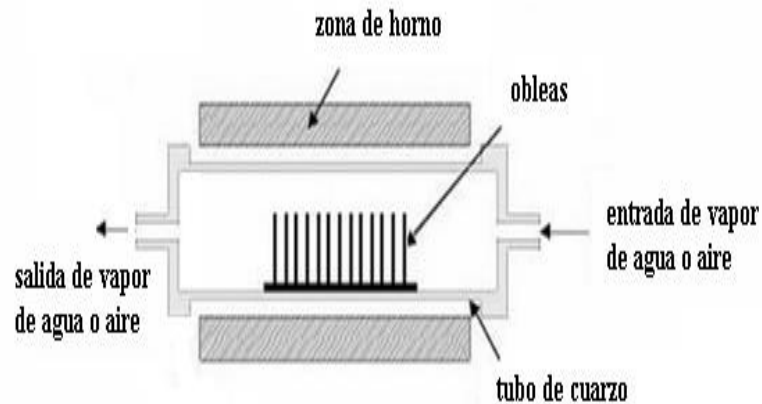
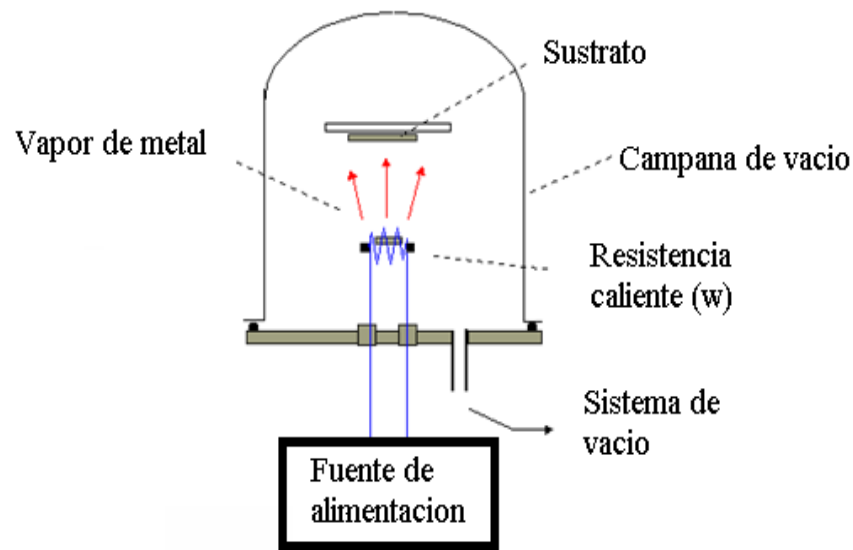


Figura 10. Representación esquemática del horno tubular para crecimiento de óxido de silicio.

#### 4.1.3 Depósito de aluminio por medios físicos

Una vez realizado el crecimiento de SiO<sub>2</sub> como capa aislante sobre el sustrato de silicio, se depositó una película delgada de aluminio mediante depósito de vapores por medios físicos PVD (Physical Vapor Deposition). El cual es un proceso en el que se convierte un material, como el aluminio (Al), a su fase gaseosa mediante calentamiento

a una temperatura entre 1150-1300 °C. Tal calentamiento es producido por resistencia eléctrica al hacer circular una determinada cantidad de corriente sobre un filamento de tungsteno en condiciones de vacío dentro de una cámara evaporadora, como se representa en la **figura 11**. El aluminio en fase gaseosa se condensa sobre la superficie del sustrato (Si/SiO<sub>2</sub>), formando una película muy delgada de carácter metálico y uniformemente distribuida (Mattox 1998).



**Figura 11. Esquema representativo de cámara evaporadora (Mattox 1998).**

Una de las razones principales para que la evaporación se realice en vacío, es debido a que el material proveniente de la vaporización térmica alcance al sustrato con poca o ninguna colisión con moléculas de gas en el espacio entre la fuente y el sustrato.

Para la colocación de las muestras en la cámara evaporadora se fabricó un porta muestras para nueve sustratos de 2.56 cm<sup>2</sup>, el cual fue colocado a una altura de 12 centímetros en línea directa con respecto a la fuente. Se evaporaron 0.36 gramos de aluminio sobre una charola de tungsteno, siguiendo 5 consideraciones importantes:



- 1.- Los sustratos de silicio fueron preparados de forma cuidadosa y reproducible promoviendo una buena adherencia entre la película y el sustrato.
- 2.- Se establecieron las condiciones de vacío ( $10^{-6}$  Torr) y temperatura (1150 °C) adecuadas para la operación de la cámara evaporadora.
- 3.- Los sustratos de silicio deben ser colocados a la altura y orientación adecuada con respecto a la fuente.
- 4.- Evaporar el material de aluminio lentamente hasta que desapareciera el aluminio en forma líquida presente en la charola de tungsteno, bajando la corriente del filamento.
5. Ventilar la cámara evaporadora para extraer las muestras y enfriar la cámara para su correcto apagado.

## 4.2 Diseño de plantillas

Una vez listo el sustrato (Si/SiO<sub>2</sub>/Al), se realizó la elaboración de la mascarilla. La mascarilla consiste en una lámina de material semitransparente de película fotográfica, sobre la cual se transfirió el diseño de la plantilla con la forma y posición de los contactos metálicos. Se utilizó AutoCAD para el diseño de la plantilla con cuatro contactos metálicos dentro de una área con medidas de 22.4 x 22.4 cm<sup>2</sup> y una área interna de 1 mm<sup>2</sup> al centro de la plantilla, en donde se interconectan los cuatro contactos eléctricos. Este programa permitió realizar relaciones a escala con muy buena precisión, además de poder modificar anchos de línea y trazos inclinados para la elaboración de pistas electrónicas de buena calidad.

Una vez obtenido el diseño de la plantilla mostrado en la **figura 12**, fue necesario realizar la reducción a escala que permitiera obtener una mascarilla con las dimensiones adecuadas para que pudiera ser transferida al sustrato de 1.6 x 1.6 cm<sup>2</sup> y más aún obtener al centro de la mascarilla el área adecuada para la formación de los

microcontactos eléctricos que conforman al circuito. Para esta reducción se utilizó una cámara fotográfica para captar la plantilla, en cuarto oscuro con un tiempo de exposición de 10 segundos a una distancia de 6.70 metros entre la plantilla y la cámara. Se utilizó una cámara de alta resolución omega view 45D, la cual permitió realizar una reducción a escala, obteniendo una mascarilla con un área total de  $1 \text{ cm}^2$  y en teoría una reducción interna al centro de la mascarilla de 44.6 micras por 44.6 micras, dicha cámara utiliza una película de alta sensibilidad (kodak technical pan) de alto contraste a blanco y negro que resulta vital para el grabado de la mascarilla generando una buena resolución y calidad en el acabado de contactos eléctricos.

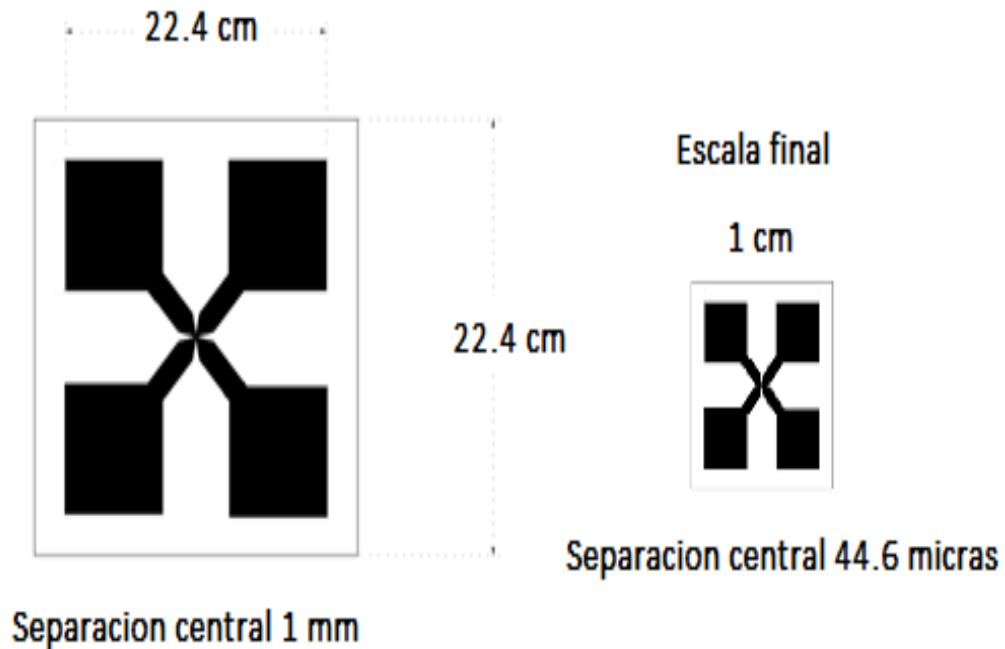
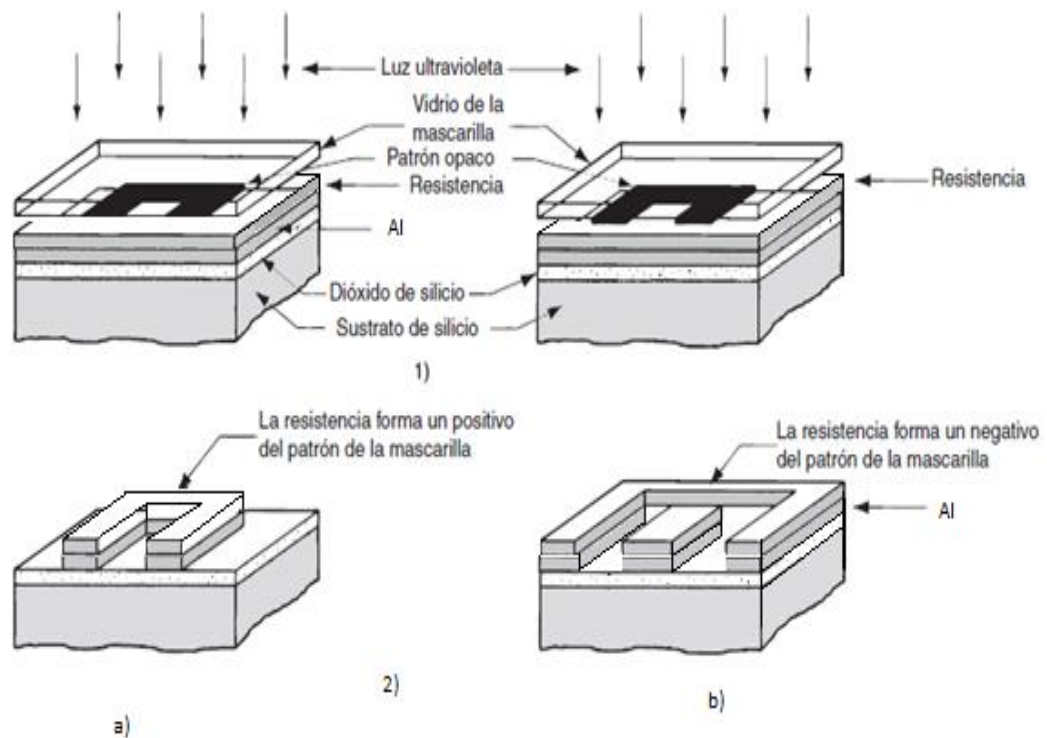


Figura 12. Diseño de mascarilla en centímetros para ser reducida a una escala de 22.4:1 mediante un proceso de reducción fotográfico.

### 4.3 Fotolitografía

El proceso de grabado de los contactos eléctricos con la mascarilla se realizó en un cuarto limpio con iluminación especial, lo que es necesario para evitar la contaminación de las muestras, utilizando la técnica de fotolitografía por luz ultravioleta (UV).

La fotolitografía o litografía óptica es una técnica que utiliza la radiación de luz ultravioleta con una longitud de onda de 365 nm a 436 nm para exponer una cubierta de material fotosensible depositado sobre la película de aluminio, transfiriendo así un patrón con zonas oscuras y claras que se coloca sobre la fotoresina. Utilizando una fotoresina positiva, la parte expuesta a la luz UV del material fotoresistente se vuelve soluble ante un agente revelante y la parte no expuesta permanece formando el patrón deseado después del revelado; por otra parte, en una fotoresina negativa la parte expuesta permanece insoluble y la parte no expuesta soluble ante el agente revelador como se ejemplifica en la **figura13**.



**Figura 13. Aplicación de: a) resistencia positiva y b) resistencia negativa, en la fotolitografía; para ambos tipos, la secuencia muestra: 1) la exposición a través de la mascarilla y 2) la resistencia que queda después del revelado (Groover 2010).**

La función del material fotosensible se caracteriza por su adherencia a la superficie del sustrato además de resistir los efectos del ataque químico, estos factores

le permiten lograr una buena resolución, siendo éste un término que describe la anchura mínima de los elementos y el espaciado que puede transferirse de la mascarilla a la superficie del sustrato mediante la fotosensibilidad, que es una medida de la respuesta a la intensidad de la luz incidente.

#### 4.3.1 Pasos para la elaboración de la fotolitografía

Para que la radiación por UV pueda usarse en el grabado del diseño que contiene la forma y posición de los contactos metálicos en la película de aluminio, se aplicó una pequeña cantidad de material fotosensible de tipo positivo Shipley S1805 (propilenglicol monometil acetato de éter) al centro del sustrato y mediante un proceso de recubrimiento asistido por giro *spin coating* se hizo girar a 4000 revoluciones por minuto durante 10 segundos, creando una capa delgada uniforme de 0.5 micras según fabricante sobre el sustrato (Si/SiO<sub>2</sub> - Al) (Shipley 2006). Posterior a la aplicación de la fotoresina se realizó un procedimiento de horneado a 110°C durante una hora. El propósito de este horneado es remover solventes, promover la adhesión y endurecer la resina por medio de polimerización por calentamiento (Groover 2010).

Una vez realizado el proceso de horneado, se alineó la mascarilla o plantilla para su exposición a la luz ultravioleta por 4 minutos para el grabado de los contactos eléctricos. Después de este paso, se procedió al revelado de la fotoresina.

El sustrato previamente expuesto a la luz UV se sumergió en una solución de revelado AZ 400 k a base de hidróxido de sodio (Clariant 2010) diluida en agua destilada a razón de 10 mililitros de revelador por 40 mililitros de agua destilada, hasta que la fotoresina expuesta a la luz ultravioleta y la parte de aluminio debajo de esta zona desapareció por decapado homogéneo, que no es más que una erosión por ataque químico que se da en un tiempo promedio de 12 minutos. Después del revelado se aplicó un enjuague con acetona y agua destilada con el fin de detener el proceso de revelado y remover la fotoresina remanente. A continuación se presenta un esquemático en la **figura 14** del proceso de litografía utilizado.

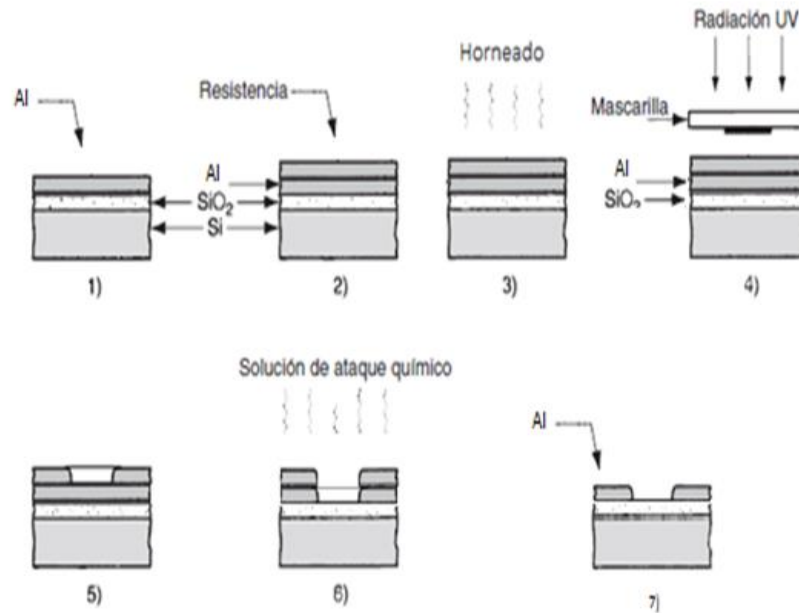
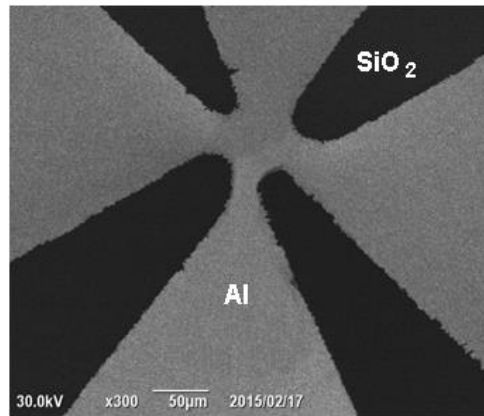


Figura 14. Proceso de fotolitografía aplicado a los sustratos de Si-SiO<sub>2</sub>-Al: 1) preparación de la superficie, 2) depósito de una capa de fotoresina, 3) horneado, 4) alineación de la mascarilla o plantilla y exposición a la luz ultra violeta, 5) patrón transferido, 6) revelado de la fotoresina, 7) lavado de la resina (Groover 2010).

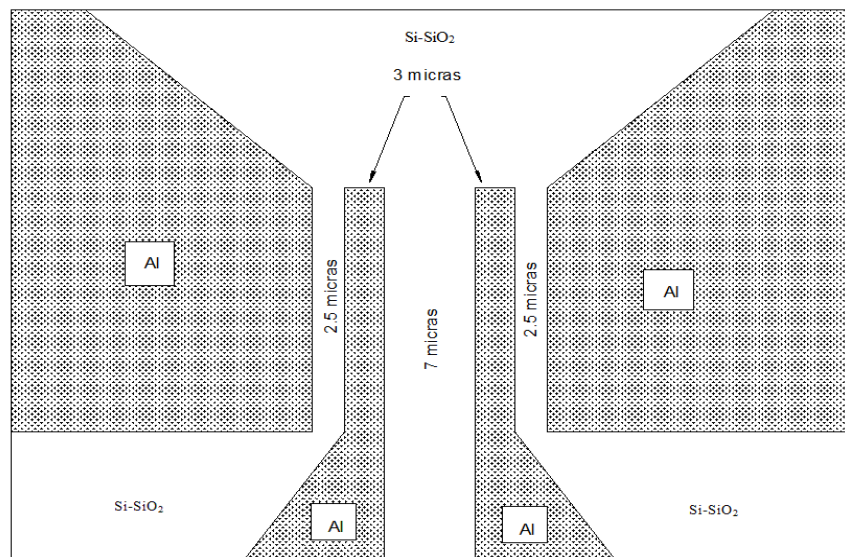
#### 4.4 Impresión fina de los microelectrodos con el FIB

La resolución máxima alcanzada con el proceso de litografía no logra los detalles necesarios al centro de las plantillas por lo que se optó por trabajar con grabados continuos de aluminio al centro (ver **figura 15**) común de los electrodos para posteriormente ser desbastados por erosión iónica con el FIB, con lo cual puede lograrse la resolución adecuada. Puede verse por microscopía electrónica de barrido el punto central en donde se interceptan los cuatro contactos metálicos de aluminio con la finalidad de dimensionar el área cerrada en donde se fabricará el acabado final de los 4 microcontactos eléctricos centrales.



**Figura 15.** Área de trabajo en donde se interceptan los 4 contactos metálicos de aluminio formando un área cerrada para su posterior erosión con mejor resolución proporcionada por el haz de iones.

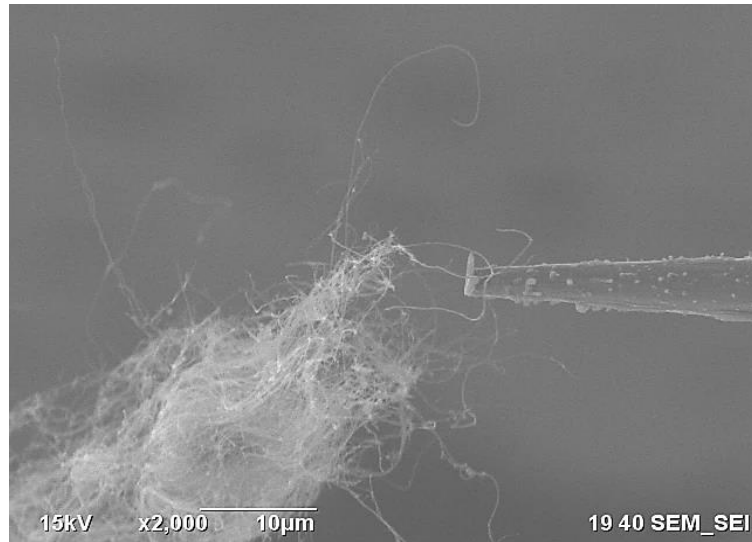
Para el grabado fino de los 4 microcontactos eléctricos, se utilizó el diseño mostrado en la **figura 16**, considerando las dimensiones de los nanotubos de carbono a ser colocados (con diámetros cercanos a los 100 nanómetros y longitudes del orden de 50 micras). Esta plantilla fue transferida a la película de aluminio por erosión iónica empleando el FIB, con el haz número 7 presentando un tiempo de proceso total de 45 minutos para el terminado del desbastado por iones.



**Figura 16.** Diseño de la plantilla con el acabado fino de las terminales de los electrodos erosionadas por FIB en el centro de los microcontactos eléctricos de aluminio obtenidos por litografía por UV para la medición por 4 puntas.

## 4.5 Micromanipulación de los nanotubos de carbono

La preparación de la muestra de MWCNT se realizó en seco, colocando una pequeña cantidad sobre un sustrato de (Si/SiO<sub>2</sub>-Al) con goma de cinta de carbono que los sujetara (aun enmarañados), dándole a la muestra mayor distribución espacial y con ello una mayor posibilidad de interactuar con la punta del manipulador aumentando la posibilidad de capturar un solo nanotubo de carbono como se muestra en la **figura 17**.



**Figura 17. Imagen de SEM donde se observa la punta del manipulador aproximándose a la maraña de nanotubos.**

Una vez que se pone en contacto la punta del micromanipulador con un solo MWCNT se suelda para que quede éste sujeto al manipulador y pueda ser movido y desplazado a las cercanías de las cuatro terminales de los microcontactos metálicos.

Resulta importante enfatizar la necesidad del equipo JEOL JIB 4500 para la realización de esta parte del trabajo, pues además de contar con el micromanipulador nos permite monitorear en tiempo real todas las maniobras necesarias para el desplazamiento y el acomodo del nanotubo mediante microscopia electrónica de barrido.

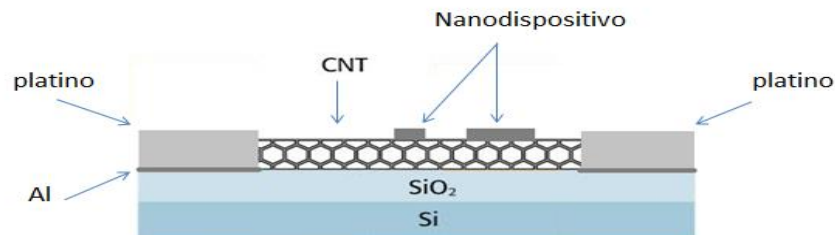
## 4.6 Soldadura del MWCNT a los microcontactos fabricados en el sustrato (Al-SiO<sub>2</sub>-Si)

Para depositar puntos de soldadura dentro del microscopio de haz dual (SEM/FIB) se emplea el sistema inyector de precursores gaseosos de platino (metilciclopentadienil CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Pt), mediante el siguiente procedimiento:

- 1.- Colocación del MWCNT sobre los 4 microcontactos eléctricos.
- 2.- Soldadura del MWCNT en las cuatro terminales de los microcontactos eléctricos de aluminio mediante el depósito de platino con puntos de 1 μm por 0.3 μm.
- 3.- Separación mediante erosión con FIB del MWCNT del micromanipulador.
- 4.- Se retira micromanipulador y se prepara el sustrato para retirarlo del equipo.

## 4.7 Fabricación de los nanodispositivos sobre el MWCNT

Una vez que el MWCNT se encuentra soldado a los cuatro microcontactos eléctricos, éste puede ser empleado como elemento conductor para la caracterización eléctrica de puntos de platino que pueden ser colocados sobre el MWCNT. Tales puntos pudieran fungir como nanodispositivos electrónicos que modifiquen el flujo electrónico a través del nanotubo de carbono multipared, estos puntos de dimensiones nanométricas se colocaron mediante el sistema de inyección de gases con el FIB y monitoreados en vivo por SEM, en la **figura 18** se esquematiza la colocación de dichos puntos.



**Figura 18.** Representación de los nanodispositivos colocados sobre el MWCNT.

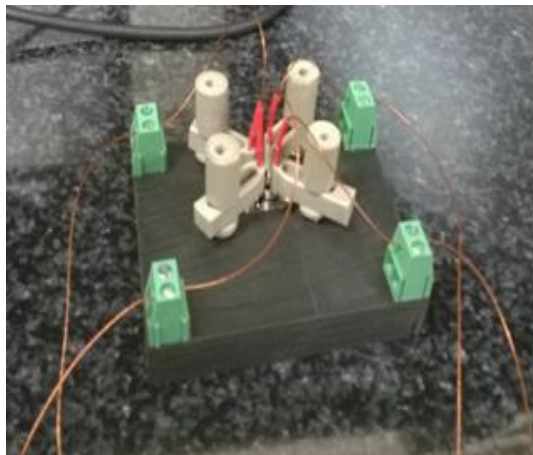


## 4.8 Mediciones eléctricas

Posterior al ensamblaje de los nanotubos de carbono se realizó la caracterización eléctrica sin y con presencia de los nanodispositivos para elucidar el efecto de su presencia sobre el comportamiento eléctrico del MWCNT.

### 4.8.1 Base para la caracterización eléctrica del MWCNT

Se maquinó una base con cuatro terminales móviles para la caracterización eléctrica por el método de las cuatro puntas como se muestra en la **figura 19**.



**Figura 19.** Base fabricada para realizar la caracterización eléctrica por el método de las 4 puntas.

### 4.8.2 Método de caracterización de 4 puntas o método de Kelvin

Para la caracterización eléctrica se utilizó el método de cuatro puntas o método de Kelvin descrito por (Czichos *et al.* 2006), como se muestra en la **figura 20**. Se empleó la fuente de alimentación Keithley 2400 y un sistema de adquisición de datos mediante Lab-View y la implementación de dos circuitos de uso vinculado.

En uno de los circuitos se hace circular una corriente del orden de  $\mu\text{A}$  (circuito exterior). Por el circuito interno se realiza la medición de la tensión donde prácticamente no circula corriente. La tensión por el voltímetro es expresada en este caso como lo muestra la ecuación (1):

$$V^+ = \varepsilon_{A^+} (I^+ R) - \varepsilon_B \quad (1)$$

Donde  $\varepsilon_A$  y  $\varepsilon_B$  representan los potenciales de contacto en cada una de las uniones. Se usan los superíndices (+) para indicar la dirección en que circula la corriente, el superíndice (-) es utilizado para indicar el cambio en la corriente de la polaridad de la fuente de tensión, pero sin alterar el resto del circuito.

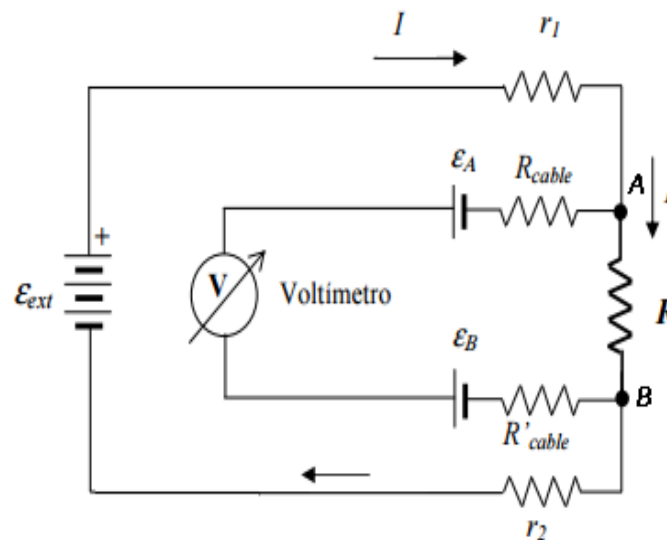


Figura 20. Circuito para determinar la resistencia de una muestra usando el método de las cuatro puntas, como la resistencia eléctrica del equipo de medición es muy alta toda la corriente circula por el circuito exterior y no hay caída de tensión en las  $R_{cables}$  (resistencia de los cables de conexión).  $\varepsilon_{ext}$  es la fuente externa de potencial,  $\varepsilon_A$  y  $\varepsilon_B$  son los potenciales de contacto.

Si se invierte la polaridad de la fuente de tensión, la tensión medida por el voltímetro será como lo muestra la ecuación (2):

$$-V^- = \varepsilon_A - (I^- R) - \varepsilon_B \quad (2)$$

Los valores de tensión y corriente indicados en la Ecuaciones (1) y (2) son los valores absolutos de lo que indican los instrumentos. Restando estas ecuaciones entre sí, tenemos la ecuación (3):

$$V^+ + V^- = (I^+ + I^-) / R \quad (3)$$

Por lo tanto, invirtiendo el sentido de circulación de la corriente y tomando la diferencia de los potenciales medidos, podemos anular el efecto de los potenciales de contacto. Más específicamente tenemos:

$$R = \frac{V^+ + V^-}{I^+ - I^-} = \frac{|V^+| + |V^-|}{|I^+| - |I^-|} \quad (4)$$

#### 4.9 Efectos causados por el haz de iones de galio

El haz de iones focalizado, es una herramienta empleada para corte, erosión y depósito de material, que funciona con iones de galio acelerados a 30 keV. Cuando iones altamente energéticos con la suficiente energía cinética colisionan con la estructura del material pueden causar desplazamientos atómicos que contribuyen a la formación de defectos que modifiquen las propiedades estructurales y eléctricas de los materiales (William *et al.* 2014).

Para analizar el daño que pudiera estar sufriendo nuestro sistema se realiza un estimado de la dosis de iones de galio a la que se exponen el MWCNT al momento de manipularlo para su ensamblaje y posterior caracterización eléctrica. Para ello es necesario conocer la corriente del haz de iones que se está empleando según su apertura numérica (en nuestro caso con el haz número 10 se tiene una corriente de 30 pA). Así pues la dosis de exposición está dada según la ecuación (5):

$$\text{Dosis} = \left[ \frac{\text{Corriente del haz de iones}}{\text{la carga de los iones } (3 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ (C)})} \text{ (tiempo en segundos)} \right] \frac{1}{\text{Área de escaneo del haz de iones}} = \text{Iones/cm}^2 \quad (5)$$

Para poder estimar la dosis total de exposición de iones de galio es necesario identificar las etapas del sistema, estableciendo un tiempo por etapa. Además se calcula el área de escaneo del haz de iones según el aumento que se esté manejando en cada una de las etapas del proceso de ensamblado.

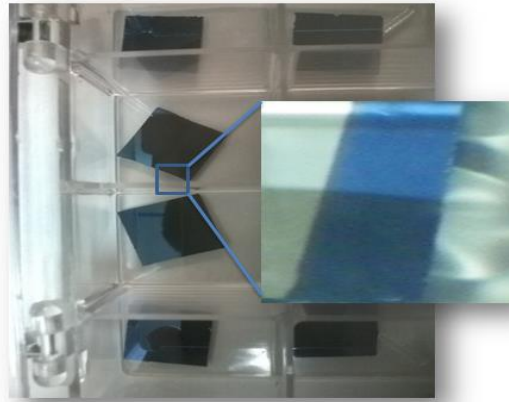
Una vez determinada la estimación de la dosis total a la que fue expuesto en nanotubo durante el procedimiento de ensamblado, se procedió a diseñar un experimento para evaluar el efecto en las propiedades eléctricas del nanotubo debido a su exposición a una dosis fija de iones de galio del mismo orden de magnitud que nuestra estimación previa.

## Capítulo 5. Resultados y discusiones

### 5.1 Obtención de los sustratos (Si-SiO<sub>2</sub>-Al)

#### 5.1.1 Crecimiento de óxido de silicio

Se obtuvieron sustratos de 1.6 x 1.6 cm<sup>2</sup> recubiertos de SiO<sub>2</sub> mediante oxidación térmica a 1150 °C por una hora en aire atmosférico, obteniendo una coloración azul marino fuerte como se muestra en la **figura 21**.



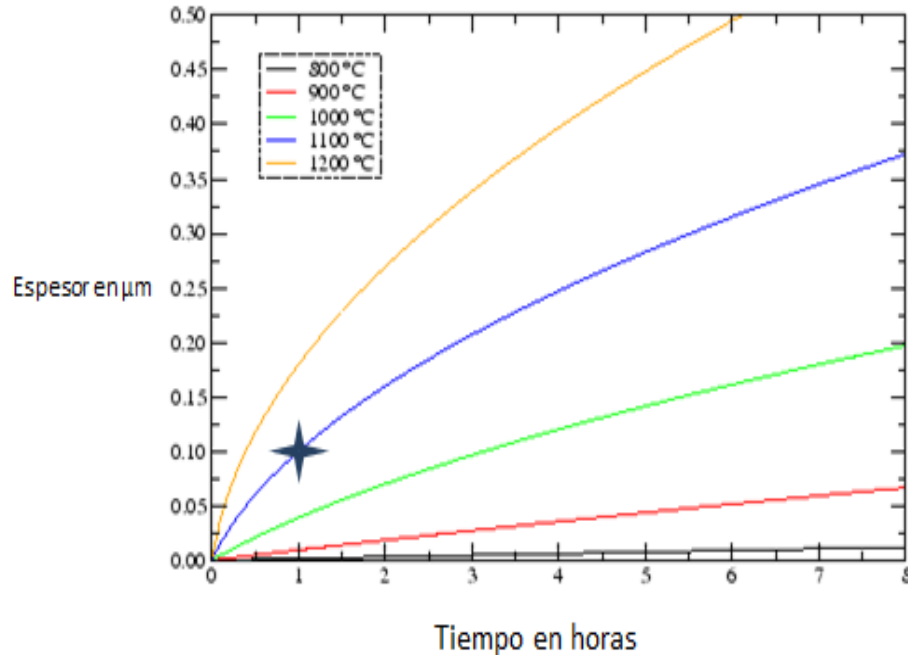
**Figura 21.** Coloración del SiO<sub>2</sub> obtenido por un procedimiento de horneado a 1150 °C en presencia de aire por una hora.

Dicha coloración se relaciona directamente con el espesor de la capa dieléctrica formada de SiO<sub>2</sub> como se muestra en la **tabla 1**.

**Tabla 1.** Coloración obtenida en relación al espesor de la capas de SiO<sub>2</sub>, tabla modificada de valores de SiO<sub>2</sub> ( Campbell *et al.* 2001).

Color	SiO <sub>2</sub> Espesor en Å
Plata	230
Café	530
Amarillo-Café	730
Rojo	970
<b><u>Azul</u></b>	<b><u>1000</u></b>
Azul profundo	1200
Azul pálido	1300

De la misma forma se estableció una relación entre la temperatura de horneado y el tiempo de exposición bajo una atmósfera oxidante como se muestra en la **figura 22** según los experimentos realizados por (Plummer 2000).



**Figura 22.** Relación tiempo-espesor para la formación de SiO<sub>2</sub>, estableciendo que a un tiempo de exposición de una hora y una temperatura de 1100 °C, se genera una capa dieléctrica de 0.1 micras de espesor; gráfico modificado de (Plummer 2000).

### 5.1.2 Depósito de aluminio por PVD

Se generó un recubrimiento homogéneo de aluminio con una coloración gris brillante indicando la poca presencia de contaminantes al momento de realizar la evaporación del metal. El depósito mostró una buena adherencia sobre la superficie del sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> en un área de 2.56 cm<sup>2</sup>, al evaporar 0.26 gramos de aluminio en un vacío de aproximadamente 10<sup>-6</sup> Torr, formándose una película delgada metálica de 0.5 micras de espesor. Para corroborar el espesor de la capa metálica depositada se utilizó microscopía electrónica de barrido y la aplicación de erosión iónica como lo muestra la **figura 23**. La película de aluminio presentó una buena resistencia física al interactuar con las puntas fabricadas (ver figura 18) para la formación de las conexiones eléctricas.

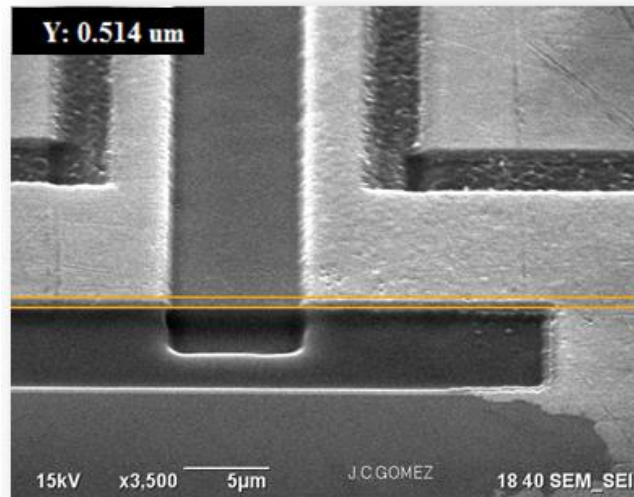


Figura 23. En esta imagen se realizó erosión iónica para determinar del espesor de la película de aluminio y mediante una imagen tomada por microscopia electrónica de barrido se estimó el espesor de la película de aluminio 0.514 micras.

## 5.2 Obtención de la mascarilla para el grabado de contactos metálicos

Para la formación de los contactos eléctricos, se obtuvo el negativo mostrado en la **figura 24** mediante un proceso de fotografía. Mostrando un área general de  $1\text{cm}^2$ , 4 contactos opacos de  $9\text{mm}^2$  cada uno y un área cerrada al centro de la plantilla de  $2500\text{µm}^2$ .

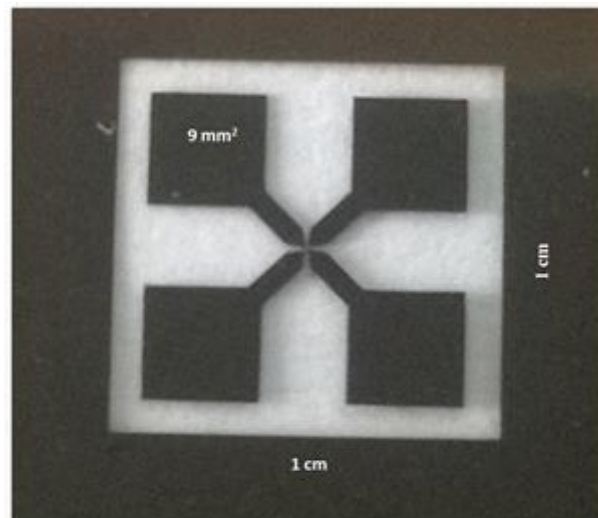


Figura 24. Mascarilla obtenida mediante la reducción de plantilla revelada en película fotográfica de alta sensibilidad (Kodak Technical pan) para la formación de cuatro contactos eléctricos.

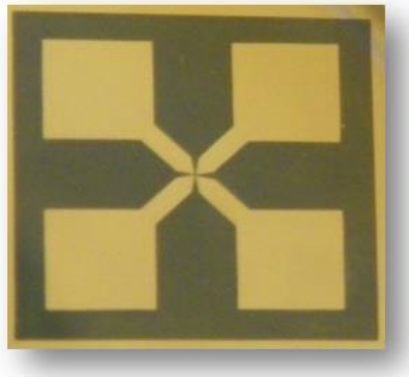
### 5.3 Impresión de contactos metálicos por medio de fotolitografía por UV

La **tabla 2** resume los parámetros óptimos para el proceso de fotolitografía mostrando los tiempos de horneado de la fotoresina colocada sobre el sustrato de (Si-SiO<sub>2</sub>-Al), la temperatura de exposición en el horno, el grabado por luz ultravioleta y el tiempo que duró el sustrato inmerso en el agente revelador a base de hidróxido de sodio AZK 400 en una concentración de 10 ml de revelador por 40 ml de agua destilada.

**Tabla 2. Tiempos de exposición empleados en la impresión de los contactos metálicos sobre el sustrato preparado de (Si-SiO<sub>2</sub>-Al).**

Temperatura del horno	Tiempo de horneado de la fotoresina S1805	Grabado por luz UV	Revelado en AZK 400	Tiempo de secado y enjuague en agua destilada
110 °C	1 hora	7 minutos	18 minutos	3 minutos

Los contactos metálicos quedaron impresos por el proceso de fotolitografía por luz ultravioleta como se muestra en la **figura 25**, en la cual se observa un buen contraste entre la periferia de los cuatro contactos metálicos de aluminio representados por las zonas claras y la capa de SiO<sub>2</sub> representado por la zona oscura.

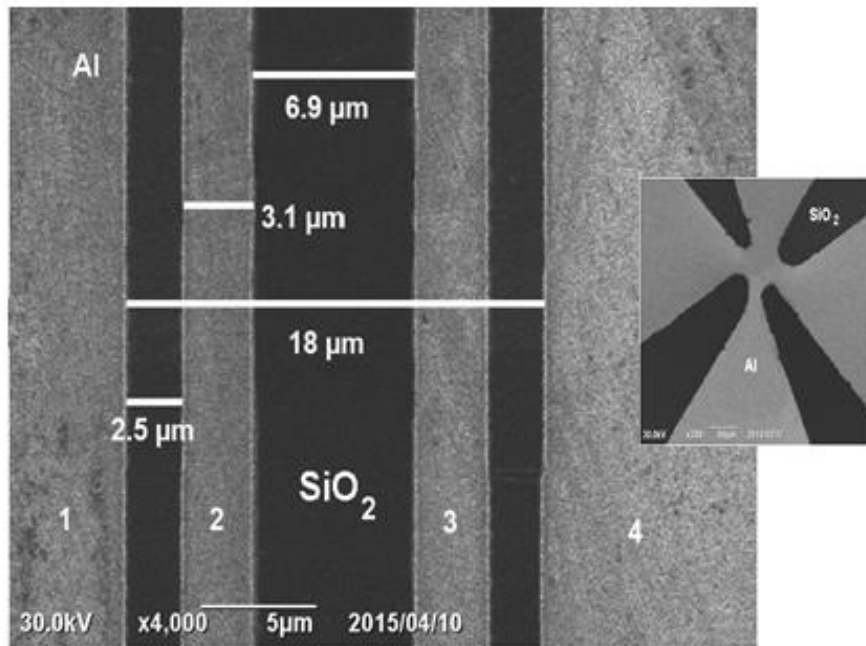


**Figura 25. Grabado de contactos metálicos de aluminio obtenidos por un proceso de fotolitografía por UV, las zonas claras muestran la película de aluminio mientras que la zona oscura muestra al sustrato de silicio recubierto por SiO<sub>2</sub>.**



## 5.4 Litografía por erosión iónica utilizando el FIB

Debido al gran tamaño de área presente al centro de la plantilla de  $2500 \mu\text{m}^2$  recubierta con película de aluminio, se aplicó erosión iónica mediante FIB a  $0.5 \mu\text{m}$  de profundidad a una inclinación de corrección de plano de  $52^\circ$ , quedando grabadas las cuatro terminales eléctricas como se muestra en la **figura 26**.



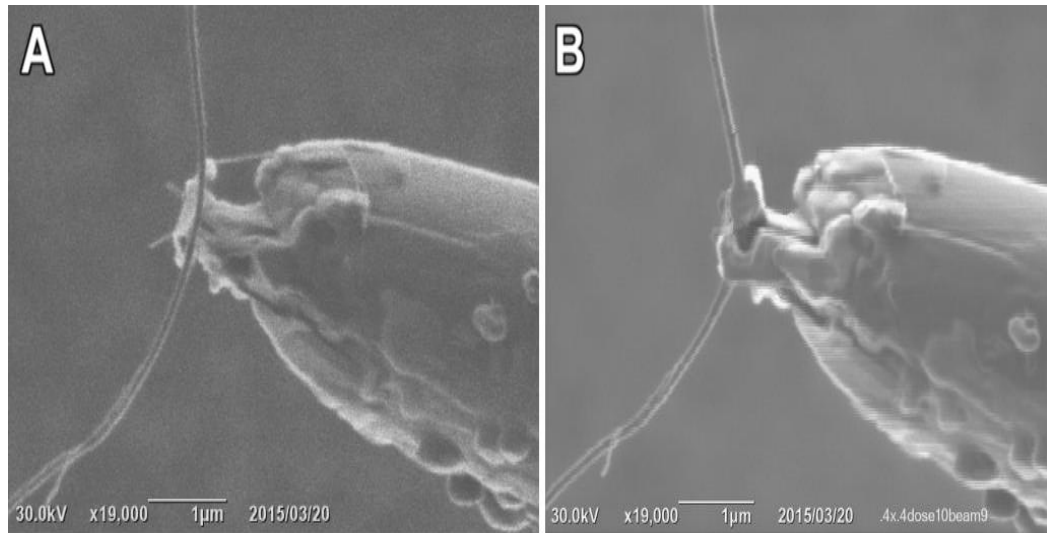
**Figura 26.** Las terminales de los contactos metálicos 1, 2, 3 y 4 quedaron grabados para la medición eléctrica por cuatro puntas.

La litografía por haz de iones focalizado mostró una buena homogeneidad de trazo y profundidad de erosión, permitiendo acondicionar la superficie de trabajo de manera altamente reproducible y sistemática.

La reducción de área de  $2500 \mu\text{m}^2$  permitió crear una plantilla de más de  $50 \mu\text{m}$  de longitud con una separación entre terminales de  $18 \mu\text{m}$  entre las terminales 1 – 4 y de  $7 \mu\text{m}$  entre los puntos 2 – 3 a lo largo del centro de la plantilla. Con ésto se obtuvo una extensa área de trabajo con medidas y características requeridas para la micromanipulación y soldadura del MWCNT con diámetros de  $100 \text{ nm}$  y longitudes de  $28 \mu\text{m}$ .

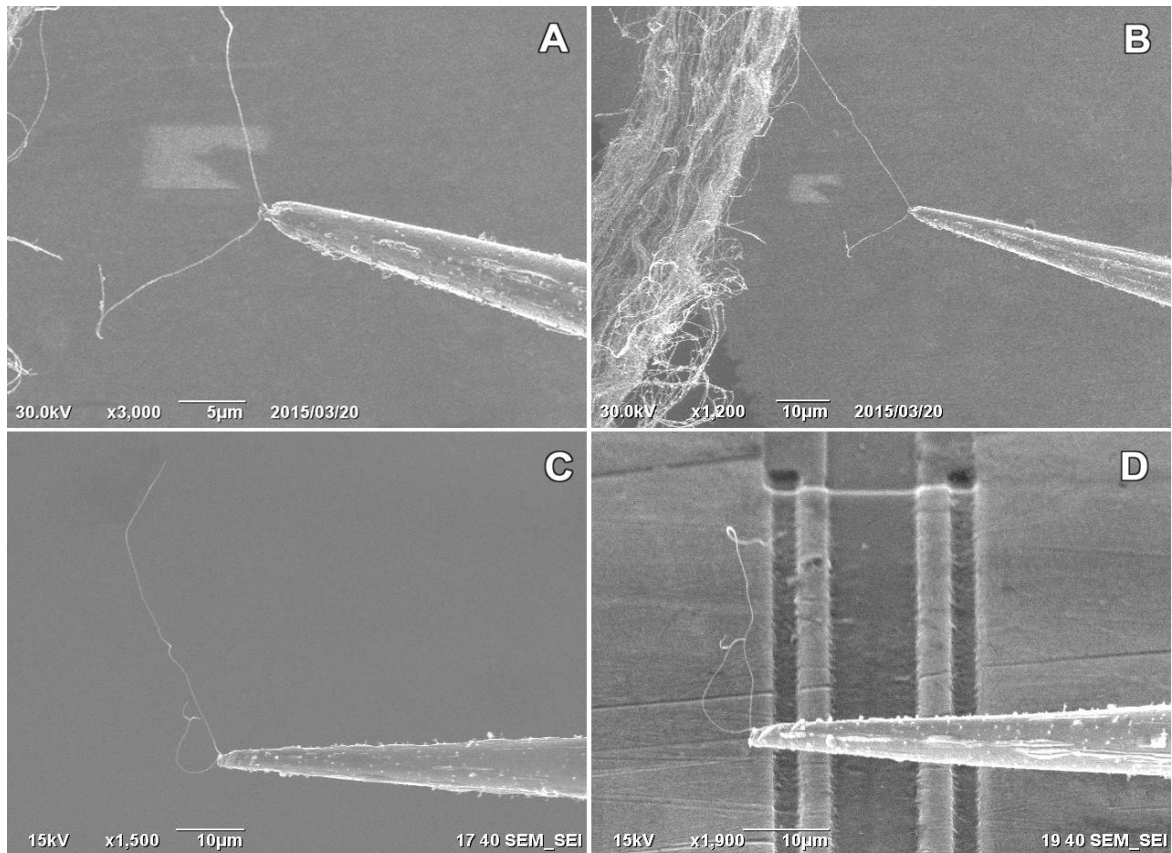
## 5.5 Manipulación individual de MWCNT

Se comenzó capturando un solo nanotubo de carbono con el manipulador del JEOL FIB-4500 SEM/FIB. El procedimiento mostrado en la **figura 27**, consiste en hacer contacto con un solo nanotubo de carbono, como se muestra en la imagen **(A)**, para su posterior soldadura al mismo manipulador, como se muestra en la imagen **(B)**, mediante el sistema de inyección de gases empleando el gas organometálico de platino.



**Figura 27.** En **(A)** se muestra la colocación del manipulador por debajo del MWCNT, en **(B)** el MWCNT fue soldado al manipulador mediante el sistema de inyección de gases empleando el gas organometálico de platino.

La imagen **(A)** de la **figura 28** se muestra un primer corte a uno de los extremos del MWCNT mediante FIB para ser removido de la maraña de CNTs como se muestra en la imagen **(B)** de la **figura 28**. En **(C)** se muestra el segundo corte del MWCNT listo para su manipulación y acomodo sobre los contactos de la plantilla; en la imagen **(D)** se puede apreciar cómo con el mismo manipulador se realizó la aproximación del MWCNT hacia la zona con las terminales de los cuatro contactos metálicos. Cabe señalar que el procedimiento se realizó mediante observación en vivo por microscopía electrónica de barrido, para controlar todos y cada uno de las maniobras realizadas.



**Figura 28.** En (A) se realizó un primer corte con FIB para retirar el MWCNT del resto de los nanotubos de carbono; en (B) se realiza movimiento con el manipulador para extraer el MWCNT y realizar un segundo corte; en (C) se retira el MWCNT ya seccionado para su traslado al centro de los cuatro contactos metálicos obtenidos por FIB como se muestra en (D).

## 5.6 Soldadura del MWCNT en los cuatro contactos metálicos de aluminio

Posterior a la colocación del MWCNT a las cercanías de los contactos metálicos, fue necesario realizar la soldadura del nanotubo de carbono sobre las cuatro terminales de aluminio mediante el sistema de inyección de gases con platino, como se ilustra en la **figura 29**. Para ello fue colocado uno de los extremos del MWCNT sobre la terminal número 1 para su soldadura como se muestra en imagen (A), permitiendo facilitar la montura del CNT sobre los cuatro contactos eléctricos. En la imagen (B), se aprecia el traslado del MWCNT soldado al manipulador hacia la terminal 4, pasando sobre las

terminales internas 2 y 3 para su posterior soldadura como se presenta en la imagen (C). De este modo el nanotubo de carbono queda soldado en cuatro puntos mediante depósito de platino formando la interconexión que permitió la caracterización eléctrica del cable nanométrico por el método de las 2 y 4 puntas.

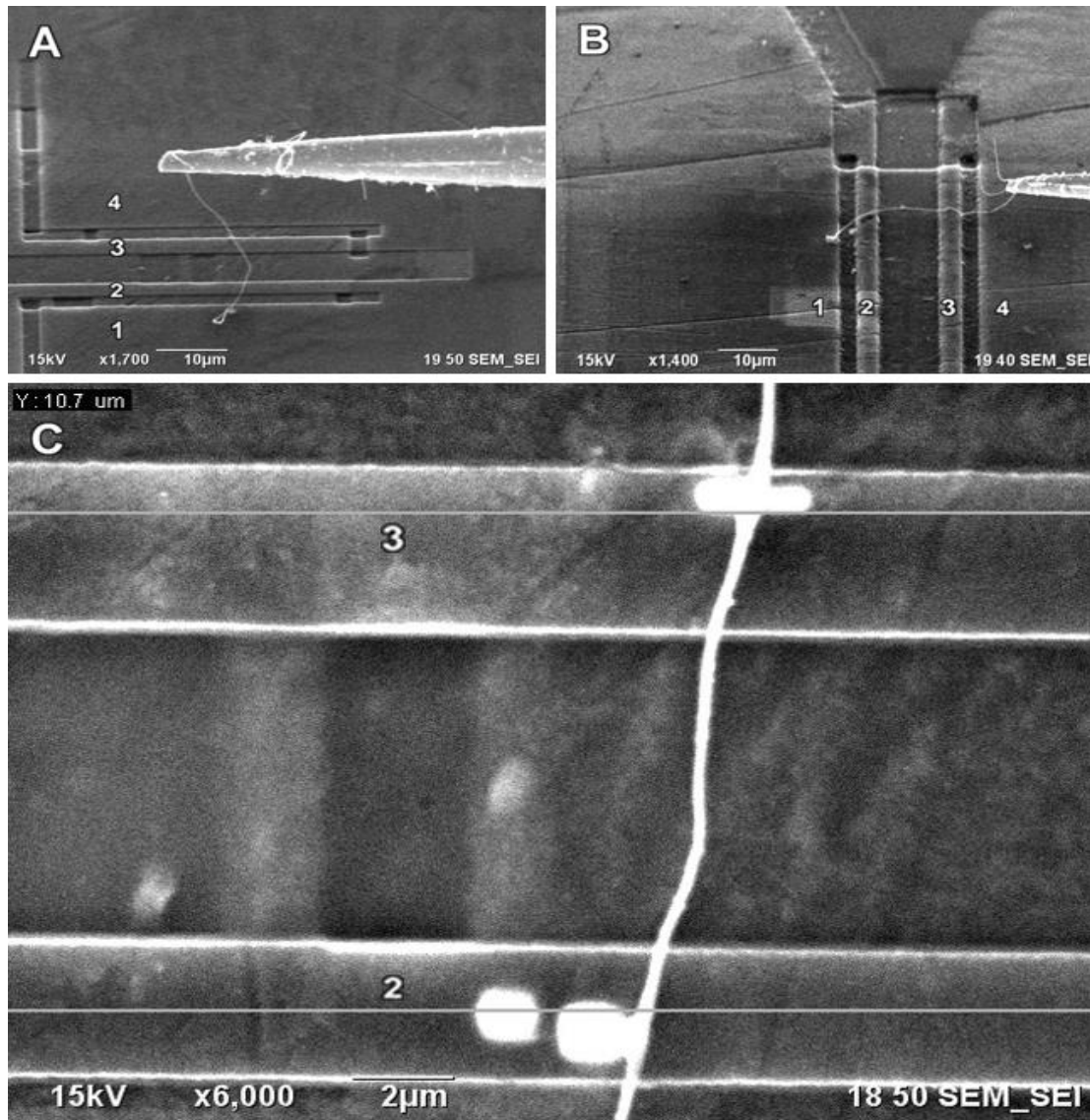
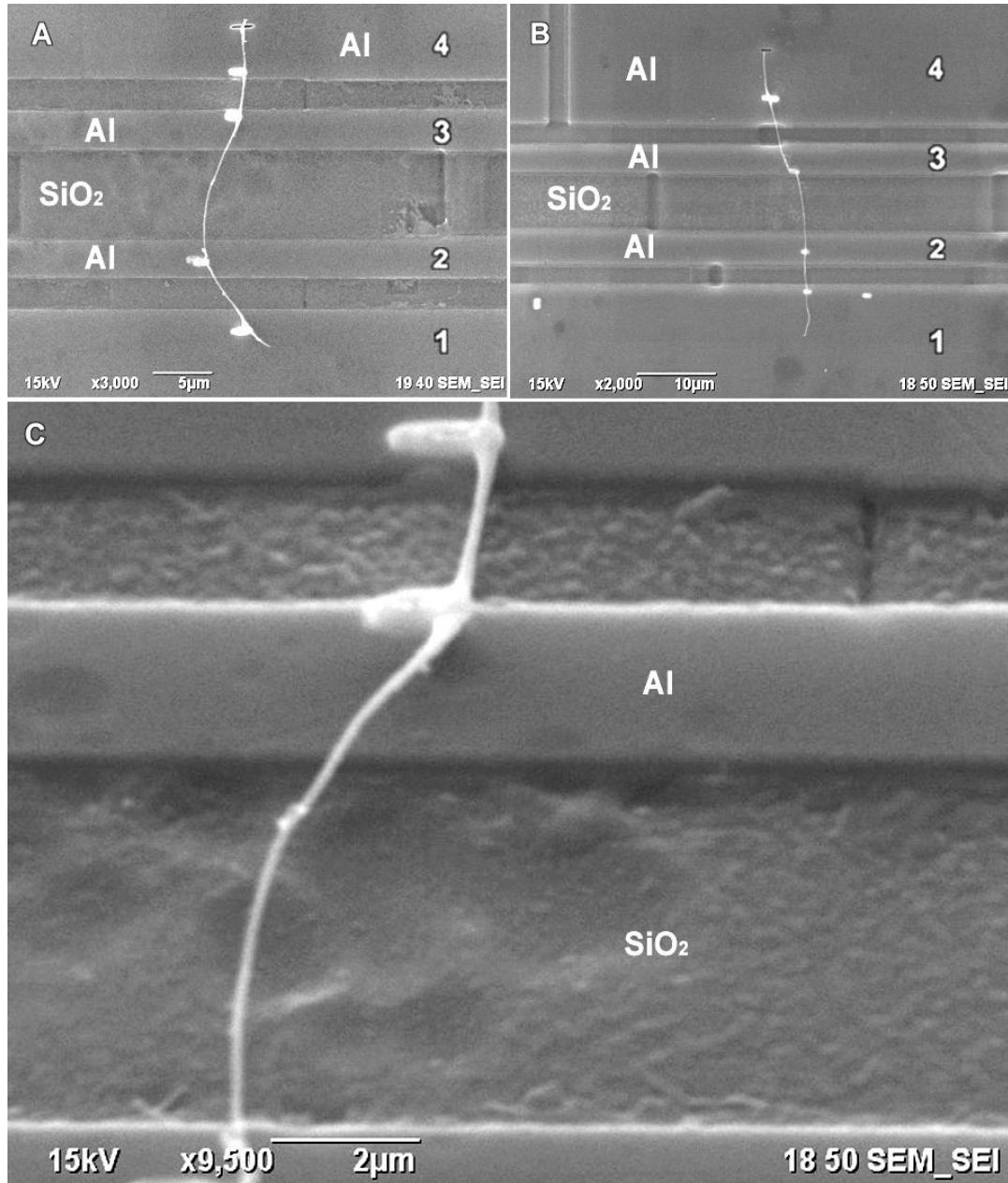


Figura 29. En (A) se suelda la punta del MWCNT a la terminal número 1 aluminio con platino, en (B) se traslada el MWCNT a la terminal número 4 pasando por 2 y 3 para su posterior soldadura como se muestra en la imagen (C).

Realizando el procedimiento mostrado en la **figura 29**, se ensamblaron los montajes que se muestran en la **figura 30**. En ambos sistemas (**figura 30-A** y **figura**

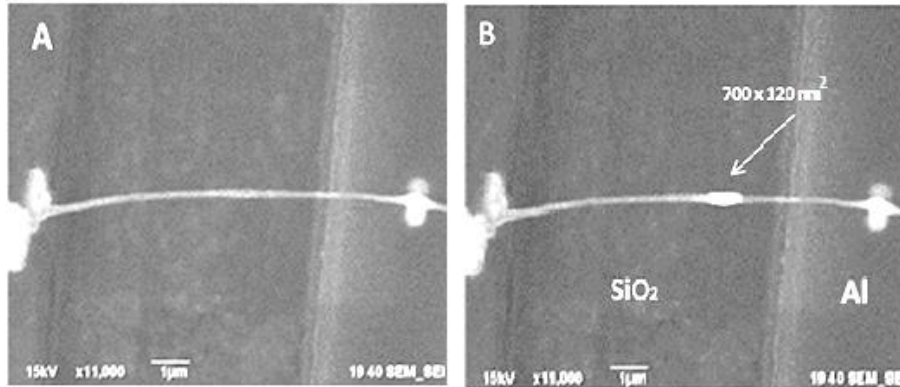
**30-B)**, los nanotubos de carbono quedaron suspendidos entre las terminales y el  $\text{SiO}_2$  como se muestra en la imagen **(C)**, para evitar que pudiera existir alguna interferencia eléctrica causada por el contacto físico entre el nanotubo y el sustrato.



**Figura 30.** En (A) y (B) se muestran dos montajes distintos ensamblados mediante SEM/FIB y depósito organometálico de platino, para su posterior caracterización eléctrica. En la imagen (C) se muestra el ensamblaje del MWCNT sobre las pistas de aluminio formadas mediante FIB, asegurando que el contacto eléctrico solo se realizó mediante la siguiente ruta (Al – MWCNT - Pt).

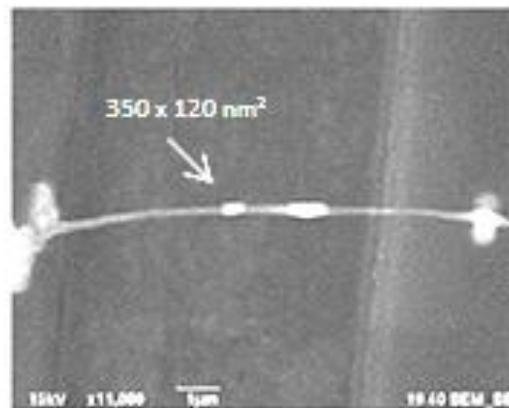
## 5.7 Especificaciones del depósito de los nanodispositivos

Con el sistema de inyección de gases, se realizó el depósito de dos puntos de platino que funcionan como nanodispositivos electrónicos sobre la estructura del nanotubo de carbono mostrado en la **figura 31** (A), el cual corresponde al MWCNT soldado en el montaje (B) de la **figura 30**. Se coloca un primer punto de  $(700 \times 120) \text{ nm}^2$  como se muestra en la **figura 31** (B)



**Figura 31.** En (A) se muestra el CNT sin depósitos de platino; en (B) se muestra el primer punto de platino colocado sobre el nanotubo de carbono.

En la **figura 32** se muestra la colocación en serie de un segundo punto de platino de  $(350 \times 120) \text{ nm}^2$  separado una distancia de un micrómetro del primer punto de  $(700 \times 120) \text{ nm}^2$ .



**Figura 32.** Se muestran el segundo punto de platino de  $350 \times 120 \text{ nm}^2$  colocado en serie.

La caracterización eléctrica se realizó antes y después de cada uno de los depósitos de platino para determinar la función que estos puntos pudieran tener como nanodispositivos electrónicos modificando el comportamiento eléctrico a través del MWCNT.

## 5.8 Caracterización eléctrica mediante el método de las dos y cuatro puntas

### 5.8.1 Cotas de los sistemas montados para su caracterización eléctrica

En los montajes (A) y (B) mostrados en la **figura 30** fueron medidas mediante SEM las separaciones entre los depósitos de platino aplicados como soldadura a los microcontactos eléctricos, mostrando distintas separaciones entre depósitos como se muestra en la **tabla 3**.

**Tabla 3.** Los montajes (A) y (B) fueron medidos mediante SEM obteniendo la separación entre terminales con respecto a los puntos de soldadura de platino para ambos sistemas.

<b>Montaje (A)</b>	
<b>Terminales</b>	<b>Distancia</b>
1 - 2	6.6 $\mu\text{m}$
2 - 3	10.6 $\mu\text{m}$
3 - 4	2.8 $\mu\text{m}$
1 - 4	20.0 $\mu\text{m}$

<b>Montaje (B)</b>	
<b>Terminales</b>	<b>Distancia</b>
1 - 2	3.5 $\mu\text{m}$
2 - 3	10.3 $\mu\text{m}$
3 - 4	8.5 $\mu\text{m}$
1 - 4	22.3 $\mu\text{m}$

### 5.8.2 Caracterización eléctrica de los MWCNT previo al depósito de los nanodispositivos

La caracterización de los montajes **(A)** y **(B)** mostrados en la **figura 29** se realizó mediante un barrido en voltaje para ambos sistemas como se muestra en la **tabla 4**, limitando la corriente aplicada al MWCNT a 3  $\mu\text{A}$ .

**Tabla 4. Voltajes aplicados para la caracterización de los montajes (A) y (B).**

Voltajes de barrido (corriente limitada a 3 $\mu\text{A}$ )
---

-10 mV a 10 mV
----------------

-20 mV a 20 mV
----------------

-30 mV a 30 mV
----------------

-40 mV a 40 mV
----------------

-50 mV a 50 mV
----------------

-90 mV a 90 mV
----------------

Los valores de voltaje y de corriente obtenidos mediante una tarjeta de adquisición de datos de propósito general, fueron interpretados y analizados para determinar el valor aceptado de la resistencia eléctrica mostrada por cada uno de los MWCNT montados en los montajes **(A)** y **(B)** de la **figura 30**. Además se obtuvo la gráfica de su comportamiento eléctrico por los métodos de las dos y cuatro puntas. En el gráfico mostrado en la **figura 32** se muestra el comportamiento lineal presentado por el montaje **(A)** mostrado en la **figura 30**, el cual fue caracterizado por el método de las dos puntas entre las terminales 1 y 4.

En las figuras 33 y 34 la pendiente representa la conductancia del material, la cual resulta ser inversamente proporción a la resistencia



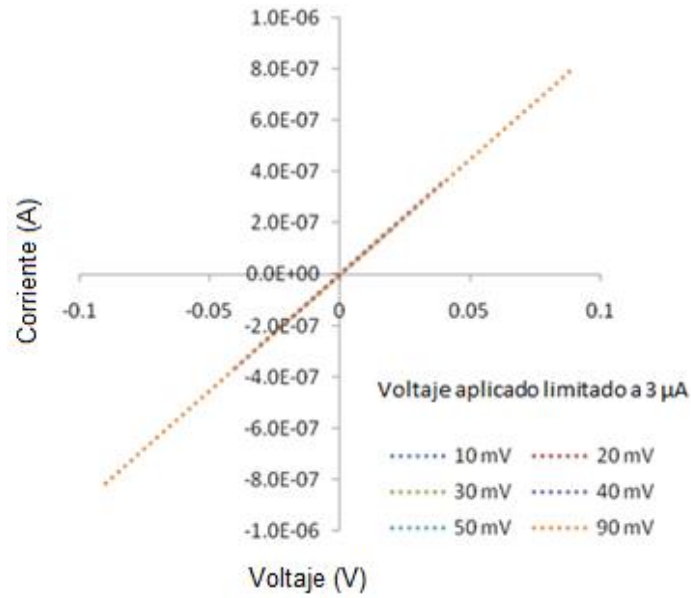


Figura 33. Comportamiento lineal mostrado por el MWCNT soldado en el montaje (A) mostrado en la figura 30 por el método de las dos puntas (distancia entre puntos 20 μm).

En la **figura 34** se muestra el comportamiento lineal del mismo montaje (A), mostrado por el método de las cuatro puntas.

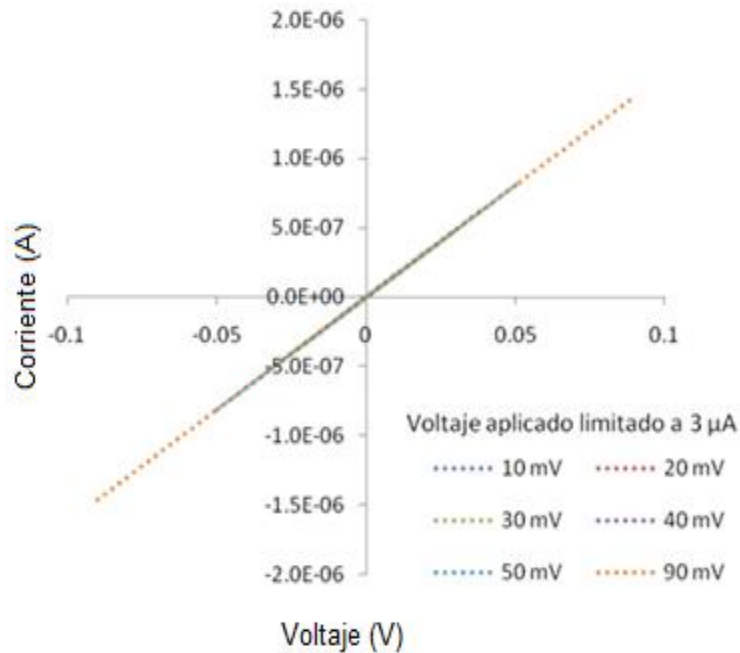


Figura 34. Comportamiento lineal mostrado por el MWCNT montado en el sistema (A) utilizando el método de las cuatro puntas (distancia entre puntos 10.6 μm).

Las características eléctricas obtenidas por ambos métodos para el MWCNT montado en el montaje (A) mostrado en la **figura 30** son resumidas en la **tabla 5**.

**Tabla 5. Parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización eléctrica del montaje (A) por el método de las dos y cuatro puntas respectivamente.**

Valores para el montaje (A) por el método de las 2 puntas						
Longitud (μm)	Diámetro (nm)	Corriente (μA)	Densidad de corriente A / cm <sup>2</sup>	Resistencia (kΩ)	Resistividad ρ (Ωm)	Conductividad σ (S/m)
20	100	0.8	10.18 x 10 <sup>3</sup>	111 ± 1.15%	4.35 x 10 <sup>-5</sup>	22 938
Valores para el montaje (A) por el método de las 4 puntas						
Longitud (μm)	Diámetro (nm)	Corriente (μA)	Densidad de corriente A / cm <sup>2</sup>	Resistencia (kΩ)	Resistividad ρ (Ωm)	Conductividad σ (S/m)
10.6	100	1.46	18.58 x 10 <sup>3</sup>	61.75 ± 0.3%	4.57 x 10 <sup>-5</sup>	21 855

Como se observa en las figuras **33** y **34** todos los barridos se traslapan uno sobre otro de forma lineal, por lo cual se tomó el barrido de -90 mV a 90 mV para el cálculo de la conductancia.

De igual forma para el montaje (B) mostrado en la **figura 30**, se realizó la gráfica de la respuesta eléctrica del sistema como se muestra en la **figura 35**, en donde nuevamente la pendiente de la recta corresponde a la conductancia del sistema, la cual es inversamente proporcional a su resistencia.

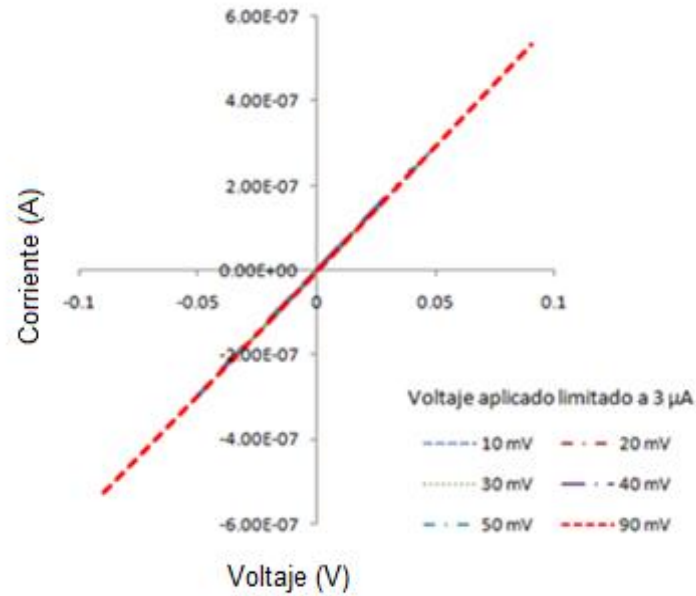


Figura 35. Comportamiento lineal mostrado por el MWCNT soldado en el montaje (A) utilizando el método de las cuatro puntas (distancia entre puntos 22.3  $\mu$ m).

En la **figura 36** se muestra el comportamiento del MWCNT soldado en el montaje (B) caracterizado por el método de las cuatro puntas.

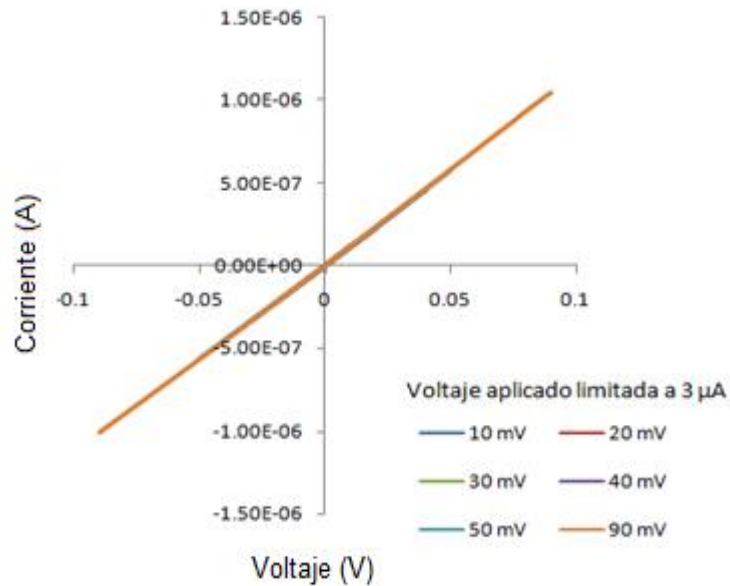


Figura 36. Comportamiento lineal mostrado por el MWCNT soldado en el montaje (B) al caracterizar eléctricamente por el método de las cuatro puntas (distancia entre puntos 10.3  $\mu$ m).

La información eléctrica obtenida por ambos métodos para el montaje **(B)** es mostrada en la **tabla 6**.

**Tabla 6. Parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización eléctrica del montaje (B) por el método de las dos y cuatro puntas respectivamente.**

Valores para montaje (B) por el método de las 2 puntas						
Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro (nm)	Corriente ( $\mu\text{A}$ )	Densidad de corriente $\text{A} / \text{cm}^2$	Resistencia ( $\text{k}\Omega$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Conductividad $\sigma$ (S/m)
22.3	100	0.530	$6.74 \times 10^3$	$170 \pm 1.7\%$	$5.98 \times 10^{-5}$	16 718

Valores montaje (B) por el método de las 4 puntas						
Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro (nm)	Corriente ( $\mu\text{A}$ )	Densidad de corriente $\text{A} / \text{cm}^2$	Resistencia ( $\text{k}\Omega$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Conductividad $\sigma$ (S/m)
10.3	100	1.05	$13.36 \times 10^3$	$87.58 \pm 1.3\%$	$6.67 \times 10^{-5}$	14 974

El comportamiento óhmico mostrado por nuestros sistemas, nos permiten acudir a la conocida relación:

$$V = I \cdot R \quad (5)$$

$$I = (1/R) V \quad (6)$$

Por otro lado sabemos que la ecuación de una recta que pasa por el origen en donde b es la intersección con el eje "y", se define como:

$$y = mx + b \quad (7)$$

De las ecuaciones (6) y (7) se puede determinar que el valor de las rectas en nuestras gráficas corresponde al inverso de la resistencia, es decir la conductancia.

$$m = 1/R \quad (8)$$

De las **figuras 33, 34, 35 y 36** se obtuvieron los valores de las pendientes de las rectas a partir de las cuales se calculó la resistencia y algunos otros parámetros eléctricos mostrados en la **tabla 7**.

**Tabla 7. Valores de resistencia, resistividad y conductividad, estimados a partir de la pendiente de las curvas I vs V de los montajes (A) y (B).**

Valores para el montaje (A) por el método de las 2 puntas			
Conductancia $\Omega^{-1}$ (S)	Resistencia (k $\Omega$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega$ m)	Conductividad $\sigma$ (S/m)
9 $\mu$ S	111.111	4.363 x 10 <sup>-5</sup>	22 918
Valores para el montaje (A) por el método de las 4 puntas			
Conductancia $\Omega^{-1}$ (S)	Resistencia (k $\Omega$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega$ m)	Conductividad $\sigma$ (S/m)
16.8 $\mu$ S	59.523	4.410x 10 <sup>-5</sup>	22 674
Valores para el montaje (B) por el método de las 2 puntas			
Conductancia $\Omega^{-1}$ (S)	Resistencia (k $\Omega$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega$ m)	Conductividad $\sigma$ (S/m)
6 $\mu$ S	166.666	5.869 x 10 <sup>-5</sup>	17 036
Valores para el montaje (B) por el método de las 4 puntas			
Conductancia $\Omega^{-1}$ (S)	Resistencia (k $\Omega$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega$ m)	Conductividad $\sigma$ (S/m)
11.3 $\mu$ S	88.495	6.747x 10 <sup>-5</sup>	14,819

De los valores de resistencia obtenidos en las **tablas 5, 6 y 7** se puede inferir el valor de la resistividad según la ecuación (9).

En donde R representa la resistencia del material en función de la longitud del MWCNT, el área de la sección transversal (A) del MWCNT estimada como una superficie continua de 100 nm de diámetro y ( $\rho$ ) como la resistividad del material.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (9)$$

Por otra parte, los valores de resistividad y conductividad eléctrica obtenidos en el presente trabajo por el método de las dos puntas se pueden comparar con los obtenidos por (Kulshrestha *et al.* 2010), empleando el mismo método de caracterización eléctrica por dos puntas **tabla 8**.

**Tabla 8. Valores de resistividad y conductividad obtenidos en el presente trabajo, comparados con los presentados por (Kulshrestha *et al.* 2010).**

Datos comparativos de resistencia, resistividad y conductividad				
Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Resistencia ( $\text{K}\Omega$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Conductividad $\sigma$ ( $\text{S/m}$ )	Trabajos previos
3	15.200	$4.815 \times 10^{-5}$	20 768	Kulshrestha <i>et al.</i> (2010) AIP, 97, 222102 SEM-GIS
20	111.027	$4.359 \times 10^{-5}$	22 941	El presente trabajo

Como punto de comparación se incluye la **tabla 9** con valores de resistividad y conductividad para distintos metales reportados en la literatura. Puede observarse que el MWCNT empleado es un buen conductor eléctrico comparado con el grafito, utilizado actualmente en innumerables aplicaciones electrónicas tales como, pantallas flexibles, antenas, baterías, fotodetectores y transistores de alta frecuencia, tan solo por mencionar algunos.

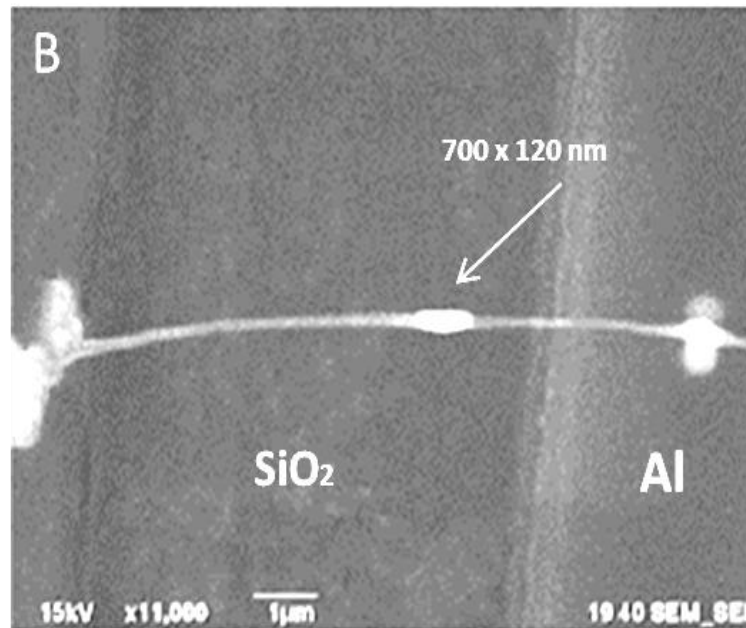
De igual forma (Lide, 2000) establece que la resistividad  $\rho$  para algunos materiales a  $20^\circ\text{C}$ , para los que  $\rho < 10^{-6} \Omega\text{m}$  son buenos conductores, los materiales para los que  $10^{-3} \Omega\text{m} < \rho < 1 \Omega\text{m}$  son conductores pobres (semiconductores) y los materiales para los que  $\rho > 10^6 \Omega\text{m}$  son buenos dieléctricos

Tabla 9. Valores de resistividad y conductividad de algunos materiales, datos obtenidos de Handbook of chemistry and physics, 58<sup>a</sup>. ed., (Luo 2010).

Resistividad y conductividad de algunos materiales a 23 °C		
<i>Material</i>	$\rho$ ( $\Omega m$ )	$\sigma$ (S/m)
Aluminio	$2.65 \times 10^{-8}$	$37.733 \times 10^6$
Cobre	$1.67 \times 10^{-8}$	$59.880 \times 10^6$
Hierro	$9.71 \times 10^{-8}$	$10.298 \times 10^6$
Oro	$2.35 \times 10^{-8}$	$42.553 \times 10^6$
Plata	$1.59 \times 10^{-8}$	$62.893 \times 10^6$
Platino	$1.1 \times 10^{-7}$	$9.090 \times 10^6$
Grafito	$1.459 \times 10^{-5}$	$68.540 \times 10^3$
<b>***MWCNT***</b>	$4.359 \times 10^{-5}$	$22.941 \times 10^3$
Germanio (puro)	$4.1 \times 10^{-1}$	2
Silicio	$6.402 \times 10^2$	$1.562 \times 10^{-3}$

### 5.8.3 Caracterización eléctrica de nanodispositivos de Pt colocados sobre un MWCNT individual

Uno de los objetivos primordiales del presente trabajo de tesis consiste en determinar el efecto que causa la presencia de un depósito de Pt de dimensiones nanométricas sobre las propiedades eléctricas del MWCNT. En primera instancia se aplicó un punto de 700 nm x 120 nm como se muestra en la **figura 37**.



**Figura 37.** Depósito de un punto de platino de 700 nm x 120 nm sobre el MWCNT soldado en el montaje (B) mostrado en la figura 30-B.

Posterior al depósito se realizó la caracterización eléctrica por el método de las cuatro puntas del montaje (B) para determinar el efecto eléctrico causado por la presencia de tal punto de platino sobre el MWCNT. La grafica I vs V nos muestra el comportamiento eléctrico del sistema en la **figura 38**. La pendiente mostrada representa la conductancia, que es el valor inverso de la resistencia eléctrica. Puede observarse como el comportamiento óhmico es preservado en el sistema.



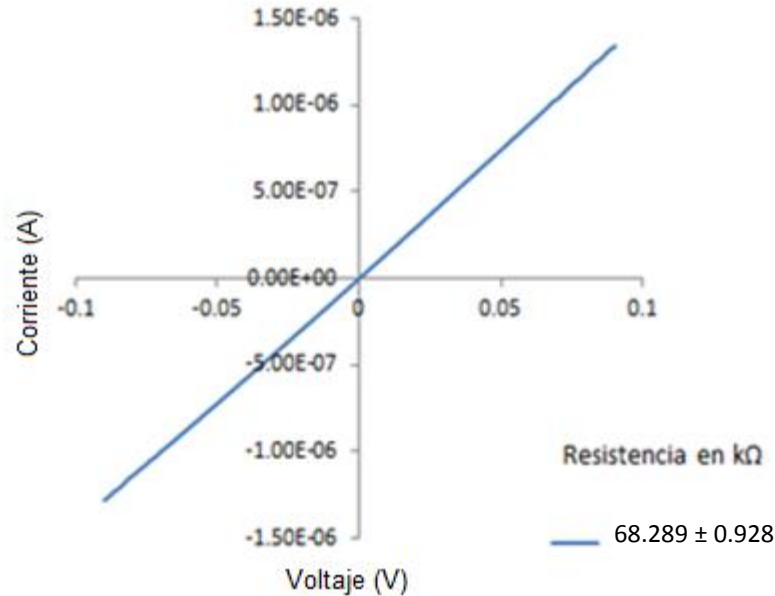


Figura 38. Comportamiento lineal mostrado por el montaje (B) de la figura 30-B, posterior al depósito de platino de 700 nm x 120 nm sobre la estructura del MWCNT.

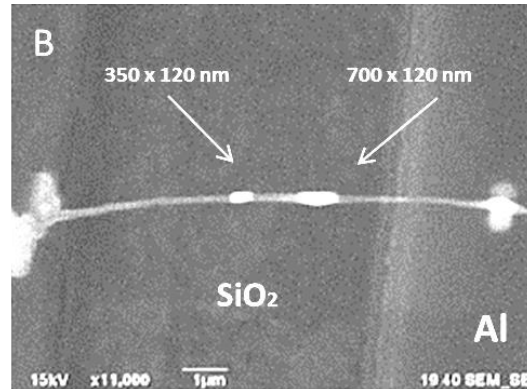
En la **tabla 10** se resumen los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica realizada posterior al depósito de platino.

Tabla 10. Parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización eléctrica del sistema (B) por el método de las dos y cuatro puntas respectivamente en presencia de un punto de platino de 700 nm x 120 nm sobre el MWCNT.

Valores para el montaje (B) con el método de las 4 puntas				
Conductancia $\Omega^{-1}$ (S)	Resistencia K $\Omega$	Resistividad $\Omega\text{m}$ ( $\rho$ )	Conductividad S/m ( $\sigma$ )	Variación
14.6 $\mu\text{S}$	$68.289 \pm 0.928$	$5.207 \times 10^{-5}$	19,204	22.10%

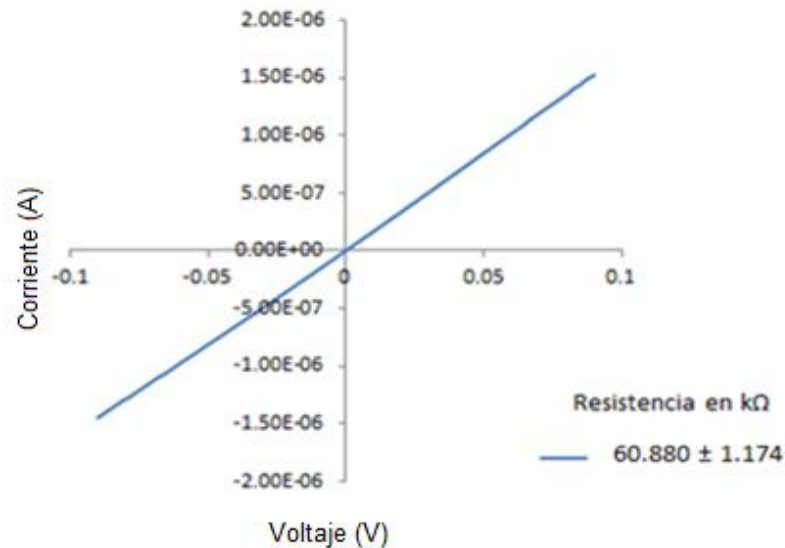
Una vez determinado el efecto eléctrico causado por el depósito de un punto de platino sobre la estructura del MWCNT, observando una reducción en la resistencia eléctrica del sistema (B) y por lo tanto un aumento en la conductividad eléctrica del sistema, se realizó un segundo depósito de platino de 350 nm x 120 nm en serie al

primer nanodispositivo de 700 nm x 120 nm en el montaje (B) como se muestra en la **figura 39**.



**Figura 39.** Dos puntos de platino de 350 nm x 120 nm y 700 nm x 120 nm respectivamente colocados como nanodispositivos en serie sobre el MWCNT, separados por 1 µm entre sí.

Se realizó la caracterización eléctrica por los métodos de las cuatro puntas para determinar el efecto del segundo punto de platino de 350 nm x 120 nm colocado en serie al primer punto de 700 nm x 350 nm mostrando el comportamiento presentado en la **figura 40**.



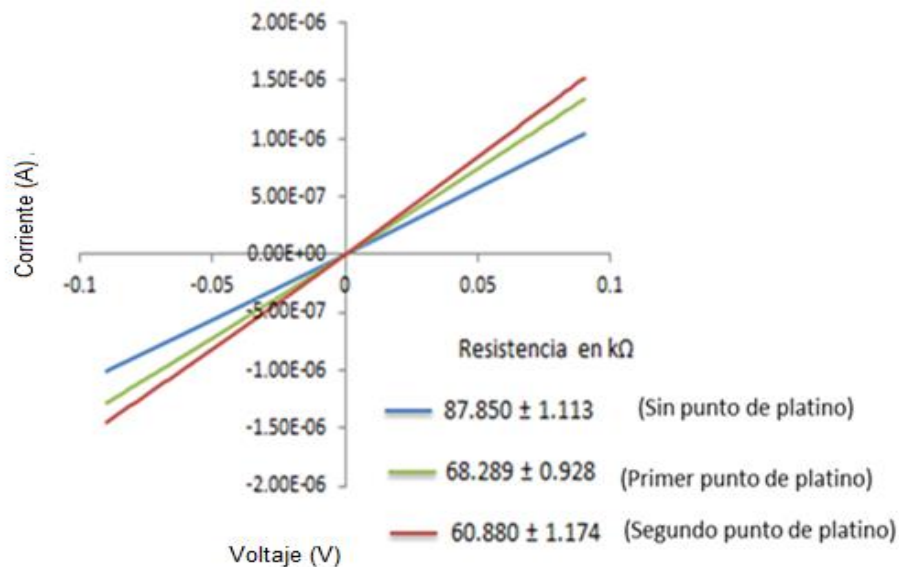
**Figura 40.** Comportamiento lineal mostrado por el MWCNT montado en el montaje (B) de la figura 30-B, posterior al depósito de un segundo punto de platino de 350 nm x 120 nm colocado en serie a un primer punto de platino de 700 nm x 120 nm separados entre sí un µm sobre la estructura del MWCNT.

La **tabla 11** resume los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica realizada posterior al depósito de un segundo punto de platino de 350 nm x 120 nm colocado en serie a un primer punto de 700 nm x 120 nm.

**Tabla 11. Parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización eléctrica del sistema (B) en presencia de un segundo punto de platino de 350 nm x 120 nm colocado en serie con respecto al punto de 700 nm x 120 nm separados una distancia de 1  $\mu$ m.**

Valores para el montaje (B) por el método de las 4 puntas				
Conductancia $\Omega^{-1}$ (S)	Resistencia (k $\Omega$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega$ m)	Conductividad $\sigma$ (S/m)	Variación
16.4 $\mu$ S	60.880 $\pm$ 1.174	4.642x 10 <sup>-5</sup>	21,541	9.84 %

En la **figura 41** se muestra la comparación eléctrica del nanotubo de carbono antes y después de la incorporación de los puntos de platino.



**Figura 41. Comparación eléctrica del MWCNT sin platino y posterior al depósito de los puntos de platino**

En la **tabla 12** se muestran los datos comparativos de las mediciones eléctricas realizadas antes y posterior a cada depósito.

**Tabla 12. Datos comparativos de las caracterizaciones eléctricas antes y después de la incorporación de los puntos de platino.**

Valores para el montaje (B) con el método de las 4 puntas					
Conductancia $\Omega^{-1}$ (S)	Resistencia K $\Omega$	Resistividad $\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Conductividad $\sigma$ (S/m)	Variación	Depósito
11.4 $\mu\text{S}$	87.580 $\pm$ 1.113	6.678 $\times 10^{-5}$	14 974	----	Sin depósito
14.6 $\mu\text{S}$	68.289 $\pm$ 0.928	5.207 $\times 10^{-5}$	19 204	22.10%	Primer punto (700 x 120) $\text{nm}^2$
16.4 $\mu\text{S}$	60.880 $\pm$ 1.174	4.642 $\times 10^{-5}$	21 541	9.84 %	Segundo punto (350 x 120) $\text{nm}^2$

Como se puede apreciar en la **tabla 13** estos puntos nanométricos colocados sobre la estructura del nanotubo de carbono multipared cumple la función de un dispositivo reductor de resistencia que podría representar una alternativa más para mejorar el rendimiento de nuevos dispositivos electrónicos basados en nanoestructuras, según lo plantea (Do *et al* 2013). El rendimiento de los dispositivos basados en nanotubos de carbono con geometrías cuadradas o entre cruces se ven limitados por la alta resistencia que presentan las uniones de nanotubos de carbono individuales. Estos puntos representan una nueva forma de reducir la resistencia de dispositivos a nanoescala. Este tipo de nanodispositivos creados mediante soldadura podrían ser aplicados a dispositivos en donde la resistencia a nanoescala de los componentes limite el rendimiento general de los dispositivos.

Sin embargo el método desarrollado en la presente tesis permite colocar de manera controlada y selectivamente el tamaño de dichos nanodispositivos reductores de resistencia y más aún, se demostró que al colocar un nanodispositivo de la mitad de tamaño se reduce la resistencia eléctrica proporcionalmente.

## 5.9 Efectos causados por el haz de iones de galio según dosis de exposición

Para determinar los efectos causados por el haz de iones de galio, se empleó el montaje (A) mostrado en la **figura 30**, es importante mencionar que para poder ensamblar dicho sistema fue necesario establecer claramente las condiciones de trabajo, como por ejemplo ubicar el MWCNT que se quiere manipular mediante observación por SEM evitando en lo posible la interacción con el haz de iones. Para ésto se debe tener la rutina de trabajo muy clara sabiendo cada uno de los pasos a seguir para realizar el ensamble de un solo MWCNT sobre los cuatro contactos metálicos de aluminio.

Dicho lo anterior el procedimiento de ensamblado se subdivide en 10 rutinas básicas para el ensamblado del montaje (A), como lo muestra la **tabla 13**, a distintos aumentos según la maniobra de ensamblaje que fue requerida, asignando un tiempo de 1.5 segundos por cada rutina de trabajo.

Tabla 13.- La tabla muestran los datos necesarios para el cálculo de la dosis de iones por  $\text{cm}^2$  y por cada  $100 \text{ nm}^2$  que impactan la superficie de la muestra, los datos mostrados son obtenidos mediante la ecuación (4) mostrada en la página 30.

Maniobra ejecutada	Tiempo (Seg)	Haz	Corriente Haz de iones (pA)	Aumentos	Dimensión de barrido Altura ( $\mu\text{m}$ )	Dimensión de barrido base ( $\mu\text{m}$ )	Área de barrido ( $\text{cm}^2$ )	Dosis (iones/ $\text{cm}^2$ )	Dosis (iones/ $10000 \text{ nm}^2$ )
Aproximación para soldadura	1.5	10	30	2000 x	63	47.88	$3.016 \times 10^{-5}$	$3.107 \times 10^{12}$	310.7
Observación previa soldadura al micromanipulador	1.5	10	30	3700 x	34.52	26.190	$9.040 \times 10^{-6}$	$1.036 \times 10^{13}$	1036
Corte y separación	1.5	10	30	1200 x	103.57	78.57	$8.137 \times 10^{-5}$	$1.151 \times 10^{12}$	115.1
Primer Contacto terminal 1 (nanotubo/aluminio)	1.5	10	30	6000 x	22	16.9	$3.718 \times 10^{-6}$	$2.521 \times 10^{13}$	2521
Observación antes del primer punto de soldadura (Pt) terminal 1	1.5	10	30	3000 x	42.64	32.35	$1.379 \times 10^{-5}$	$6.796 \times 10^{12}$	679.6
Observación antes del segundo punto de soldadura (Pt) terminal 2	1.5	10	30	3000 x	42.64	32.35	$1.379 \times 10^{-5}$	$6.796 \times 10^{12}$	679.6
Observación antes del tercer punto de soldadura (Pt) Terminal 3	1.5	10	30	3000 x	42.64	32.35	$1.379 \times 10^{-5}$	$6.796 \times 10^{12}$	679.6
Ultimo Contacto terminal 4 (nanotubo/aluminio)	1.5	10	30	6000 x	22	16.9	$3.718 \times 10^{-6}$	$2.521 \times 10^{13}$	2521
Observación antes del cuarto punto de soldadura (Pt) Terminal 4	1.5	10	30	3000 x	42.64	32.35	$1.379 \times 10^{-5}$	$6.796 \times 10^{12}$	679.6
Corte y separación del micromanipulador	1.5	10	30	1200 x	103.57	78.57	$8.137 \times 10^{-5}$	$1.151 \times 10^{12}$	115.1
<i>Tiempo total</i>	15	<i>Dosis total de irradiación con iones de Ga<sup>+3</sup></i>						$9.337 \times 10^{13}$	9337.3

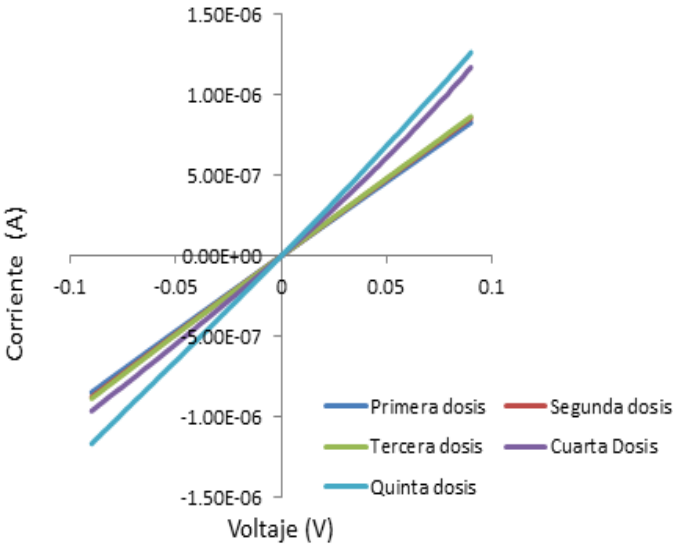
En base a la dosis total a la cual fue expuesto el MWCNT del montaje (A) mostrado en la **figura 30** al momento de ser ensamblado, se estableció una dosis experimental de iones de galio de  $3 \times 10^{13}$  iones /  $\text{cm}^2$  y un área de barrido de imagen con FIB de  $3.016 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$  que corresponde a un aumento de 2000 x. A este aumento es posible visualizar completamente el MWCNT y los 4 puntos de platino depositados sobre los contactos de aluminio en donde por cada  $10000 \text{ nm}^2$  recibe 9337 iones de galio en 15 segundos. Con la finalidad de determinar el efecto causado por el bombardeo con iones de galio se estableció la siguiente rutina:

- 1.- Se visualizó a 2000 x por 15 segundos el montaje (A) **figura 30**.
- 2.- Se realizó la caracterización eléctrica por 2 y 4 puntas, limitando la corriente a  $3 \mu\text{A}$ .
- 3.- Se realizó barrido en voltaje de +90 mV a - 90 mV.
- 4.- Proceso repetido 5 veces como lo muestra la **tabla 14**.

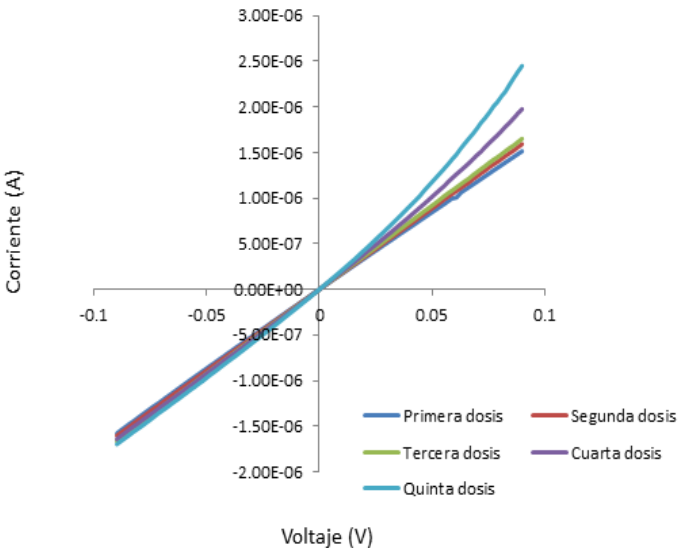
**Tabla 14. Datos de las dosis de exposición de iones de galio y el comportamiento lineal o no lineal presentado.**

Procedimiento	Dosis	Dosis acumulada	Comportamiento
<i><u>Fabricación</u></i>	<u><math>9.337 \times 10^{13}</math></u>	<u><math>9.337 \times 10^{13}</math></u>	<i><u>Lineal</u></i>
Exposición 1	$3 \times 10^{13}$	$1.2337 \times 10^{14}$	Lineal
Exposición 2	$3 \times 10^{13}$	$1.5337 \times 10^{14}$	Lineal
Exposición 3	$3 \times 10^{13}$	$1.8337 \times 10^{14}$	Lineal
Exposición 4	$3 \times 10^{13}$	$2.1337 \times 10^{14}$	<i>No lineal</i>
Exposición 5	$3 \times 10^{13}$	$2.4337 \times 10^{14}$	<i>No lineal</i>

La caracterización eléctrica mostró una reducción en la resistencia eléctrica del MWCNT soldado en el montaje (A), de forma lineal para las tres primeras exposiciones, en la cuarta y quinta se modificó el comportamiento perdiendo la respuesta lineal, como lo muestran las **figuras 42 y 43**.



**Figura 42. Curvas de 5 caracterizaciones eléctricas por los métodos de las dos puntas, cada una posterior a una dosis de  $3 \times 10^{13}$  iones /  $cm^2$ .**

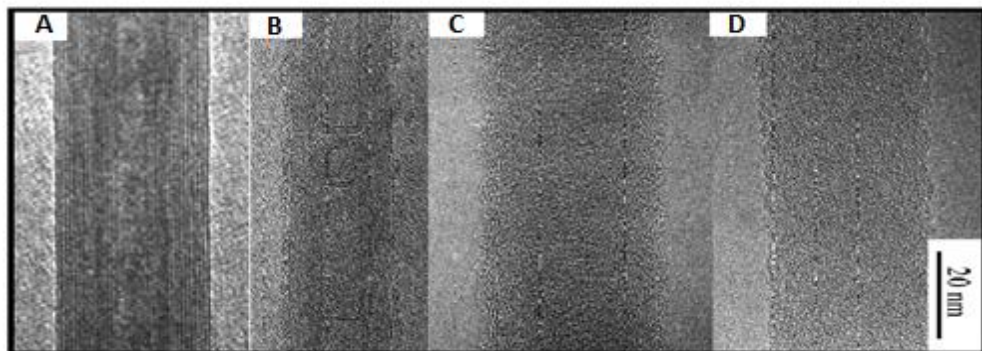


**Figura 43. Curvas de 5 caracterizaciones eléctricas por los métodos de las cuatro puntas, cada una posterior a una dosis de  $3 \times 10^{13}$  iones /  $cm^2$ .**



En la **figura 42 y 43** se puede apreciar la ligera disminución de la resistencia óhmica del MWCNT, sin embargo el comportamiento eléctrico del material después de la cuarta dosis de 15 segundos a  $3 \times 10^{13}$  iones por  $\text{cm}^2$  acumulando una dosis total de exposición de  $2.1337 \times 10^{14}$  iones por  $\text{cm}^2$ , se modificó y perdió su carácter óhmico presentando una resistencia no lineal

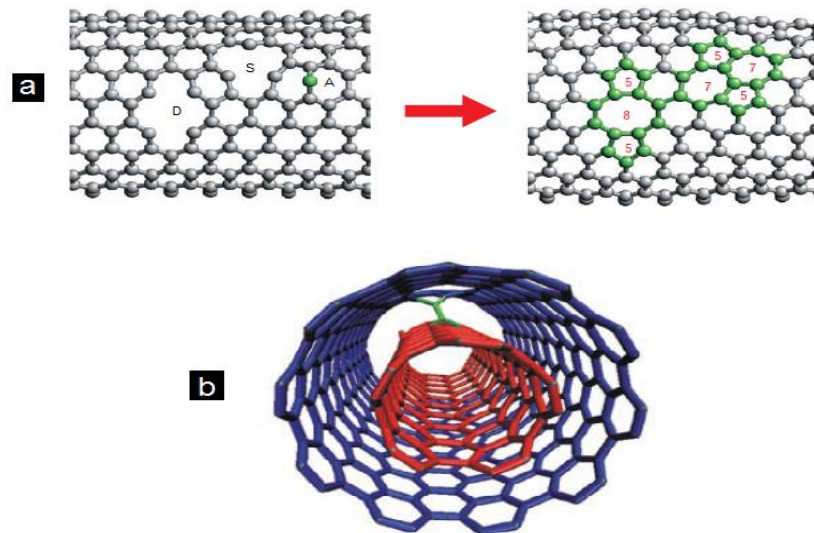
Por otra parte, durante las 3 primeras dosis de  $3 \times 10^{13}$  iones/ $\text{cm}^2$ , la resistencia eléctrica del MWCNT se redujo en promedio 2 k $\Omega$ , conservando el comportamiento lineal del MWCNT, Sin embargo dicho comportamiento lineal presentado hasta la tercera dosis de iones de galio (acumulando una dosis total hasta ese momento de  $1.833 \times 10^{14}$  iones/ $\text{cm}^2$ ) se modificó y presentó un comportamiento no lineal al aplicar una nueva dosis de  $3 \times 10^{13}$  iones/ $\text{cm}^2$ , sumando una dosis total de  $2.133 \times 10^{14}$  iones/ $\text{cm}^2$ . Es en este punto donde se pierde el comportamiento lineal del material, lo cual puede relacionarse con el trabajo de (Wei *et al.* 2003), en el que empleando microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) determinan que irradiando a 30 keV con iones de  $\text{Ga}^+$  a dosis mayores de  $1 \times 10^{12}$  iones/ $\text{cm}^2$  no hay cambios estructurales observables en el MWCNT. Por su parte, a dosis del orden de  $10^{13}$  iones/ $\text{cm}^2$ , la capa externa del MWCNT permanece intacta, mientras que las capas interiores comienzan a presentar reacomodos estructurales en forma de encapsulados debido a recombinaciones atómicas. Aplicando dosis de  $10^{14}$  iones/ $\text{cm}^2$  se presentan fenómenos de desorden mayor en todas las capas del MWCNT ver **figura 44**. Comenzando con la amortización del nanotubo.



**Figura 44.** Micrografía en HRTEM de un MWCNT irradiado (A)  $10^{12}$ , (B)  $10^{13}$ , (C)  $10^{14}$  y (D)  $10^{15}$  iones por  $\text{cm}^2$  imagen modificada de (Wei *et al.* 2003).

A estas modificaciones estructurales se le puede achacar el comportamiento no óhmico del MWCNT observando después de haber sido expuesto a una dosis acumulada de iones de galio mayor a los  $2.133 \times 10^{14}$  iones/  $\text{cm}^2$ . Para poder comprender un poco mejor este comportamiento se debe atender los posibles factores que lo podrían originar

(Krasheninnikov *et al.* 2007) establece que cuando una partícula altamente energética sea un ion o un electrón golpea un blanco diferentes mecanismos de generación de daño pueden activarse. En nanotubos de carbono el efecto de la irradiación iónica causa un desplazamiento de átomos por transferencia de energía cinética por colisiones. Dichas colisiones forman vacantes, sencillas o múltiples si la energía es muy grande. Los átomos en el nanotubo pueden abandonarlo o desplazar a otros átomos, algunos átomos pueden ser absorbidos y quedar atrapados intersticialmente dentro de las paredes del MWCNT. Estos defectos pueden formar estructuras pentagonales o heptagonales causando la formación de aperturas en la estructura del nanotubo conocidas como vacantes que modifican las propiedades eléctricas del MWCNT, ver **figura 45**.



**Figura 45.** Posible efecto de doble vacancia (D) causados por la colisión de iones con la estructura de la capa exterior del nanotubo de carbono. Vacancia sencilla (S) y en (A) se muestra un átomo acoplado a la parte superior de la red del nanotubo de carbono (a). En (b) se muestra un átomo atrapado intersticialmente entre las capas de un nanotubo de carbono de pared múltiple. Modificado de (Krasheninnikov *et al.* 2007).

Para qué estos átomos sean desplazados se debe cumplir con la energía de Threshold que es la energía mínima adquirida por un átomo a través del impacto con una partícula altamente energética habilitando que el átomo cambie de posición en una red atómica, sin embargo el átomo también puede abandonar dicha red.

Según (Wei *et al.* 2003) la disminución en los parámetros de la resistividad eléctrica y la no linealidad del MWCNT, se puede atribuir a la concentración de defectos principalmente vacantes producidas por la exposición al haz de iones focalizado y al aumento de la densidad de carga parcial de los átomos que rodean a los defectos. No obstante al aumentar la dosis de iones de galio tal formación de defectos en la estructura del MWCNT puede continuar aumentando hasta producir la amorfización del nanotubo y el deterioro de sus propiedades electrónicas.

## Capítulo 6. Conclusiones

---

- *Se logró obtener litografías con buena resolución con detalles del orden de hasta cientos de nanómetros, utilizando erosión por FIB.*
- *La técnica de depósito de metales por FIB alcanza a depositar puntos de dimensiones nanométricas sobre nanoestructuras tales como los nanotubos de carbono*
- *Al depósito de un punto de platino sobre un MWCNT, se le puede atribuir la función de un nanodispositivo reductor de resistencia eléctrica.*
- *La dosis de  $9.337 \times 10^{13}$  iones/  $\text{cm}^2$  de galio empleada para la fabricación de los montajes para la caracterización eléctrica de un solo MWCNT mantiene a salvo de daños significativos que modifiquen las propiedades eléctricas de dichos nanotubos.*
- *A dosis mayores a  $10^{14}$  iones/  $\text{cm}^2$  de galio, nanotubo de carbono presenta cambios en sus propiedades eléctricas debido a que la exposición modifica estructuralmente al MWCNT modificando sus propiedades electrónicas.*

## Lista de referencias bibliográficas.

- Campbell, S. A. (2001). *The science and engineering of microelectronic fabrication*. New York: Oxford University Press.
- Cirugeda, J. O., Gracia, D. S., Yúfera, V. V., y Villarroya-gaudó, M. (2009). Nanotubos de Carbono para conexiones en Caches : Arquitecturas más allá del CMOS. Dpto. de Informática e Ingeniería de Sistemas. Universidad de Zaragoza. XX Jornadas del Paralelismo.
- Corona, H., y Hernández, P., (2002). *Las investigaciones, la tecnología y la preparación de profesionales en latinoamerica ante los retos de la electrónica*. Universidad de la Habana, Cuba.
- Cheang, J. C. (2005). Ley de Moore, nanotecnología y nanociencias: Síntesis y modificación de nanopartículas mediante la implantación de iones. *Revista Digital Universitaria*. UNAM 6(7).
- Clariant. (2010). Developer for AZ 4500 series. Clariant Corporation. Electronic materials 70 meister. Avenue somerville, 08876-1252.
- Czichos, H., Saito, T., & Smith, L. R. (Eds.). (2006). *Springer handbook of materials measurement methods*. Springer Science and Business Media.
- Daenen, M., De Fouw, R. D., Hamers, B., Janssen, P. G. A., Schouteden, K., and Veld, M. A. J. (2003). The wondrous world of carbon nanotubes. *Eindhoven University of Technology*, 27.
- Dekker, C. (1999). Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics today*, 52, 22-30.
- Do, J. W., Estrada, D., Xie, X., Chang, N. N., Mallek, J., Girolami, G. S., ... & Lyding, J. W. (2013). Nanosoldering carbon nanotube junctions by local chemical vapor deposition for improved device performance. *Nano letters*, 13(12), 5844-5850.
- Duan, X., Huang, Y., and Lieber, C. M. (2002). Nonvolatile memory and programmable Logic from Molecule-Gated Nanowires. *Nano Letters*, 2(5), 487–490.
- Groover, M. P. (2010). *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Pearson Educación.
- Hu, S. M. (1991). Stress-related problems in silicon technology. *Journal of applied physics*, 70(6), R53-R80

- Huang, Y., Duan, X., Cui, Y., Lauhon, L. J., Kim, K. H., and Lieber, C. M. (2001). Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 294(5545), 1313-1317.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58.
- Iijima, S., and Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603-605.
- Inoue, S. (2010). Affinity of CNT for metal-Its importance to application: Molecular dynamics approach. Hiroshima University, Itechopen, 10 (8), 57723.
- Keyes, R. W. (2005). Physical limits of silicon transistors and circuits. *Reports on Progress in Physics*, 68(12), 2701.
- Kocovic, P. (2009). Our laws for today and tomorrow, *The Bus. Law*, 6(03).
- Krasheninnikov, A. V. (2007). Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. 6(10), 723–733.
- Kulshrestha, N., Misra, A., Srinivasan, S., Hazra, K. S., Bajpai, R., Roy, S. Misra, D. S. (2010). Effect of top metal contact on electrical transport through individual multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 97(22), 222102.
- Li, J., Ye, Q., Cassell, A., Ng, H. T., Stevens, R., Han, J., and Meyyappan, M. (2003). Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects. *Applied Physics Letters*, 82(15), 2491–2493.
- Lieber, C. M., and Wang, Z. L. (2007). Functional nanowires. *Mrs Bulletin*, 32(02), 99-108.
- Lu, W., and Lieber, C. M. (2007). Nanoelectronics from the bottom up. *Nature materials*, 6(11), 841–850.
- Luo, Y. R. (2010). *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, 9.
- Madani, S. Y., Mandel, A., and Seifalian, A. M. (2014). A concise review of carbon nanotube's toxicology. *Nano Reviews*, 4.
- Mattox, D. (1998). *Handbook of physical vapour deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. Westood USA: Noyes.
- O'Connell, M. J. (2006). *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*; Boca Raton, FL, CRC Press.

- Plummer, J. D. (2000). *Silicon VLSI technology: fundamentals, practice, and modeling*. Pearson Education India.
- Romo-Herrera, J. M., Terrones, M., Terrones, H., Dag, S., and Meunier, V. (2007). Covalent 2D and 3D networks from 1D nanostructures: designing new materials. *Nano Letters*, 7(3), 570–576.
- Romo-Herrera, J. M., Terrones, M., Terrones, H., and Meunier, V. (2008). Electron transport properties of ordered networks using carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 19(31), 315704.
- Romo-Herrera, J. M., Terrones, M., Terrones, H., and Meunier, V. (2008). Guiding electrical current in nanotube circuits using structural defects: a step forward in nanoelectronics. *ACS Nano*, 2(12), 2585–91.
- Rueckes, T., Kyoung, K., Ernest, T., Greg, Y., Chin-Li, C., Charles, M. L., (2000). Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing. *Science*, 289(5476), 94–97.
- Stewart, R. L. (2004). Insulating films formed under electron and ion bombardment. *Physical Review*, 45(7), 488.
- ShIPLEY. (2006). Microposits 1800 series photoresists. Technical data sheet. Trademark of the dow chemical company, 9,889-00032.
- Vella, M. R. (2003). Amazing vanishing transistor. *IEEE spectrum*, 8(12), 28-33.
- Volkert, C., Minor, M., Editors, G., and May, B. (2007). Focused Ion Beam Micromachining. *MRS Bulletin*, 32(5), 389–399.
- Wei, B. Q., D’Arcy-Gall, J., Ajayan, P. M., and Ramanath, G. (2003). Tailoring structure and electrical properties of carbon nanotubes using kilo-electron-volt ions. *Applied Physics Letters*, 83(17), 3581-3581.
- Williams, J. S., and Poate, J. M. (Eds.). (2014). *Ion implantation and beam processing*. Academic Press.
- Wirth, R. (2009). Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*, 261(3), 217-229.