

TESIS DEFENDIDA POR
Jorge Carlos Ríos
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Director del Comité

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Miembro del Comité

Dr. Oscar Edel Contreras López

Miembro del Comité

Dr. Javier Camacho González

Miembro del Comité

Dra. Laura Viana Castrillón

*Coordinador del programa de
posgrado en Física de Materiales*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

Director de Estudios de Posgrado

23 de septiembre de 2011.

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**MATERIALES LUMINISCENTES Y SUS APLICACIONES
EN LAMPARAS COMPACTAS**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

JORGE CARLOS RÍOS

Ensenada, Baja California, México, Septiembre de 2011.

RESUMEN de la tesis de **Jorge Carlos Ríos**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en **FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California. Septiembre de 2011.

MATERIALES LUMINISCENTES Y SUS APLICACIONES EN LAMPARAS COMPACTAS

Resumen aprobado por:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de Tesis

Se fabricó una estructura multicapa con compuerta integrada sobre sustrato de silicio. La estructura cuenta con arreglos de 1x1, 2x2, 6x5 orificios de compuerta por área metálica. Los orificios son de 50 μm y con una separación entre orificios de 100 μm . Las películas en la estructura están conformadas por Si-SiO₂-Cr-SiO₂-Cr, al final se depositó en su interior películas de níquel y de cobalto, como precursores catalizadores de los CNT's. En el diseño de la estructura también se incluyó el acceso eléctrico a los cátodos y compuerta, a través de contactos metálicos para su polarización. Las dimensiones de los contactos se establecieron en base a un conector comercial.

Se logró el crecimiento de CNT's por medio de la técnica de ECR-CVD de baja potencia (250W) y a bajas temperaturas (<700°C), utilizando acetileno como gas precursor y cobalto como catalizador. Los CNT's crecidos son multipared, MWCNT's con un diámetro en el intervalo de 8 a 10 nm en promedio y muestran una respuesta Raman con picos en 1345cm⁻¹ para la banda D y 1586 cm⁻¹ para la banda G. La razón I_D/I_G promedio es de 1.25 y es similar a la razón I_D/I_G de los CNT's crecidos a alta temperatura (750°C).

Se construyó un prototipo de dispositivo de lámpara compacta con CNT's como cátodos fríos y el ánodo con materiales luminiscentes. Los CNT's fueron crecidos por ECR-CVD a partir de nanopartículas de cobalto como catalizador en un sustrato de silicio, el ánodo se fabricó a partir de un sustrato de zirconio en el cual se depositó material luminiscente por medio de electroforésis.

La respuesta de emisión de campo del prototipo mostro un voltaje de umbral de $V_{\text{umb}} = 0.24 \text{ V}/\mu\text{m}$, y sigue una respuesta típica descrita por Fowler-Nordheim. El factor de mejoramiento de campo fue muy grande debido a la contribución de las múltiples puntas de CNT's en el agrupamiento como lo muestran las micrografías SEM.

Palabras Clave: Lámparas compactas, nanotubos de carbón, materiales luminiscentes, catodoluminiscencia

ABSTRACT of the thesis presented by **Jorge Carlos Ríos** as a partial requirement to obtain the MASTER IN SCIENCE degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México septiembre de 2011.

LUMINESCENT MATERIALS AND ITS APLICATION TO COMPACT LAMPS

A multilayered structure with integrated gate was fabricated on silicon substrates. The structure features arrangements of 1x1, 2x2, 6x5 gate holes by area of metal. The holes are 50 μm in diameter with a separation between holes of 100 μm . The structure is formed by Si-SiO₂-Cr-SiO₂-Cr layers with the final deposition of nickel or cobalt as the precursor catalysts for the growth of CNT's. In the design of the structure, an electrical access to the cathodes and gate is also included through metal contacts for the polarization of the device. The dimensions of the contacts were established on the basis of a commercial connector.

The growth of CNT's has been achieved by means of the technique ECR-CVD at low-power (250 W) and low temperatures ($T_s < 700^\circ\text{C}$), using acetylene gas as the reaction gas and cobalt as the catalyst. The CNT's grown are multiwall (MWCNT's) with a diameter in the range of 8 to 10 nm in average and show a response with Raman peaks at 1345 cm^{-1} for band D and 1586 cm^{-1} for the band G. The average ratio ID/IG is 1.25 and is similar to the ratio ID/IG of the CNT's grown at high temperature (750°C).

A prototype device of compact lamp was built with CNT's as cold cathodes and anode with luminescent materials. The CNT's were grown by ECR-CVD from cobalt nanoparticles as a catalyst on a silicon substrate; the anode is fabricated depositing luminescent material by electrophoresis on a zirconium substrate.

The field emission response of the prototype showed a threshold voltage of $V_{\text{threshold}} = 0.24 \text{ V}/\mu\text{m}$, and follows a typical response described by Fowler-Nordheim. The field improvement factor was very large due to the contribution of the multiple tips (bundle) of CNT's as shown in the SEM micrographs.

Keywords: Compact lamps, carbon nanotubes, luminescent materials, cathodoluminescence.

Dedicatorias

A mis padres, por su amor y ejemplo de vida (Q.E.P.D.)

A mi esposa Ángela y mis hijos, Erika y Jorge, siempre con su amor y apoyo incondicional en todos mis proyectos.

Agradecimientos

Al Dr. Felipe Ramírez Romero en forma muy especial por su apoyo desinteresado en asesorías para el posgrado y por su amistad que siempre me ha brindado.

A los directores del **Instituto Tecnológico de Tijuana**, Ing. Enriqueta González Aguilar y M.C. José Guerrero Guerrero por el apoyo que me brindaron para la realización de este posgrado.

Al Dr. Manuel Quevedo de la **Universidad de Texas en Dallas** y a su grupo de trabajo por recibirme y apoyarme en mi estancia en la institución.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Gustavo Alonso Hirata flores por su dirección, apoyo y confianza durante el desarrollo de este trabajo.

Muchas gracias a los investigadores que forman mi comité de tesis: Dr. Susano Leonel Cota Araiza, Dr. Oscar Edel Contreras López y Dr. Javier Camacho González por sus comentarios y participación en la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Néstor Perea López por su ayuda y sugerencias en el análisis de muestras de sustratos en el **IPICyT** en San Luis Potosí.

Toda mi gratitud para mis maestros por sus enseñanzas y apoyo.

A mis compañeros de posgrado: Oscar Jaime, Paola Góngora, Luis Flores, Luis Pérez, Karina Chávez y Carlos Maldonado.

A mis compañeros del área de materiales luminiscentes, Carlos Rodríguez, David Cervantes y Alejandro Fajardo por sus buenos comentarios y su apoyo en el proyecto.

Gracias a los técnicos: Israel Gradilla, Eloísa Aparicio, Víctor García, Francisco Ruiz, y David Domínguez, por su disponibilidad, ayuda y amistad.

Gracias a todo el personal del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, siempre encontré un ambiente agradable y propicio para la investigación.

Al personal de servicios escolares de CICESE por su ayuda administrativa siempre amable.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México** por el apoyo económico recibido a través de la **beca No. 268493** y **proyecto No 100555**, para mi formación académica.

CONTENIDO

	Página
Resumen español.....	i
Resumen inglés.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Contenido.....	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tablas.....	xii
Capítulo I. Introducción.....	1
I.1 Dispositivos luminiscentes.....	2
I.2 Fuente de electrones por Emisión de Campo.....	3
I.3 Hipótesis.....	4
I.3.1 Objetivo general.....	4
I.3.2 Objetivos específicos.....	5
Capítulo II. Generalidades.....	6
II.1 Carbono.....	6
II.2 Nanotubos de carbono	7
II.3 Fuentes de electrones por emisión de campo en Nanotubos de Carbono.....	11
II. 4. Fotolitografía.....	14
II.4.1 Técnica de levantado (Lift-off).....	16
II.5 Ablación láser.....	17
Capítulo III. Materiales y Métodos.....	21
III.1 Introducción.....	21
III.2 Fotolitografía de la estructura con compuerta integrada.....	21

CONTENIDO (continuación)

	Página
III.2.1 Preparación de la oblea.....	22
III. 2.2 Realización de mascarar para fotolitografía.....	22
III 2.3 Crecimiento de la estructura con compuerta integrada.....	25
III.3 Preparación de sustratos para el crecimiento de CNT's.....	29
III.3.1 Ablación laser para deposito de nanopartículas.....	30
III 3.2 Condiciones de crecimiento de CNT's en el ECR-CVD.....	31
III. 4 Técnicas de caracterización y análisis.....	32
III. 4.1 Microscopio Electrónico de Barrido.....	32
III. 4.2 Microscopio electrónico de transmisión.....	33
III. 4.3 Microscopia de Fuerza Atómica.....	35
III. 4.4 Espectroscopía Raman.....	37
Capítulo IV. Resultados y Discusiones.....	39
IV. 1 Introducción.....	39
IV. 2 Estructura multicapa con compuerta integrada.....	39
IV. 3 Crecimiento de CNT's.....	41
IV. 3.1 Preparación de sustratos.....	41
IV. 3.2 Deposito de CNT's.....	42
IV.4 Desarrollo y ensamble del prototipo de lámpara compacta.....	50
IV.4.1 Desarrollo del ánodo para el prototipo con material luminiscente y del cátodo con CNT's.....	50

CONTENIDO (continuación)

IV. 4.2 Respuesta de emisión de campo del prototipo.	52
Capítulo V Conclusiones.....	55
Literatura Citada	56
Apéndice A.....	60
Apéndice B.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación esquemática de las hibridaciones de enlaces sp^2 y sp^3 del carbono.	7
2	Formación gráfica del nanotubo a partir del grafeno.	8
3	Ilustración esquemática de los tipos de nanotubos dependiendo del par (n,m).	9
4	Representación esquemática del crecimiento de nanotubos de carbono: a) Por punta, b) Por base.	10
5	Diagrama de energía potencial que ilustra el efecto del campo eléctrico externo en la barrera de energía en electrones de la superficie de un metal.	11
6	Ilustración de la emisión de campo de electrones por medio de una superficie en punta.	12
7	Diagrama esquemático de la estructura del cátodo tipo Spindt.	13
8	Esquema mostrando los procesos principales en fotolitografía.	16
9	Proceso esquemático de remoción por “levantado” (lift off) de fotoresina.	17
10	Diagrama esquemático del sistema de depósito por PLD.	18
11	Diagrama esquemático del sistema ECR-CVD.	20
12	Estructura de las películas para el desarrollo del dispositivo.	22
13	Dimensiones para los contactos eléctricos, pulg (mm).	23
14	Conjunto de máscaras: a) Nivel M1 para depósito de SiO_2 , b) Nivel M2 para hacer orificio de interconexión y c) Nivel Aperture para aberturas de las compuertas de los arreglos.	24
15	Acomodo de 6 dispositivos en el diseño de la máscara.	24
16	Sistema evaporador por haz de electrones (TEMESCAL).	25

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
17	Equipo para depósito de SiO ₂ , Sistema UNAXIS 790 PECVD.	26
18	Micrografías de microscopio de barrido electrónico mostrando los perfiles de los bordes de SiO ₂ removido; aumento 14,000X. a. pendiente pronunciada de remoción con una solución 6.7/1 de NH ₄ F/HF a 25°C b. pendiente menor de remoción con una solución 30/1 de NH ₄ F/HF at 25°C. Y graficas a diferentes temperaturas y concentraciones de NH ₄ F/HF.	27
19	Proceso genérico para el desarrollo de la estructura.	29
20	Sistema de ablación laser utilizado.	30
21	Cámaras de vacio empleadas con el sistema ECR-CVD	31
22	Diagrama esquemático de una columna de SEM.	33
23	Diagrama esquemático e imagen del TEM.	34
24	Diagrama esquemático del AFM	36
25	Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética. La energía de radiación incidente ($h\nu_o$) es igual la radiación emitida en la dispersión de Rayleigh, menor ($h(\nu_o - \nu_{int})$) en la de Stokes y mayor ($h(\nu_o + \nu_{int})$) en la de anti-Stokes.	37
26	Esquema de la estructura terminada y análisis de sección transversal por SEM.	40
27	Micrografías mostrando los orificios en los arreglos de las compuertas	40
28	Micrografías de SEM: (a) orificios del arreglo 2 x 2 y (b) mediciones a orificio en la estructura.	40
29	Fotos de obleas con los dispositivos.	41
30	Micrografía SEM para depósito con Metano como gas precursor y condiciones de la Tabla IV.	43

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
31	Micrografía SEM de CNT's crecidos con Acetileno como gas precursor y bajo condiciones de la Tabla V.	44
32	Micrografías SEM de alta resolución (equipo FE-SEM).	44
33	Imágenes TEM realizadas a CNT'S crecidos sobre sustrato de silicio con nanopartículas de cobalto.	45
34	Espectro Raman a los CNT's crecidos con las condiciones de la Tabla V.	46
35	Espectros Raman de los CNT's crecidos con los parámetros de la Tabla VI.	48
36	Sustrato de Si-Cr-Co con crecimiento de CNT's localizado.	49
37	Análisis a sustrato Si-Cr-Co con CNT's localizados mediante mascara: (a) en la superficie de crecimiento y micrografía de AFM, (b) fuera de la superficie de crecimiento y micrografía AFM.	50
38	Espectros de excitación y emisión del Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ , material luminiscente utilizado para el ánodo del dispositivo.	51
39	Esquema del prototipo de lámpara compacta.	51
40	a) Fotografía del prototipo, b) Sistema de cámara de vacío utilizada.	52
41	a) Característica V-I de los CNTs emisores de campo, b) grafica F-N	53
42	Micrografías SEM de los CNTs después de usarlos como emisores de electrones.	54
43	Fotografías de la emisión de luz por catodoluminiscencia del prototipo.	54

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Arreglos de compuertas y área que ocupan.	22
II	Razones de ataque para remoción de diferentes materiales (Bühler, 1997).	27
III	Parámetros de ablación de los blancos	30
IV	Condiciones para el crecimiento de CNT's con metano en cámara de vacío esférica.	42
V	Parámetros de crecimiento de CNT's con Acetileno en cámara de vacío esférica.	43
VI	Parámetros de crecimiento de CNT's en cámara de vacío cilíndrica.	45
VII	Parámetros I_D/I_G de los espectros Raman.	47

Capítulo I

Introducción

A la emisión de radiación en la región visible (del espectro electromagnético) de un material se le denomina luminiscencia, donde el material generalmente está conformado por una red anfitrión con impurezas, que se expone a diversas fuentes de excitación como, radiación con fotones de luz ultravioleta UV ($\lambda = 200\sim 400$ nm), rayos-X, bombardeo electrónico o alguna otra forma de excitación.

Por muchos años se ha tenido interés en nuevos materiales y dispositivos utilizando el efecto de emisión electrónica de cátodos fríos y se ha puesto un énfasis especial en el desarrollo de nano-materiales¹ para tal fin.

Un cátodo es un electrodo que emite electrones. Cuando es usado en dispositivos eléctricos y electrónicos (lámparas fluorescentes, tubos de vacío, etc.) el cátodo es calentado explícitamente, creando un cátodo caliente. Tomando ventaja de la emisión termoiónica, los electrones pueden sobreponerse a la función de trabajo del cátodo sin un campo eléctrico que arranque a los electrones hacia afuera. Pero si se tiene un voltaje suficiente, los electrones pueden ser arrancados del cátodo a temperatura ambiente. Dado que no es calentado el cátodo deliberadamente, a estos cátodos se les denomina cátodos fríos.

Los dispositivos de cátodo frío pueden ser encendidos instantáneamente, sin tener que ser calentados previamente. Además, pueden ser operados en forma más eficiente debido a la eliminación de elementos para calentar y para el control del haz de electrones, permitiendo que una compuerta pueda ser colocada muy cerca del cátodo ($< 10\mu\text{m}$) y tener una operación a menor voltaje y a mayor frecuencia (> 10 GHz) (Bower, 2002).

¹ Los nano-materiales son caracterizados por tener dimensiones menores a 100 nm ($1\text{ nm} = 10^{-9}$ m), las propiedades físicas, químicas y mecánicas de estos materiales, están relacionados con su pequeña dimensión.

Materiales novedosos de cátodo frío tienen aplicaciones importantes, tanto en el área militar como en la industria comercial. En las últimas décadas, se han desarrollado cátodos fríos que reemplazan a los cátodos calientes y aun más importante, se exploran nuevas aplicaciones tales como en la electrónica de grandes áreas, donde los cátodos calientes no son apropiados. Un ejemplo típico es la aplicación en la pantalla plana de emisión de campo (Field Emission Display, FED). La demostración exitosa del prototipo FED (Grand-Clement, 1993; Ghis et al, 1991; Choi et al., 1999) es un logro importante, el cuál finalmente puede ser la guía hacia un cambio de resolución significativo en la industria de las pantallas y en la tecnología de iluminación.

En consecuencia de los esfuerzos de investigación recientes dirigidas hacia fuentes de electrones por emisión de campo, la hipótesis de este trabajo consiste en el desarrollo de un dispositivo que sirva de fuente de excitación para materiales luminiscentes.

La estructura del presente trabajo de investigación consiste en: Capítulo I, que describe brevemente la teoría de la emisión de campo de electrones en los dispositivos luminiscentes y objetivos del trabajo realizado; Capítulo II, planteamiento de las bases teóricas y definiciones que justifican esta investigación; Capítulo III, describe el proceso utilizado en la preparación de los sustratos y las técnicas empleadas de caracterización y análisis; Capítulo IV, se hace una presentación de resultados obtenidos, su análisis y discusión y Capítulo V, se establecen las conclusiones del presente trabajo.

I.1 Dispositivos luminiscentes

Se tienen dos formas de producir luz: incandescencia y luminiscencia. Luminiscencia es la emisión de luz por un material como consecuencia de su absorción de energía por medios diferentes a la combustión o calentado del material, en contraste con la incandescencia, donde la producción de luz es a través de materiales calentados. La producción de energía en el rango visible electromagnético es debido a la relajación de electrones de estados excitados a estados con energía más baja emitiendo fotones durante la transición.

Dependiendo de la fuente de excitación que produce la luminiscencia se le asignan diferentes nombres, que se señalan por prefijos, como: **quimioluminiscencia** causada por reacciones químicas, **bioluminiscencia** que es la emisión de luz por organismos vivientes,

electroluminiscencia es producida al someter el material a un campo eléctrico, **fotoluminiscencia** se genera cuando el material se somete a luz visible o luz ultravioleta, **catodoluminiscencia** utiliza rayos catódicos o electrones para proveer energía. Se pueden distinguir dos tipos de materiales luminiscentes, ambos están relacionados por el tiempo de decaimiento (τ): **fluorescencia** que dura un lapso de tiempo pequeño ($\tau < 10$ ms) entre excitación y emisión y termina tan pronto la fuente de excitación es removida y **fosforescencia** que se define para lapsos de tiempo mayores de decaimiento ($\tau > 10$ ms) y puede continuar después de que la fuente de excitación es removida (Blasse y Grabmaier, 1994).

El campo de la luminiscencia es muy activo tanto en la industria como en los centros de investigación en universidades. Con la invención del diodo emisor de luz azul (blue LED basado en dispositivos de nitruro de galio) por Shuji Nakamura en la compañía Nichia de Japón (Nakamura S.,1991), donde estos LED's convierten directamente la energía eléctrica en luz visible de color azul brillante y en combinación con materiales luminiscentes ofrecen la posibilidad de fabricar lámparas de luz blanca más eficientes que las fluorescentes o incandescentes.

I.2 Fuente de electrones por Emisión de Campo

Las fuentes de electrones juegan un rol esencial en diversos dispositivos en la actualidad. Estas fuentes utilizan el mecanismo de emisión termoiónica, donde los electrones son emitidos por filamentos calentados, denominados cátodos calientes. La emisión de campo es un mecanismo alternativo para extraer electrones. Es un efecto cuántico por medio del cual, bajo un elevado campo eléctrico externo, los electrones cerca del nivel de Fermi pueden “tunelar” a través de la barrera de energía y escapar al nivel de vacío y la física básica de la emisión de campo ha sido estudiada en detalle (Fowler y Nordheim, 1928). Comparado con la emisión termoiónica, este mecanismo es preferible para ciertas aplicaciones debido a que no necesita calentamiento y la corriente de emisión es controlada casi enteramente por el campo eléctrico externo (Cheng, 2003).

El potencial de utilizar emisión de campo como fuentes de electrones de cátodos fríos en una variedad de dispositivos como la pantalla de emisión de campo y amplificadores de microondas ha sido investigado activamente en los laboratorios.

Se tienen fuentes de emisión de campo convencionales tales como el tipo Spindt y de estructuras de diamante que usualmente tienen una estabilidad de corriente pobre debido a la variación del factor de mejoramiento de la emisión de campo (β) y de la función de trabajo (ϕ) en la presencia de una adsorción fuerte a temperaturas reducidas. Uno de los materiales que está siendo investigado en las últimas dos décadas como fuentes de emisión de campo y su aplicación en dispositivos son los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) tienen propiedades importantes, las cuales han sido estudiadas desde su descubrimiento por medio del método de descarga por arco eléctrico (Iijima, 1991). Estos materiales nano-estructurados son el tópico de investigación actual que incluye sus métodos de síntesis, mecanismos de crecimiento, propiedades eléctricas y mecánicas entre otras y sus aplicaciones posibles. Una de estas aplicaciones es en lámparas de iluminación, donde se aprovecha la característica del efecto de emisión de campo de los nanotubos de carbono para liberar electrones que inciden y excitan al material luminiscente.

I.3 Hipótesis

Con el desarrollo de arreglos bidimensionales por micro litografía de nanotubos de carbono se podrá generar la excitación de materiales luminiscentes.

I.3.1 Objetivo general

Crecimiento de nanotubos de carbono por el método de depósito de vapor químico de plasma por Resonancia Electrónica de Ciclotrón (Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition, ECR-CVD) para utilizarlos como cátodos fríos y por medio del fenómeno de emisión de campo excitar a materiales luminiscentes y generar luz.

I.3.2 Objetivos específicos

- Desarrollo y fabricación de películas delgadas con materiales luminiscentes.
- Desarrollo de sustratos preparados por microlitografía para tener arreglos bidimensionales de CNT's con crecimiento selectivo.
- Deposito de CNT's alineados verticalmente sobre sustratos de silicio monocristalino en arreglos bidimensionales por la técnica de ECR-CVD.
- Caracterización de los materiales luminiscentes para verificar su morfología, composición química y sus características de emisión de luminiscencia.
- Caracterización de los CNT's verificando su morfología de crecimiento, crecimiento selectivo, composición química y el fenómeno de emisión de campo.
- Desarrollo del prototipo de lámpara compacta y optimización de sus parámetros de funcionamiento.

Capítulo II

Generalidades

II.1 Carbono

Es el elemento más liviano del grupo IVA de la Tabla Periódica, en este grupo también se encuentran el silicio, germanio, estaño y plomo. El carbono y el silicio son no metales, el germanio es un semimetal y el estaño y el plomo son metales. El carbono y el silicio tienden a formar enlaces covalentes para completar su última capa de configuración electrónica.

Es el elemento número 6 en la Tabla periódica y tiene una configuración electrónica basal $1s^2 2s^2 2p^2$.

Los orbitales híbridos se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes (**s y p**) del mismo átomo se combinan preparándose para la formar un enlace covalente. En la estructura cristalina del grafito, se forman enlaces fuertes en los planos internos, enlaces entre los átomos de carbono y tres de sus vecinos cercanos en los orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$; este arreglo es denotado por sp^2 (enlace doble C=C), esta estructura hibridada queda como $1s^2 (2sp^2)^1 (2sp^2)^1 (2sp^2)^1 2p_z^1$, a los enlaces doble se les denomina enlaces pi (π). El electrón restante con orbital p_z provee solamente un enlace débil interplanar, perpendicular al plano de los tres orbitales Sp^2 , pero es el responsable por el comportamiento semi metálico en el grafito. En contraste, los átomos de carbono en la estructura de diamante están enlazados tetraédricamente a sus cuatro vecinos más cercanos usando orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, en una configuración sp^3 (enlace simple C-C) donde la configuración del carbono hibridado resultante es $1s^2 (2sp^3)^1 (2sp^3)^1 (2sp^3)^1 (2sp^3)^1$, los enlaces sencillos se denominan enlaces sigma (σ) (Ebbesen, 1997). El enlace π es más débil que el enlace σ , y por lo tanto, es más reactivo (figura 1).

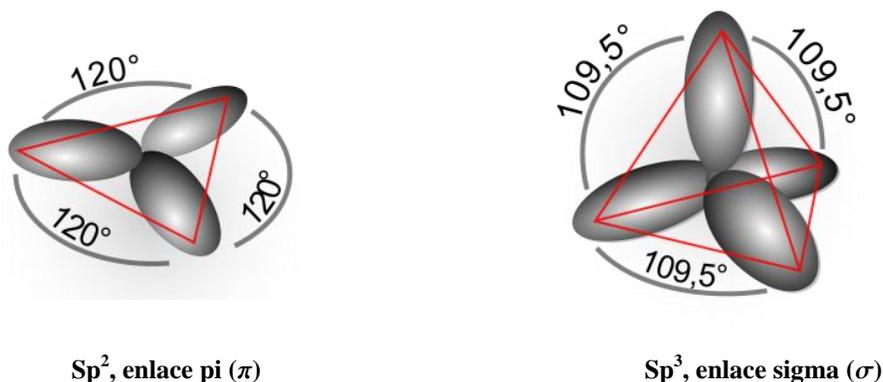


Figura 1. Representación esquemática de las hibridaciones de enlaces sp^2 y sp^3 del carbono.

Debido a la condición híbrida del sp^3 , y por disponer de 4 electrones de valencia para formar enlaces covalentes sencillos, pueden formar entre sí cadenas con una variedad ilimitada entre ellas: cadenas lineales, ramificadas, anillos, etc.

II.2 Nanotubos de carbono

Se tienen dos tipos de nanotubos de carbono; nanotubos de pared sencilla (SWCNT, Single Wall Carbon Nanotubes) y los nanotubos de pared múltiple (MWCNT, Multi Wall Carbon Nanotubes). Los SWCNT están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica hueca, misma estructura que se obtendría al enrollar una hoja de grafito sobre sí misma. Los MWCNT, tienen una estructura similar a varios SWCNT concéntricos con diferentes diámetros. Los diámetros van desde 1 nm hasta aproximadamente 50 nm, y longitudes de más de 10 μm .

Los MWCNT fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima (Iijima, 1991), un ingeniero japonés de la empresa NEC y los SWCNT se descubrieron dos años después por el grupo de Iijima en NEC y por el grupo dirigido por el Dr. Donald Bethune en el laboratorio Almaden de IBM (Bethune D, 1993).

Los nanotubos exhiben propiedades químicas y físicas únicas. Las propiedades electrónicas de los nanotubos, especialmente para los SWCNT, son metálicas o semi-metálicas, dependiendo de la dirección en que se ha enrollado la hoja de grafeno para formar el tubo, figura 2.

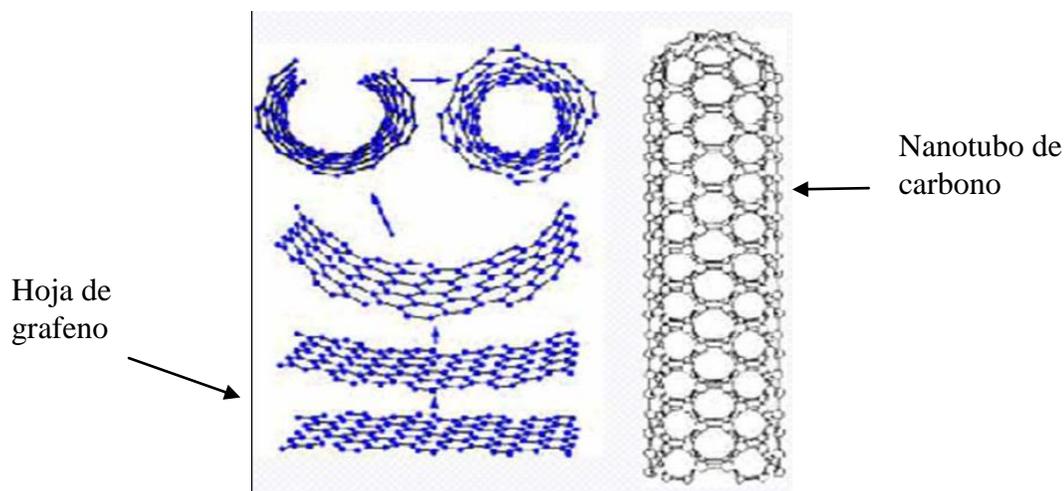
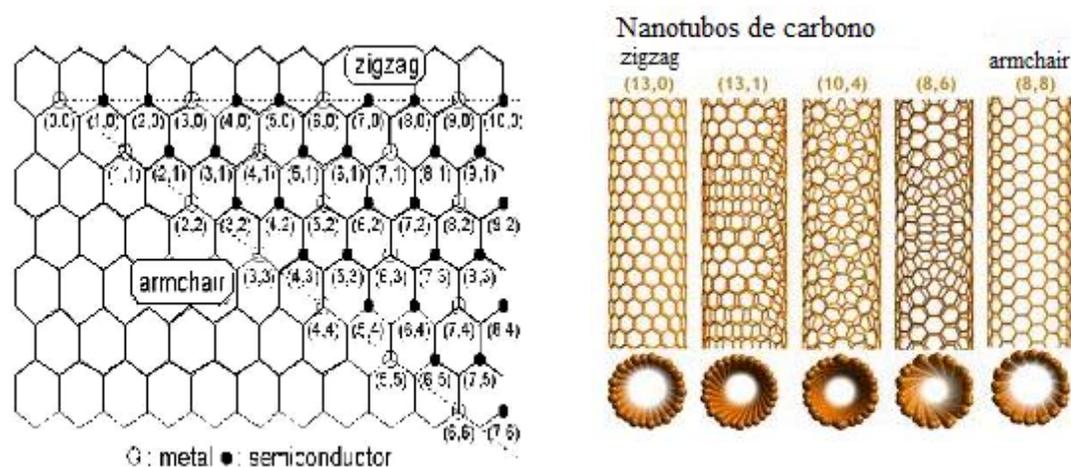


Figura 2. Formación grafica del nanotubo a partir del grafeno.

La dirección en el plano de la hoja de grafeno y el diámetro del nanotubo son obtenibles a partir de un par de enteros, los índices de Hamada (n,m), que denotan el tipo de nanotubo. Dependiendo de la apariencia del anillo de enlaces de carbono alrededor del diámetro del nanotubo, el nanotubo puede ser tipo arm-chair ($n=m$), zig-zag ($n=0$ o $m=0$) y tipo quirral (para cualquier otra n o m), como se muestra en la figura 3. Todos los nanotubos tipo arm-chair son metálicos; aquellos con $n-m = 3k$, donde k es un entero no cero, son semiconductores con una brecha de energía estrecha; y todos los demás ($n-m \neq 3k$) son semiconductores con una brecha de energía moderada.



(n,m)
 $n=m$ metálico
 $n - m = 3k$ semiconductor de brecha estrecha
 $n - m \neq 3k$ semiconductor de brecha moderada

Figura 3. Ilustración esquemática de los tipos de nanotubos dependiendo del par (n,m) .

Los procesos disponibles para producir nanotubos de carbono (CNT's), se pueden clasificar en dos técnicas: la técnica de vaporización, que involucra altas temperaturas (descarga por arco eléctrico: 5000-20000°C, ablación laser: 4000- 5000°C) y la descomposición catalítica de hidrocarburos sobre un metal catalítico, conocida como depósito de vapor químico CVD, con temperaturas menores a 1000°C (Chul *et al.*, 2000).

La técnica de descarga por arco eléctrico fue el primer método disponible para la producción de nanotubos de carbono de pared única y múltiple, aunque esta técnica ya había sido empleada por largo tiempo para la producción de fibras de carbono pero aun no se reconocían como nanotubos hasta 1991.

El método inicial para producir nanotubos de carbono por depósito de vapor químico catalítico, fue desarrollado por Endo y se le denominó método por semillas (Oberlin et al, 1976), y fue hasta 15 años más tarde cuando se realizó a detalle la caracterización

estructural de los nanotubos de carbono por Iijima, (1991). En el método por semillas, al sustrato se le depositan pequeñas partículas de un catalizador metálico como el Cobalto y mediante una mezcla de gases con flujo constante de hidrocarburos, los materiales fibrosos crecen en la superficie del sustrato a partir de la partícula metálica.

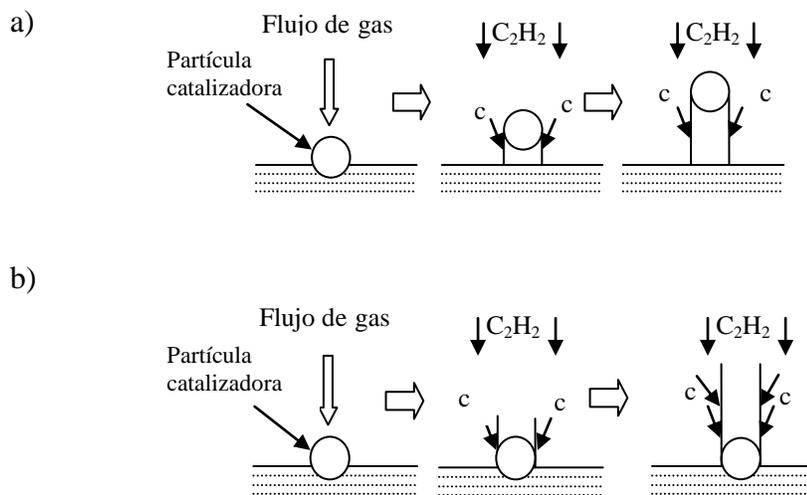


Figura 4. Representación esquemática del crecimiento de nanotubos de carbono: a) Por punta, b) Por base.

El crecimiento de nanotubos de carbono vía catalizador metálico ocurre en varias etapas; activación de la partícula de catálisis, crecimiento inicial y el alargamiento del nanotubo, el cual acarrea la partícula catalítica en la punta durante el crecimiento (“tip-grow”), figura 4a. El crecimiento de los nanotubos de carbono también se puede dar por la base (“base-grow”), donde la partícula de catálisis se fija en el sustrato y a partir de esta, crece el nanotubo, figura 4b (Oberlin et al, 1976).

Aunque se han utilizado ampliamente técnicas derivadas de CVD como plasma mejorado por microondas (Chul et al, 2000; Chhowalla et al, 2001) y plasma mejorado por radiofrecuencia (Matthews et al, 2002), el proceso CVD de plasma por Resonancia Electrónica de Ciclotrón tiene la ventaja de un alto porcentaje de disociación del gas precursor, una alta uniformidad de la distribución del plasma y generalmente es utilizado para el depósito de películas y limpieza de superficies (Wang et al, 2002).

II.3 Fuentes de electrones por emisión de campo en Nanotubos de carbono

Después del descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima (1991), la emisión de campo por CNT's fue demostrada inicialmente en 1995 (De Heer *et al.*, 1995; Rinzler *et al.*, 1995). A partir de 1998, con la presentación de la primera pantalla plana por emisión de campo (Wang *et al.*, 1998) y elementos de iluminación (Saito *et al.*, 1998), el potencial de la perspectiva de uso de los CNT's en dispositivos como fuente de electrones por medio de la emisión de campo aumento el interés de su investigación en el mundo. Básicamente los estudios muestran que en casi todos los tipos de nanotubos tienen una excelente emisión de campo, debido a sus características particulares de alta conductividad térmica y eléctrica, el tamaño su diámetro nanométrico, integridad estructural y su estabilidad química.

La emisión de campo, FE, es la emisión de electrones de una superficie metálica o de la superficie de un semiconductor altamente dopado, bajo un campo eléctrico intenso. Es el mecanismo alternativo para la extracción de electrones a la emisión termoiónica de cátodos calientes. Es un efecto de mecánica cuántica donde bajo un campo eléctrico intenso los electrones cercanos al nivel de Fermi pueden pasar (tunear) a través de la barrera de energía y escapar hacia el nivel de vacío.

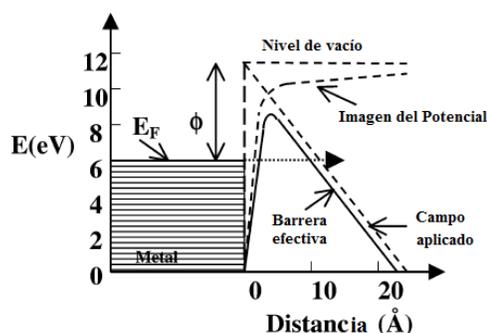


Figura 5. Diagrama de energía potencial que ilustra el efecto del campo eléctrico externo en la barrera de energía en electrones de la superficie de un metal.

La forma más sencilla de establecer ese campo eléctrico intenso es mediante la utilización de una superficie de extracción punteada, debido a que las líneas de campo eléctrico convergen en la punta y la geometría de la punta provee un mejoramiento del campo, por tanto se requiere un menor potencial eléctrico (figura 6).

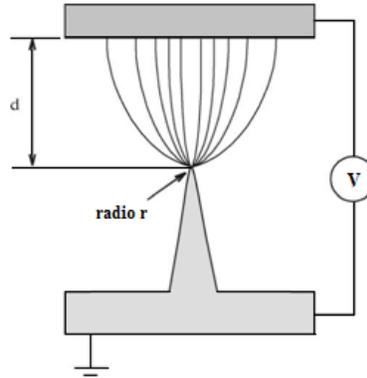


Figura 6. Ilustración de la emisión de campo de electrones por medio de una superficie en punta

La corriente generada por el proceso de emisión de campo de la superficie de un metal es descrita por la ecuación de Fowler-Nordheim (FN) (Fowler y Nordheim, 1928):

$$I = AJ_{FN} \quad (1)$$

donde A es el área de emisión y J_{FN} es la densidad de corriente FN, descrita como:

$$J_{FN} = \frac{aF_t^2}{\phi} \exp\left(\frac{-b\phi^{3/2}}{F_t}\right) \quad (2)$$

donde F_t es el campo eléctrico en la punta, ϕ es la función de trabajo, y a y b son constantes. F_t puede ser expresado como $F_t = \beta(V/d)$, donde V es el potencial aplicado; β es el factor de mejoramiento del campo que puede ser expresado como $\beta = h/r$, donde h es la altura de la punta y r es el radio de curvatura de la punta. Entonces la densidad de corriente J_{FN} , puede ser expresada como:

$$J_{FN} = \frac{a(\beta V)^2}{\phi d^2} \exp\left(\frac{-b\phi^{3/2}}{\beta V}\right) \quad (3)$$

Como se puede ver, de acuerdo a las ecuaciones anteriores, la emisión de corriente depende básicamente de tres factores, de la función de trabajo de la superficie del emisor, el radio de curvatura de la punta y el área emisora.

Aunque muchos materiales tienen una función de trabajo reducida, no todos esos materiales son ideales para cátodos de emisión de campo. Los materiales comúnmente utilizados para hacer micro puntas de cátodos emisores son el molibdeno y el silicio, los cuales tienen una función de trabajo de más de 4.5 eV. Por lo que es importante que sea producidas lo mas punteadas posibles para reducir el campo requerido para la emisión (Xu y Ejaz, 2005).

Todas las fuentes de emisión de campo confían en el mejoramiento del campo debido a protuberancias o picos muy agudos, por lo que tienden a tener tamaños virtuales menores a causa del rol del factor β . Entre más grande β , mayor es la concentración de campo, y por lo tanto menor el voltaje efectivo de umbral para lograr la emisión.

El trabajo inicial para el desarrollo por microlitografía de emisores de campo con puntas hechas por conos de molibdeno fue en 1976 y se denominan emisores o cátodos tipo Spindt (Spindt et al, 1976). El emisor tipo Spindt tiene una geometría cónica con un radio sub-micrométrico, y colocando al electrodo de extracción (ánodo) a una distancia de algunos micrómetros del emisor (cátodo), se pueden extraer los electrones a un voltaje de operación muy bajo (figura 7).

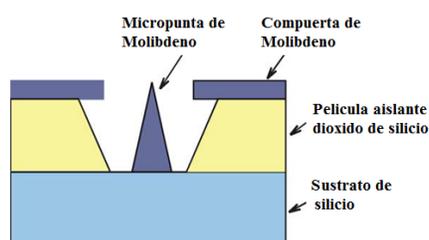


Figura 7. Diagrama esquemático de la estructura del cátodo tipo Spindt.

Aunque sistemáticamente se han estudiado en las últimas décadas los cátodos tipo Spindt por su potencial utilización como fuentes de electrones de cátodo frío en una variedad de aplicaciones tales como la pantalla de emisión de campo (FED), y en amplificadores de microondas, todavía se sigue investigando activamente en laboratorios en el mundo.

El trabajo inicial para el desarrollo de microcátodos de emisión de campo con CNT's con compuerta integrada fue establecido por Pirio et al, (2002). Para aplicaciones en FEDs, es

necesario la estructura tipo tríodo, dado que permite un control individual sobre los píxeles, esta estructura inserta un electrodo de compuerta entre el cátodo de CNT's y el ánodo con material luminiscente, donde la separación de la compuerta es muy pequeña (normalmente $> 10\mu\text{m}$), para que los electrones sean extraídos aplicando un voltaje muy bajo en la compuerta (Cheng y Zhuo, 2003).

El prototipo de FED utilizando emisores de campo de CNT's con compuerta fue demostrado por Wang et al en 2001, donde se puede direccionar una matriz de 100 x 100 sobre un área de 1 cm^2 y con voltaje de compuerta de cerca de 50V. Aunque se siguen desarrollando investigaciones importantes en FED basado en CNT's, aun se requiere de varias mejoras tecnológicas para obtener un producto que pueda ser comparable con las pantallas planas de Plasma, de cristal líquido LCD y de diodos emisores de luz LED comerciales.

Este trabajo de investigación desarrolla un prototipo de lámpara compacta con una estructura tipo tríodo con CNT's con compuerta auto alineada por micro fotolitografía.

II. 4. Fotolitografía.

Litografía, según el diccionario de la Real Academia de la Lengua Española “(De *lito-* y *-grafía*) es el arte de dibujar o grabar en piedra preparada al efecto, para reproducir, mediante impresión, lo dibujado o grabado”. En el ámbito de la microelectrónica se define litografía a la técnica utilizada para transferir copias de un patrón a una superficie sólida, como por ejemplo una oblea de silicio (Madou, 2002). Las técnicas de litografía pueden clasificarse en dos grupos: técnica de proyección o escritura indirecta y técnica de escritura directa. Las primeras utilizan una máscara para definir los patrones o estructuras sobre la superficie y además permiten procesados en paralelo de varios patrones a la vez. En las técnicas de escritura directa es el propio elemento de transferencia el que define el patrón directamente sobre la superficie del material, es un proceso en serie, ya que solo puede definirse un patrón a la vez.

Si se utiliza una fuente de luz como medio de transferencia del patrón, se denomina fotolitografía. Es la técnica de litografía más extendida debido a su alto rendimiento y bajo costo en la fabricación de estructuras en la industria de semiconductores. La luz utilizada tiene una longitud de onda en la región del ultravioleta (UV) en el espectro electromagnético, y la resolución alcanzada depende de la longitud de onda, a menor longitud de onda mayor resolución se puede alcanzar. Inicialmente se utilizaron lámparas de mercurio (Hg) y posteriormente láseres de excímero, con longitudes de onda más cortas. En la actualidad se utilizan principalmente los láseres excímeros de KrF con longitud de onda de $\lambda = 248$ nm y de ArF, con una longitud de onda de $\lambda = 193$ nm en el UV profundo. Se tienen además técnicas nanométricas como la de rayos-X con resolución de 50 nm ó de haz de electrones con resolución de 30-50 nm. Dependiendo de la resolución que se requiere obtener, el área de transferencia del patrón y la productividad se elige la técnica a utilizar.

Antes de seguir un proceso de litografía sobre sustratos, la superficie debe ser limpiada por residuos de contaminación, tales como polvo, compuestos orgánicos, iónicos o metálicos. La limpieza normalmente se lleva a cabo dentro de cuartos limpios. Los cuartos limpios que tienen sistemas de filtrado para el control de la concentración de partículas, donde además se controlan otros parámetros como la humedad, temperatura y presión.

Los pasos básicos en la definición de una geometría en la superficie de un material mediante fotolitografía es el siguiente: La superficie del sustrato se cubre con una capa de material fotosensible denominada fotoresina. El sustrato con el recubrimiento realizado se expone a la luz, a través de una máscara para la transferencia del patrón, donde, la fotoresina expuesta cambia sus propiedades químicas y después se puede eliminar mediante un revelador, de forma que el patrón de la máscara se transfiere a la superficie del sustrato, como se muestra en la figura 8.

Se tienen dos tipos de fotoresina, fotoresina positiva donde la zona expuesta a la luz es eliminada durante el revelado y fotoresina negativa donde la parte no expuesta a la luz se elimina durante el revelado.

Un sistema de fotolitografía está compuesto de una fuente de radiación y un modulo de alineación de la máscara con los patrones que se quieren transferir al sustrato.

Aunque existen varios tipos de alineadores ópticos disponibles (proyección, proximidad) los primeros alineadores en usarse fueron los alineadores de contacto, donde el sustrato se coloca en contacto directo con la máscara.

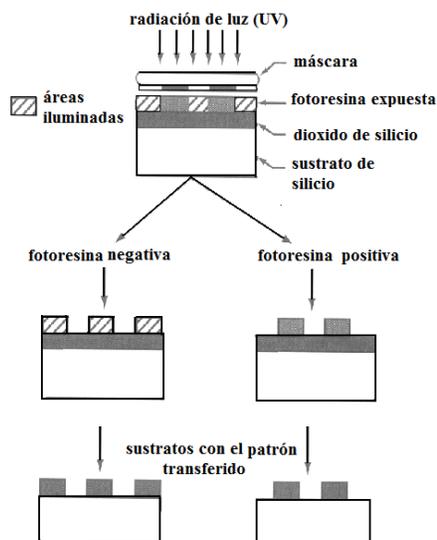


Figura 8. Esquema mostrando los procesos principales en fotolitografía.

En este trabajo se utilizó la fotolitografía de contacto como sistema de transferencia de los patrones al sustrato para la fabricación de la estructura multicapa. El alineador utilizado es un equipo “Karl Suss MA6 BA6 Contact Aligner/Printer”, que básicamente tiene un sistema de alineación de la máscara con la oblea y mediante una lámpara de UV se expone la superficie de la oblea, donde lo permita la máscara. El equipo tiene una resolución de 0.5 micrómetros de espacio entre geometrías, con capacidad de procesar sustratos hasta de 6 pulgadas de diámetro.

II.4.1 Técnica de levantado (Lift-off)

Es utilizada para definir una estructura geométrica en el sustrato. El proceso se muestra en la Figura 9. Se deposita fotoresina (a) y luego se expone a la radiación a través de una máscara (b). En la estructura creada (c), se deposita una película delgada del material

deseado (d) la fotoresina puede ser disuelta por una solución apropiada, la cual despega también la película depositada arriba de la fotoresina (e), dejando formada la estructura en el sustrato. El principal criterio para utilizar este proceso de despegado (lift-off) es que la película delgada depositada sea de menor grosor que la fotoresina.

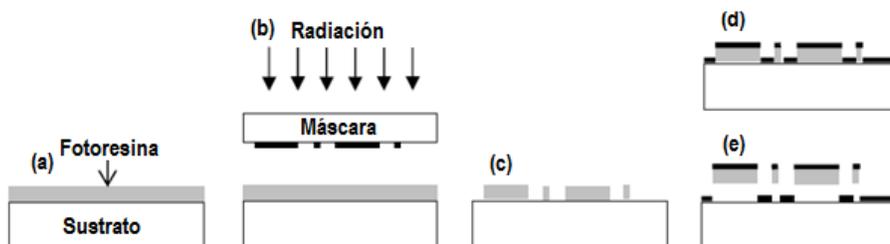


Figura 9. Proceso esquemático de remoción por “levantado” (lift off) de fotoresina.

II.5 Ablación láser

Conceptualmente y experimentalmente, la técnica de depósito por laser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) es una técnica de depósito sencilla, que consiste de un porta blanco y porta sustrato en una cámara de vacío y un láser de alta energía es utilizado como fuente externa de energía para vaporizar materiales y depositar películas delgadas. La figura 10 muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental.

En general el rango útil de longitudes de onda de un láser está entre 200 y 400 nm, donde la mayoría de los materiales utilizados para depósito muestran una absorción fuerte en este intervalo del espectro electromagnético, por lo que el laser excímero es el de mayor aplicación debido a su producción de fotones en el ultravioleta y la duración de pulso en un intervalo de 10 a 30 ns.

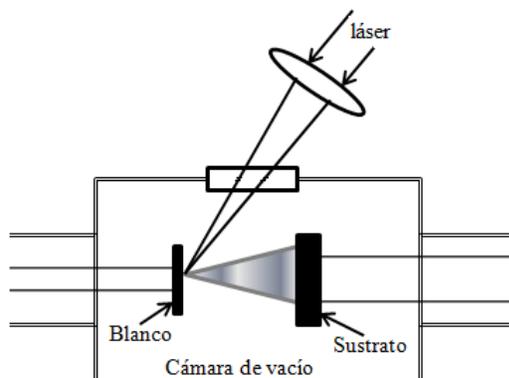


Figura 10. Diagrama esquemático del sistema de depósito por PLD.

La independencia de la fuente de evaporación del láser del sistema de vacío permite que este sistema sea muy flexible y que se pueda adaptar a diferentes modos de operación. En contraste con la sencillez del sistema descrito anteriormente, el fenómeno de interacción láser – blanco es muy complejo.

El mecanismo que lleva a la ablación del material depende de las características del láser, así como de las propiedades ópticas, topológicas y termodinámicas del blanco. Cuando la radiación del láser es absorbida por una superficie sólida, la energía electromagnética es convertida primero en excitación electrónica y después en térmica, química y también mecánica para producir la evaporación, ablación, excitación, formación del plasma y exfoliación. La evaporación forma una “pluma” que consiste de una mezcla de especies energéticas que incluyen átomos, moléculas, electrones, iones, partículas sólidas de tamaño micro y nanométricas (Chrisey D B & Hubler G K, 1994).

El proceso de ablación láser es determinado por tres interacciones (Singh y Narayan, 1990):

- Interacción láser-blanco
- Interacción de las partículas erosionadas entre si y el haz de láser
- Interacción plasma-sustrato

Las primeras dos interacciones inician con el pulso del láser y continúan hasta la duración del pulso. La última interacción inicia cuando termina el pulso del láser. Bajo las condiciones de depósito por evaporación de láser pulsado (PLE por sus siglas en inglés), donde la densidad de energía del pulso esta en el intervalo de 1-10 J/cm², la evaporación del blanco puede ser considerado de naturaleza térmica, mientras la interacción del haz del láser con el material evaporado da lugar a características atómicas de las especies en el plasma (Singh y Narayan, 1990).

La interacción láser-blanco, puede ser dividida en tres partes:

(i) interacción del haz del láser con el blanco, donde se produce una evaporación de las capas superficiales del blanco. Una manera de estimar el material evaporado es por medio de un balance de energía, considerando que la energía en el haz del laser debe ser igual a la

energía necesaria para evaporar la superficie del blanco, más la energía que se requiere para transportar el material al sustrato y las pérdidas debidas a la absorción del plasma.

(ii) interacción del haz del láser con el material evaporado. La interacción de las partículas erosionadas y el haz del láser, ocurre cuando el material evaporado es calentado de nuevo por otro pulso del haz del láser y se producen coaliciones electrón-ion, formando el plasma. La absorción del haz del láser en el plasma se debe a un proceso de “Bremsstrahlung inverso” (la absorción de un fotón por un electrón libre) (Gallardo, 2010). El coeficiente de absorción del plasma es proporcional al cuadrado de la densidad iónica. Por lo tanto, la radiación del láser solo puede ser absorbida por el plasma a distancias muy cercanas al blanco donde la densidad de partículas cargadas es muy alta.

(iii) Interacción plasma – sustrato. Esta interacción es la etapa final en el proceso de ablación láser y genera una de las condiciones necesarias para lograr el depósito del material evaporado sobre el sustrato. Otra de las condiciones necesarias, es que la superficie del sustrato este limpia de partículas (polvo, partículas contaminantes, etc.).

I.6 Depósito de Vapor Químico por Resonancia Ciclotrónica de Electrones.

Cuando un campo magnético es aplicado a un plasma, los electrones en el plasma empiezan a rotar en una órbita helicoidal alrededor de las líneas del campo magnético. La frecuencia de este movimiento ciclotrónico en ausencia de un campo eléctrico está dada por

$$\omega_{ce} = \frac{eB}{m} \quad (4)$$

donde e y m son la carga y la masa del electrón y B es el fuerza del campo magnético, respectivamente.

El movimiento en espiral de los electrones aumenta la probabilidad de colisiones con otras moléculas y su subsecuente ionización, por lo que se genera un plasma de una densidad alta, la cual puede ser obtenida ajustando la fuerza del campo eléctrico para que iguale a la frecuencia ciclotrónica para el electrón, $f_e = \omega_{ce}/2\pi$, con la frecuencia de microonda. Lo anterior es conocido como la Resonancia Ciclotrónica Electrónica (ECR por sus siglas en ingles). ECR puede fácilmente sostenerse a presiones relativamente bajas de menos de 10^{-3} Torr. Cuando se elije una frecuencia de microonda de 2450 MHz, se requiere una fuerza de

campo magnético de 875 Gauss para tener las condiciones de ECR que pueden calcularse de la ecuación (4) (Konuma, 1992).

Los campos magnéticos se generan utilizando imanes permanentes o electroimanes. En general, si la velocidad de los electrones tiene una componente paralela al campo magnético, las órbitas serán helicoidales. La frecuencia ciclotrónica del electrón es independiente de la energía de los electrones (Amussen, 1989).

Dado que los iones del plasma tienen una masa mucho mayor que los electrones, la energía absorbida por los iones puede considerarse despreciable.

En un sistema de depósito de vapor químico por resonancia ciclotrónica de electrones (ECR-CVD por sus siglas en inglés) se aprovecha la posibilidad de establecer condiciones de resonancia entre los electrones del plasma, sometidos a un campo magnético estático, y un campo eléctrico. Por otro lado, los plasmas por ECR-CVD son fácilmente generados a presiones bajas entre 10^{-5} y 10^{-3} Torr, y permite el depósito de películas delgadas sobre sustratos a temperatura ambiente debido al mejoramiento del plasma por el efecto de aceleración de los iones en el plasma por el gradiente del flujo magnético dirigido hacia la cámara de depósito.

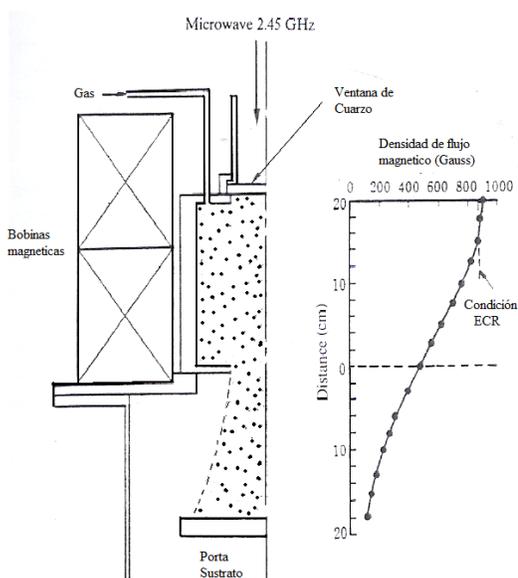


Figura 11. Diagrama esquemático del sistema ECR-CVD.

Capítulo III

Materiales y Métodos

III.1 Introducción

Para el desarrollo del dispositivo con CNT's como fuente de electrones por emisión de campo y excitar a películas delgadas de materiales luminiscentes, se fabricó una estructura de películas sobre un sustrato de silicio con compuerta integrada por medio de fotolitografía y se llevaron a cabo diversos experimentos en una cámara de vacío con un sistema ECR-CVD para encontrar las condiciones de crecimiento de los CNT's sobre sustratos de silicio. Los metales de transición utilizados fueron el níquel y cobalto como partículas catalíticas promotoras del crecimiento de los CNT's obtenidas por la técnica de laser pulsado (PLD por sus siglas en ingles). Las películas delgadas fueron desarrolladas por electroforésis. Finalmente se caracterizaron los materiales obtenidos por las técnicas de análisis: SEM, AFM, TEM y Raman.

III.2 Fotolitografía de la estructura con compuerta integrada.

Los experimentos y desarrollo de la estructura se realizaron dentro del cuarto limpio en el laboratorio de investigación: “Natural Science and Engineering Research Laboratory NSERL” de la Universidad de Texas en Dallas. La estructura multicapas que se desarrollo tiene la auto-alineación de la abertura de las compuertas con la base donde se crecerán los CNT'S, de tal forma que asegura que los CNT's estarán alineados dentro del arreglo, además de contar con los contactos eléctricos integrados para la aplicación de polarización y poder hacer las mediciones de la emisión de campo.

III.2.1 Preparación de la oblea

La oblea utilizada es una oblea de silicio (100) de 5 pulgadas de diámetro y se le da una limpieza en acetona con ultrasonido, después se le realizó un tratamiento térmico a 1200°C con el cual se formó una capa de dióxido de silicio de 100nm. La estructura de niveles de películas para el dispositivo (Pirio, 2001; Taek, 2002), se muestra en la figura 12.

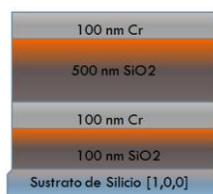


Figura 12. Estructura de las películas para el desarrollo del dispositivo.

III. 2.2 Realización de máscaras para fotolitografía

Antes de iniciar el crecimiento de la estructura se diseñó un conjunto de máscaras para la etapa del proceso de fotolitografía. En el diseño de las máscaras se tomó en cuenta dimensiones de la apertura en las compuertas, el número de arreglos por área, separación entre dispositivos y el acceso a contactos eléctricos para su prueba.

En el proyecto se establecieron los parámetros de diseño mostrados en la siguiente Tabla:

Tabla I. Arreglos de compuertas y área que ocupan.

Arreglos de compuertas	Área metálica del arreglo (μm)
Sencillo	300 x 250
2x2	300 x 250
6x5	900 x 600

El diámetro de abertura en las compuertas es de $50\ \mu\text{m}$ y la separación entre aberturas es de $100\ \mu\text{m}$. Para las dimensiones de los contactos eléctricos se tomo como base un conector comercial de los que se emplean para conexión de tarjetas electrónicas. Las dimensiones sugeridas por el fabricante del conector establecen las siguientes medidas mostradas en la figura siguiente.

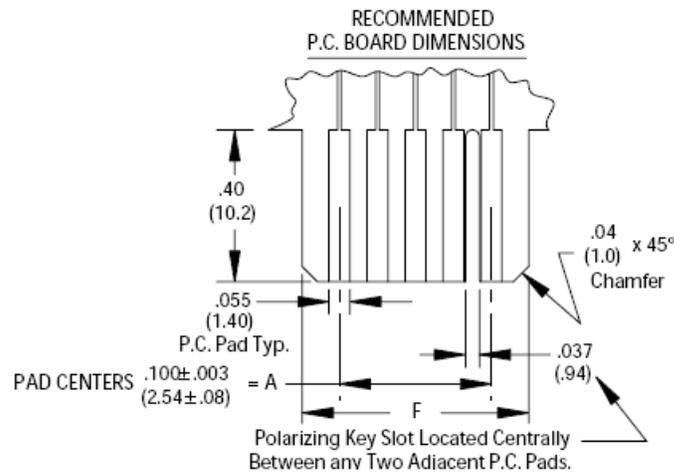


Figura 13. Dimensiones para los contactos eléctricos, pulg (mm).

El conjunto de máscaras tiene los siguientes niveles para fotolitografía (figura 14):

- Nivel M1: Establece las áreas para depósito de una película de SiO_2 .
- Nivel M2: Para hacer orificio de interconexión para contacto de cátodo y depósito de la segunda película de metal.
- Nivel Aperture: Para hacer las aberturas de las compuertas y depósito de los metales de transición (níquel y cobalto) dentro de la estructura.

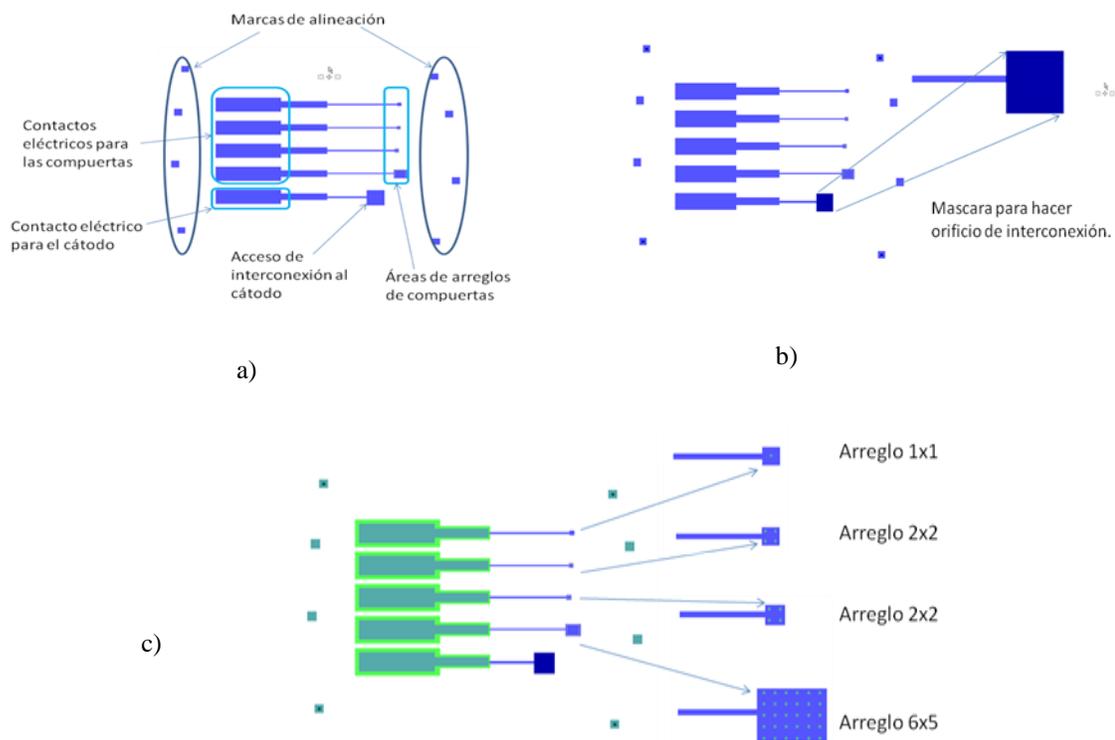


Figura 14. Conjunto de Máscaras: a) Nivel M1 para depósito de SiO₂, b) Nivel M2 para hacer orificio de interconexión y c) Nivel Aperture para aberturas de las compuertas de los arreglos.

Las marcas de alineación ayudan a centrar las máscaras respecto del sustrato en el equipo de exposición a la luz UV. Al conjunto de los arreglos y contactos eléctricos, se denominó dispositivo. Se colocaron 6 dispositivos de arreglos en cada máscara como se muestra en la figura 15, que después se plasman en la oblea de silicio en el proceso de fotolitografía.

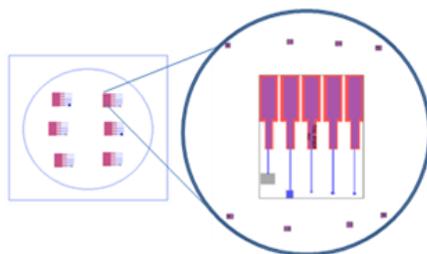


Figura 15. Acomodo de 6 dispositivos en el diseño de la máscara.

Ya que se ha definido el diseño, se generan los archivos en un programa computacional de dibujo propio del sistema denominado “L-Edit”, donde se definen los trazos, estructuras, con los parámetros establecidos y los diferentes niveles de mascarar. Se transfieren los archivos a una computadora integrada al equipo HEIDELBERG DWL66 LASER PRINTER, donde se realizan físicamente las máscaras. El equipo es un generador de patrones por láser, con una resolución de 0.6 micrómetros y normalmente se realizan patrones de máscaras de 4 y 5 pulgadas de diámetro, pero también tiene la capacidad de alineación para escribir directamente sobre las obleas de silicio (Robbins, 2007).

III 2.3 Crecimiento de la estructura con compuerta integrada.

El crecimiento de la estructura para el dispositivo en la oblea, se inicia con el depósito de la metalización para el cátodo en un sistema evaporador por haz de electrones, con el cual se depositan 100nm de cromo, figura 16 (TEMESCAL 1800 e-beam evaporator system). Con este equipo se pueden depositar películas de hasta 4 diferentes metales en una sola corrida (materiales disponibles: Au, Ag, Al, Cr, Ni, Pt, Tungsteno y Ti). En este sistema se utiliza la técnica de Depósito Físico de Vapor por Haz de Electrones (EBPVD por sus siglas en inglés) y tiene un sensor de cristal de cuarzo para el control y monitoreo del grosor del depósito, en este equipo, se deposita metal a una razón de $0.5 \text{ \AA}/\text{seg}$. El tiempo empleado para el depósito de la película de cromo fue de 35 minutos.

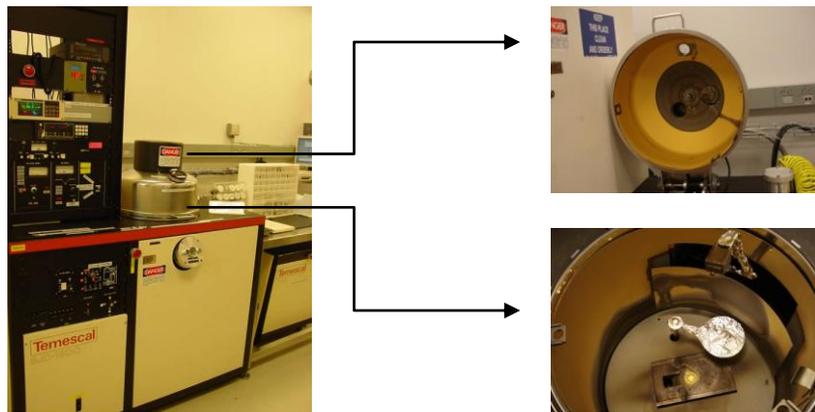


Figura 16. Sistema evaporador por haz de electrones (TEMESCAL).

La metalización realizada servirá de cátodo para todos los arreglos de compuertas. En este punto es necesario un proceso de fotolitografía utilizando la máscara nivel M1 para tener un depósito localizado de SiO_2 sobre la película de metalización realizada de cromo (Cr). La máscara de nivel M1, también permite definir las áreas de contactos eléctricos y para los arreglos de las compuertas (figura 14a). Se realiza el depósito de la película de dióxido de silicio de 500nm por depósito de vapor químico mejorado por plasma (PECVD) en un sistema UNAXIS 790, figura 17, el tiempo fue de 42 minutos.

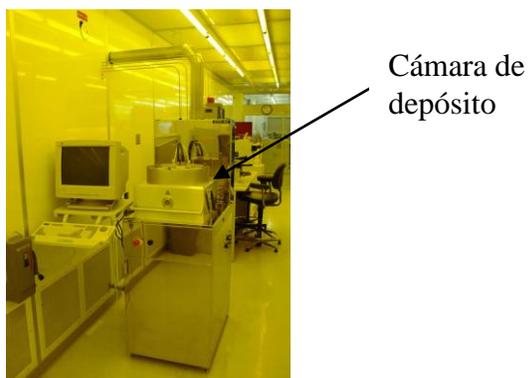


Figura 17. Equipo para depósito de SiO_2 , Sistema UNAXIS 790 PECVD.

En esta etapa del crecimiento, la estructura ya cuenta con dos capas de películas y un proceso de fotolitografía. Se realiza otro proceso de fotolitografía con la máscara nivel M2. En el cual se prepara la estructura para la abertura del área de interconexión para el contacto eléctrico del cátodo para todas las compuertas por medio de ataque químico al SiO_2 .

El ataque químico se lleva a cabo en una solución de ácido hidrofúrico (HF) diluido en fluoruro de amoníaco (NH_4F), denominada BHF. BHF está disponible comercialmente en diferentes concentraciones, la concentración utilizada en este proceso es de NH_4F (20): HF(1), BHF (20:1) y toma 15 segundos para la remoción de 500 nm de SiO_2 crecido por PECVD (Bühler, 1997; Williams, 2003).

Tabla II. Razones de ataque para remoción de diferentes materiales (Bühler, 1997).

Material	Etch rate in Pad-etch	Etch rate in BHF (7:1)
Si (110)	< 1 Å/min	< 1 Å/min
Si (111)	< 1 Å/min	< 1 Å/min
Poly-Si	2 Å/min	≤ 6 Å/min
SiO ₂ , thermal, 1100°C in steam	220 Å/min	620 Å/min
SiO ₂ , BPSG, reflow	450 Å/min	600 Å/min
SiO ₂ , PECVD	700–1600 Å/min	1200–2000 Å/min
Silicon nitride, PECVD	40 Å/min	50 Å/min
Aluminium	Roughness ≈ 400 Å	Roughness ≈ 2000 Å

Se han hecho estudios para las razones de remoción de SiO₂ (Parisi, 1977), se observan rampas en los bordes de ventanas de remoción, figura 18. Lo anterior facilita el depósito de una película metálica en las paredes de la rampa cuando se realice el depósito metálico (Cr) en el siguiente paso, y por lo tanto permite la interconexión de la película metálica del cátodo con los contactos eléctrico.

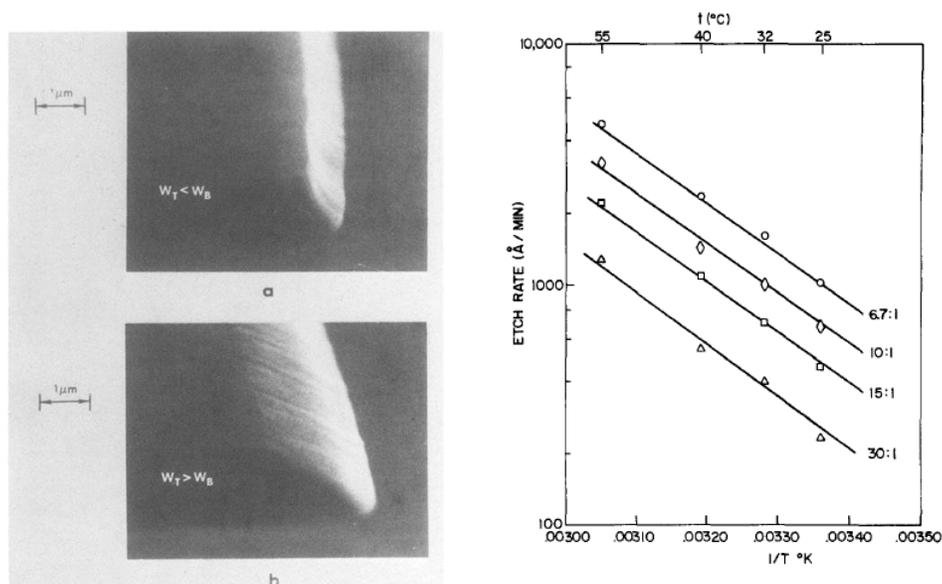


Figura 18. Micrografías de microscopio de barrido electrónico mostrando los perfiles de los bordes de SiO₂ removido; aumento 14,000X. a. pendiente pronunciada de remoción con una solución 6.7/1 de NH₄F/HF a 25°C b. pendiente menor de remoción con una solución 30/1 de NH₄F/HF at 25°C. Y graficas a diferentes temperaturas y concentraciones de NH₄F/HF.

Se deposita nuevamente una película de Cr (100nm) por EBPVD y se aplica otro proceso de fotolitografía con la máscara nivel Aperture, para hacer la abertura de los orificios en las compuertas de los arreglos por medio de ataque químico. El ataque químico se realiza en dos etapas, primero a la película de metal (Cr) con la solución CR-14 de la compañía Cyantek, mezcla comercial de 22% de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ + 8% CH_3COOH + H_2O (Cyantek, 1998), formulada para remover selectivamente al cromo, y después se ataca a la película de SiO_2 con BHF(20:1). En esta etapa se deja la fotoresina para hacer el depósito final de películas en la estructura. Se depositan las películas de Ni/TiN (5 nm) a tres de los dispositivos y a dos de ellos se deposita cobalto (9nm). Para terminar la estructura se remueve la fotoresina por “lift-off”(ver figura 9). En la figura siguiente se muestra el proceso genérico desarrollado en la elaboración de la estructura. El manejo en cada una de los pasos se hace cuidando las indicaciones de seguridad y manejo apropiado de uso en el cuarto limpio. Donde se tienen procedimientos de seguridad y protocolos para el almacenamiento y disposición de químicos y sustancias toxicas, vestimenta apropiada y de protección, prevención de incendios, primeros auxilios, etc. (Apéndice A).

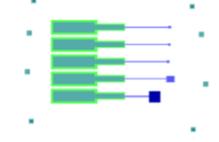
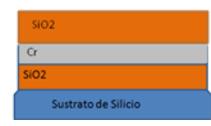
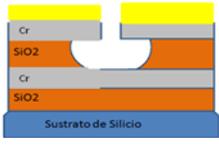
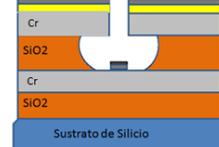
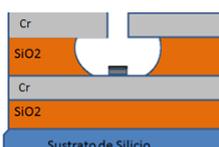
1) Depósito de películas sobre la oblea de silicio: SiO ₂ (100 nm) y Cr (100 nm)		6) Depósito de película Cr (100 nm)	
2) Fotolitografía Máscara nivel M1		7) Fotolitografía Máscara nivel Aperture	
3) Depósito de película SiO ₂ (500nm)		8) Ataque químico para remoción en aberturas de compuertas	
4) Fotolitografía Mascara nivel M2		10) Depósito de metales de transición (Ni, Co)	
5) Ataque químico en área de interconexión solamente.		11) Proceso de lift-off de la fotoresina	

Figura 19. Proceso genérico para el desarrollo de la estructura.

III.3 Preparación de sustratos para el crecimiento de CNT's.

Se prepararon sustratos con la técnica de ablación laser pulsado, para luego utilizarlos en la aplicación de los experimentos para determinar las condiciones de crecimiento mediante la técnica ECR-CVD.

III.3.1 Ablación laser para deposito de nanopartículas

En este trabajo se empleo la técnica de ablación laser para producir nanopartículas y películas de níquel y cobalto sobre sustratos de silicio (100). La realización de los experimentos se llevó a cabo dentro de una cámara de vacío de acero inoxidable con un sistema de evacuación para vacío formado por un par bomba mecánica-turbomolecular (figura 20). El láser empleado en el proceso de depósito es un YAG:Nd de Spectra-Physics INDI-10, con una longitud de onda del 4^{to}. armónico en $\lambda = 266$ nm. El haz del láser se enfoca al blanco metálico por medio de un lente convergente de cuarzo produciendo plasma del material (pluma) que se deposita sobre la superficie del sustrato. Los blancos utilizados fueron de níquel y cobalto con una pureza de 99.8%. La ablación laser fue realizada con los parámetros que se muestran en la Tabla III.

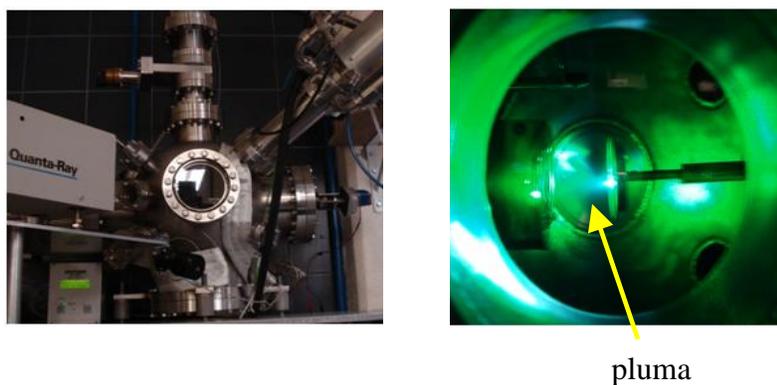


Figura 20. Sistema de ablación láser utilizado.

Tabla III. Parámetros de ablación de los blancos.

Sustrato	Si(100)
Temperatura del sustrato	25°C (ambiente)
Distancia Blanco-sustrato	60 mm
Presión base	10 ⁻⁶ Torr
Fluencia de energía del laser	~0.66 J/cm ²

Aunque la ablación láser con duración de 200 pulsos garantiza la presencia del material en el sustrato (Gallardo, 2010), también se realizaron muestras de ablación laser en sustratos con duración mayor a 200 pulsos para formar películas delgadas continuas.

III 3.2 Condiciones de crecimiento de CNT's en el ECR-CVD.

Los depósitos se desarrollaron en dos distintos arreglos experimentales del sistema ECR-CVD: En una cámara de vacío esférica con el sistema ECR-CVD inclinado y en una cámara de vacío cilíndrica con el sistema de ECR-CVD horizontal (figura 21).

El sistema ECR-CVD utilizado tiene una potencia máxima de 250 W generado a una operación de 2.45 GHz por un magnetrón de microondas y con densidad de flujo magnético de 875 Gauss. Se usaron los gases metano (CH_4) y acetileno (C_2H_2) como precursores y los gases de hidrogeno (H_2) y nitrógeno (N_2) para pre-tratamiento de la superficie y auxiliar al crecimiento de los CNT's. Los sustratos empleados fueron preparados con películas de metales de transición, níquel y cobalto como catalizadores, proceso descrito en el apartado anterior.

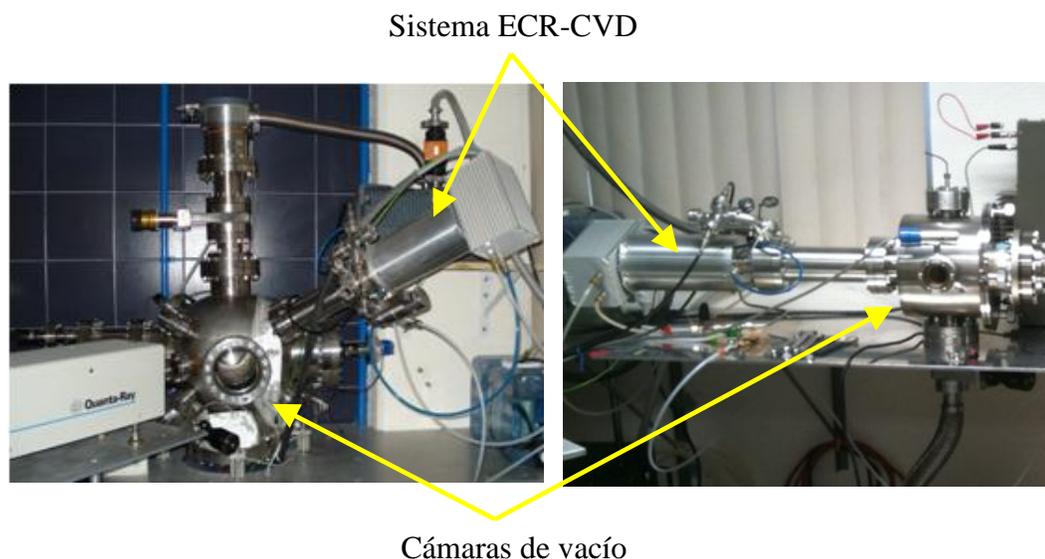


Figura 21. Cámaras de vacío empleadas con el sistema ECR-CVD.

Las muestras obtenidas en las cámaras de vacío con la técnica ECR-CVD se desarrollaron con la secuencia de condiciones siguientes:

- El sustrato preparado es calentado hasta una temperatura entre 600 y 700°C.
- Pretratamiento de H₂ con un flujo de 30 sccm a 20 Torr por 15 minutos
- Plasma de N₂/H₂ por < 5 minutos
- Se agrega acetileno C₂H₂ al plasma: 10-14sccm
- Tiempo de crecimiento: 15-30 minutos
- Presión en cámara de vacío: 180 - 300 mTorr.

La secuencia y condiciones anteriores se mantuvieron para los dos arreglos del sistema ECR-CVD y las muestras resultantes fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido, microscopía de transmisión electrónica, microscopía de fuerza atómica y por análisis de espectroscopía Raman.

III. 4 Técnicas de caracterización y análisis.

III. 4.1 Microscopio Electrónico de Barrido

Es un equipo para el estudio de la morfología de la superficie de objetos sólidos. La imagen obtenida por el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) se genera por la interacción del haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. El SEM consta de una columna la cual aloja un cañón de electrones como fuente de emisión, un sistema de lentes electromagnéticas concentran el haz hacia la muestra, un sistema de barrido para recorrer el haz focalizado sobre la superficie de la muestra y uno o varios sistemas de detección que permite capturar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica, todo lo anterior en una cámara de vacío. Los electrones captados son los electrones secundarios, producto de la colisión de los átomos más cercanos a la superficie de la muestra con el haz incidente.

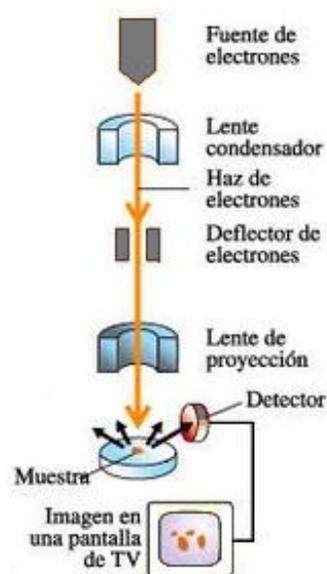


Figura 22. Diagrama esquemático de una columna de SEM.

El equipo SEM empleado es un JEOL JSM-5300 con el cual se realizó el análisis superficial topográfico y morfológico de las muestras. El microscopio además cuenta con un detector de rayos-X dentro de la cámara de análisis y permite hacer espectroscopia de dispersión de energía (EDS), donde rayos-X surgen a consecuencia de la incidencia del haz de electrones de alta energía (10 KeV) sobre el material y son característicos de los niveles energéticos de los átomos, por lo que es posible identificar los elementos que constituyen la muestra en análisis.

III.4.2 Microscopio electrónico de transmisión.

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es un equipo utilizado para analizar la microestructura de materiales a nivel atómico. El microscopio electrónico de transmisión proyecta un haz de electrones a través de una muestra para producir una imagen bidimensional en una pantalla fluorescente.

El microscopio electrónico de transmisión utilizado para el análisis es JEOL JEM-2010 (figura 22) y está compuesto por las siguientes partes principales:

- **Cañón de electrones:** Consiste de un filamento a través del cual se emiten los electrones. Estos filamentos pueden ser de tungsteno (W) o de LaB₆. Además tiene también un cilindro con una apertura central denominado Wehnelt. Se hacen calentar los filamentos para que se pueda emitir electrones y formar un haz de alta energía, de 200 keV, el cual pasa a la columna del microscopio.
- **Sistema de lentes electromagnéticas:** Condensadoras, objetivas y de proyección. Las lentes condensadoras permiten el control del haz en su diámetro y su ángulo de convergencia que incide sobre la muestra. Las lentes objetivo permiten formar la primera imagen de la muestra a analizar. Las lentes de proyección se encargan de amplificar la imagen obtenida y proyectarla sobre una pantalla fluorescente.
- **Pantalla fluorescente:** Al ser bombardeada por los electrones, fluoresce y emite una imagen en el rango de longitudes de onda del visible. Esta imagen puede ser observada a través de una ventana de observación del microscopio.
- **Sistema de vacío:** Para la operación del microscopio electrónico se debe tener un sistema de alto vacío, del orden de 10^{-6} a 10^{-9} mTorr. Lo anterior para reducir las colisiones de los electrones con las moléculas de aire y que no se produzca un arco voltaico entre el cátodo y tierra ya que opera a voltajes altos del orden de 200 kV.

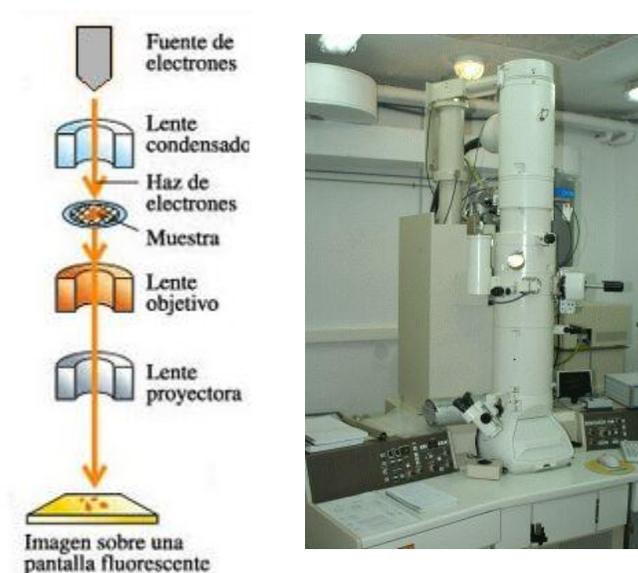


Figura 23. Diagrama esquemático e imagen del TEM.

El microscopio se puede trabajar en modo de difracción, en la cual se aprovecha que los electrones son difractados al pasar por la muestra dando lugar a un patrón de difracción. Con esta se obtienen las características de la estructura cristalina de la muestra y con los rayos-X emitidos se pueden obtener la composición elemental de la muestra. La imagen que se obtiene es una imagen proyectada en una pantalla fluorescente. La difracción se muestra cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo determinado (ley de Bragg) (Rochow y Tucker, 1994). En el modo de imagen el microscopio opera de acuerdo al grosor y la densidad de la muestra, ya que dependiendo de estas características el bombardeo de los electrones puede atravesarla con menor o mayor facilidad, lo que da como resultado la generación de una imagen con diferentes densidades o tonalidades (Williams y Carter, 1996).

III.4.3 Microscopio de fuerza atómica

La técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), también denominada microscopía de fuerza atómica de barrido, es la técnica empleada para la formación de una imagen de una superficie, resultante de la interacción de una sonda física con la muestra. El AFM consiste de una sonda de punta muy afilada o cónica, acoplada a una palanca microscópica muy flexible. La micropalanca (cantiléver) es típicamente de silicio o de nitruro de silicio con una punta con radio de curvatura en el orden de nanómetros. El monitoreo de la deflexión de la micropalanca es medido a través de la luz generada por un laser (un punto de luz) reflejado por la superficie de la micropalanca hacia un arreglo de fotodiodos sensibles a la posición (x, y) (figura 24).

El AFM tiene el modo de operación estático, también llamado de contacto y una variedad de modos dinámicos (modo no-contacto). En el modo de contacto se acerca la punta a la muestra hasta alcanzar una deflexión en el cantiléver (abajo si la fuerza es atractiva y hacia arriba si es repulsiva). Mientras la punta del cantiléver se mueve por la superficie, el cantiléver se flexiona consistentemente con la superficie de la muestra, el arreglo de fotodiodos registra los cambios de posición resultantes de las reflexiones del laser. Un

sistema de retroalimentación controla la posición vertical (posición z) de la punta en la superficie a través de un piezoeléctrico, manteniendo la deflexión del cantiléver constante. La información de las deflexiones es utilizada para ensamblar una imagen. La resolución del AFM depende de forma importante del piezoeléctrico y de la superficie que se mide, en superficies suficientemente planas se pueden alcanzar resoluciones atómicas (Binnig et al, 1986).

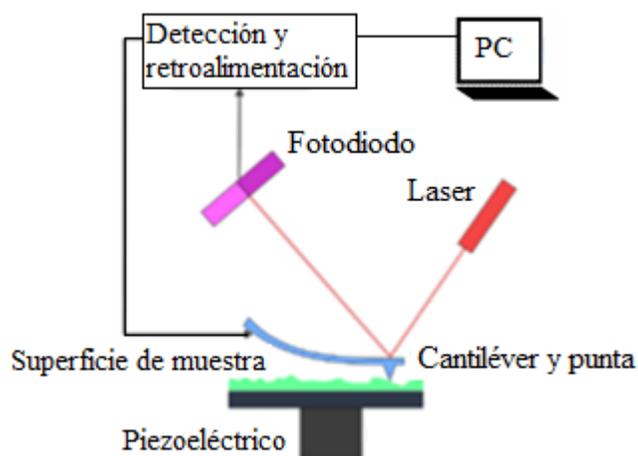


Figura 24. Diagrama esquemático del AFM.

Las imágenes mostradas en esta tesis se obtuvieron utilizando el equipo Veeco AFM NanoScope IIIA Multimode equipado con una punta de nitruro de silicio (radio de curvatura de 10 nm).

III.4.4 Espectroscopía Raman

Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz por lo que el análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Es una técnica de análisis no

destruictiva que se realiza directamente sobre el material a analizar sin prepararlo para ello y la superficie de análisis no sufre ninguna alteración.

Considerando a la radiación electromagnética como partícula, cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de tres maneras (figura 25):

- Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente (dispersión de Rayleigh).
- Dispersión inelástica: cuando hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula (ν_{int}).

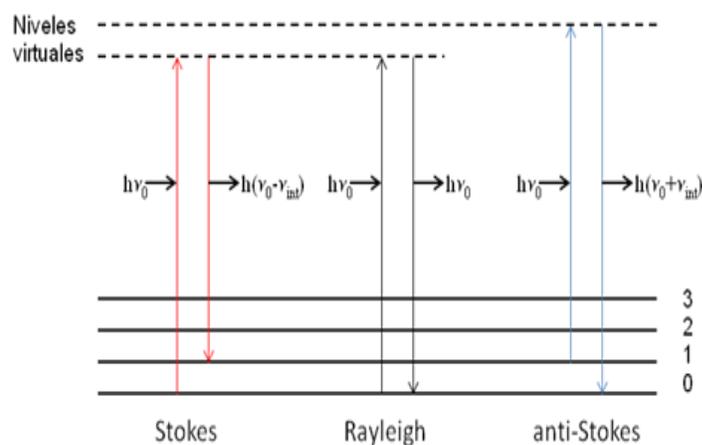


Figura 25. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética. La energía de radiación incidente ($h\nu_0$) es igual la radiación emitida en la dispersión de Rayleigh, menor ($h(\nu_0 - \nu_{int})$) en la de Stokes y mayor ($h(\nu_0 + \nu_{int})$) en la de anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores de frecuencia característicos de su estructura poli atómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

En el análisis de CNT's, los espectros de Raman presenta diversas características sensibles a los índices de Hamada (n, m), como el modo de respiración radial (RBM por sus siglas en ingles), donde todos los átomos de carbono se mueven en fase en la dirección radial, la banda G donde los átomos vecinos se mueven en direcciones opuestas a lo largo de la superficie del tubo como en las hojas de grafeno 2D, la banda D del desorden inducido y la banda G' que es el segundo armónico de la banda D (Costa et al, 2008).

Capítulo IV

Resultados y Discusiones

IV.1 Introducción

El presente trabajo de investigación contempla el desarrollo de un prototipo con CNT's que mediante emisión de campo se excite a material luminiscente. Su desarrollo comprende cuatro etapas: a) Desarrollo del crecimiento de la estructura multicapas con compuerta integrada, b) Condiciones de crecimiento para CNT's, c) Desarrollo y ensamble del prototipo d) Pruebas eléctricas de emisión de campo al prototipo.

IV. 2 Estructura multicapa con compuerta integrada.

El esquema de la estructura terminada con compuerta integrada y el análisis de la sección transversal mediante SEM se muestran en la figura 26. En la micrografía de SEM se muestran las películas depositadas sobre silicio que corresponden a las multicapas de la estructura. Sobre el sustrato de silicio se observa una película de dióxido de silicio de 139.2 nm de espesor, cromo de 105.8 nm, de nuevo otra película de dióxido de silicio de 481.6 nm, una de cromo de 108.6 nm y finalmente fotoresina. La primera película de dióxido de silicio (139.2 nm) sobre el sustrato de silicio, sirve como aislante para evitar corrientes parásitas o de fuga, el cromo es el metal de contacto común para la polarización del cátodo para todas las compuertas del dispositivo. La película de 481.6 nm de espesor de dióxido de silicio es un aislante entre el metal de compuerta y el metal del cátodo. En la micrografía también se observa una capa de fotoresina.

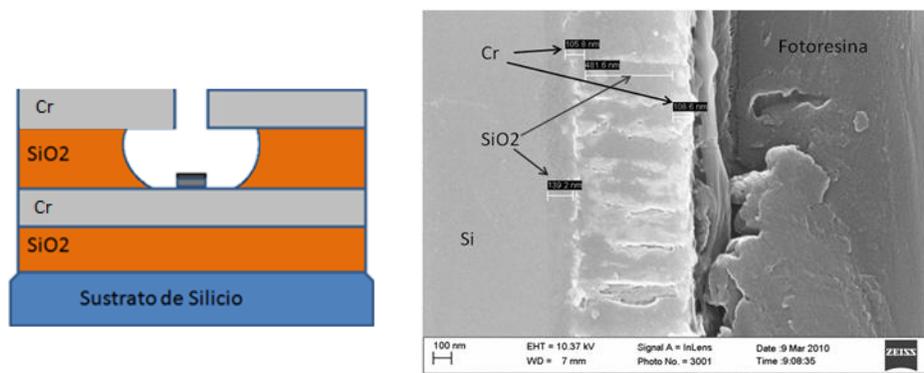


Figura 26. Esquema de la estructura terminada y análisis de sección transversal por SEM.

Durante el proceso de apertura de los orificios para las compuertas se realizaron unas micrografías en las que se observan los arreglos de las compuertas (figura 27). Las aberturas de los orificios son de $50\ \mu\text{m}$, lo cual se verificó con un análisis SEM (figura 28).

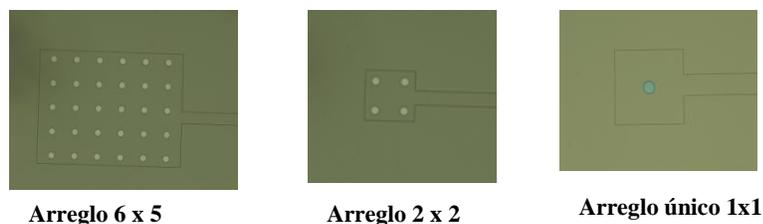


Figura 27. Micrografías mostrando los orificios en los arreglos de las compuertas

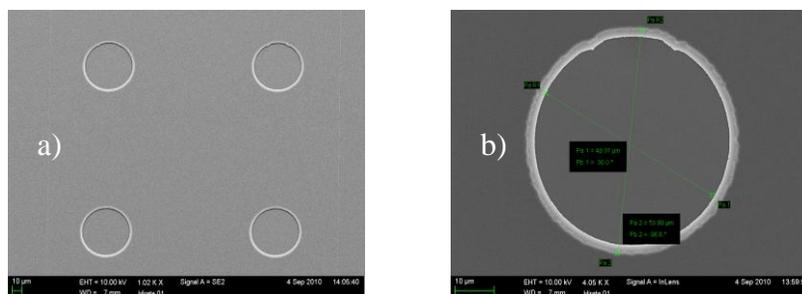


Figura 28. Micrografías de SEM: (a) orificios del arreglo 2 x 2 y (b) mediciones a orificio en la estructura.

Las micrografías de la figura 28(a) muestran los orificios del arreglo 2 x 2 y se observa que se encuentran bien definidos, estos tienen un diámetro interno de $49 \mu\text{m}$ y un círculo externo de $54 \mu\text{m}$ de diámetro [figura 28(b)]. El círculo interno es la base del fondo en la estructura, es la metalización del cátodo, que en el proceso de crecimiento de la estructura se le depositó una película de metal de transición (níquel y cobalto) sobre cromo, la siguiente figura muestra unas fotografías de obleas con los dispositivos desarrollados.



Figura 29. Fotos de obleas con los dispositivos.

IV. 3 Crecimiento de CNT's

IV.3.1 Preparación de sustratos

Los sustratos de silicio utilizados fueron preparados con películas del metal de transición cobalto por ablación láser con diferentes períodos de depósito a una frecuencia de pulso de 2 Hz para un mejor control del número de nanopartículas en la superficie del sustrato. Después del depósito se analizaron por EDS y AFM (Apéndice B) para confirmar las películas obtenidas. Las gráficas EDS realizadas nos muestran la presencia del cobalto en la superficie y el análisis AFM con depósitos de 150 y 200 pulsos de cobalto mostraron nanopartículas dispersas sobre la superficie del sustrato con diámetro promedio de 20 nm.

IV. 3.2 Depósito de CNT's

Los sustratos preparados con nanopartículas de cobalto como catalizador del carbono, fueron procesados en dos tipos de cámaras de vacío (figura 21), una cámara de vacío esférica de acero inoxidable con el sistema ECR-CVD en posición inclinada y una cámara

de vacío cilíndrica de acero inoxidable con el sistema ECR-CVD en posición horizontal. En ambas cámaras se mantuvo una presión de trabajo en el rango de 10^{-3} Torr, lo que permite a los iones energéticos resultante del plasma, a mantener su energía por mayor tiempo (Wu, 2006). Metano (CH_4) y Acetileno (C_2H_2) son los gases empleados como precursores del crecimiento de los CNT's. Los experimentos iniciales se llevaron a cabo en la cámara de vacío esférica utilizando una mezcla de gas H_2 (99%)/ CH_4 (1%) con los siguientes parámetros: flujo de 20 sccm, temperatura 500°C y un tiempo de exposición al plasma de 30 minutos. Los resultados fueron analizados por SEM y no mostraron indicios de ningún depósito. En los siguientes experimentos se utilizó un flujo de gas metano puro en combinación con un pretratamiento de H_2 por 10 minutos con un flujo de 50 sccm a 550°C , las condiciones se encuentran resumidas en la Tabla IV.

Tabla IV. Condiciones para el crecimiento de CNT's con metano en cámara de vacío esférica.

Pretratamiento	H_2 50sccm, 20Torr, 10min, 550°C
Depósito :	H_2/CH_4 (10/30)sccm
Temperatura	600°C
Tiempo	30 min.

El análisis SEM de los depósitos (figura 30) con las condiciones descritas en la Tabla IV, muestran formaciones fibrosas en la superficie del sustrato, aun cuando no se realizó un análisis más detallado.

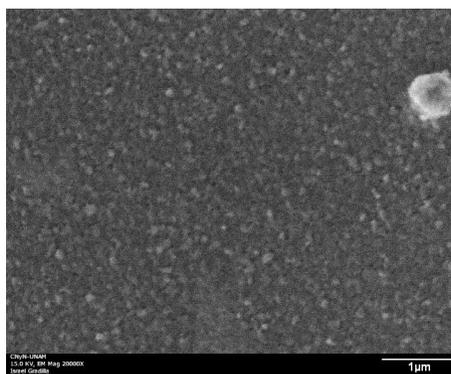


Figura 30. Micrografía SEM para depósito con Metano como gas precursor y condiciones de la Tabla IV.

El pretratamiento de hidrógeno mejora la superficie del sustrato y ayuda a mantener activas a las nanopartículas catalíticas (Chhowalla, 2001; Pirio, 2002).

Los experimentos con acetileno como gas precursor se realizaron inicialmente en la cámara redonda con las condiciones presentadas en la Tabla V.

Tabla V. Parámetros de crecimiento de CNT's con Acetileno en cámara de vacío esférica.

Pretratamiento	H ₂ 30sccm, 20Torr, 700°C
Deposito	Inicio plasma con N ₂ /H ₂ (10/10)sccm <5 min. y después se agrega Acetileno (C ₂ H ₂) 12sccm
Temperatura	750°C
Tiempo	15 min.

Como se nota en la Tabla, la relación de los gases de nitrógeno e hidrógeno respecto al gas precursor de acetileno es de aproximadamente 2:1. Los sustratos se examinaron por SEM y en la micrografía se ven crecimientos fibrosos de CNT's (figura 31), que fueron confirmados por análisis por SEM de emisión de campo de alta resolución (figura 32), donde se tienen CNT's con diámetros en promedio entre 8 y 10 nm en forma de espagueti y en la superficie del sustrato se observa la alfombra del crecimiento de los CNT's.

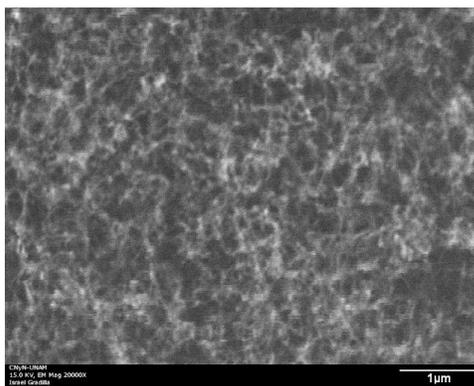


Figura 31. Micrografía SEM de CNT's crecidos con Acetileno como gas precursor y bajo condiciones de la Tabla IV.

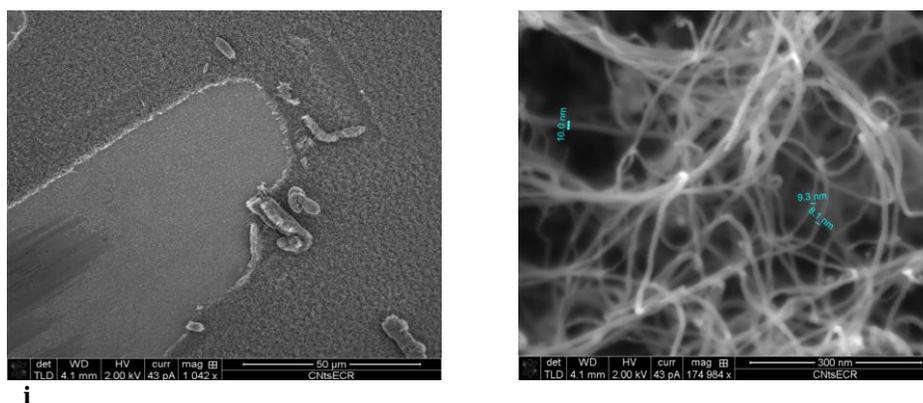


Figura 32. Micrografías SEM de alta resolución (equipo FE-SEM).

El análisis TEM de los CNT's, se realizó después de removerlos por raspado de la superficie del sustrato y someterlos a ultrasonido en acetona por 5 minutos, luego se depositaron algunas gotas en las rejillas de carbono para muestras de TEM permitiendo secarse. En la figura 33 se muestra que los nanotubos tienen estructuras huecas y están compuestos en promedio de 7 a 12 paredes concéntricas (MWCNT's), también se observan las nanopartículas de cobalto en las terminaciones de los CNT's, y con una relación directa con el diámetro externo de los CNT's (Bower, 200; Chhowalla, 2001). No se puede deducir si el crecimiento de los CNT's es por la punta o por la base, se necesitaría hacer un análisis de sección transversal al sustrato para interpretar la forma de crecimiento (Oberlin, 1976).

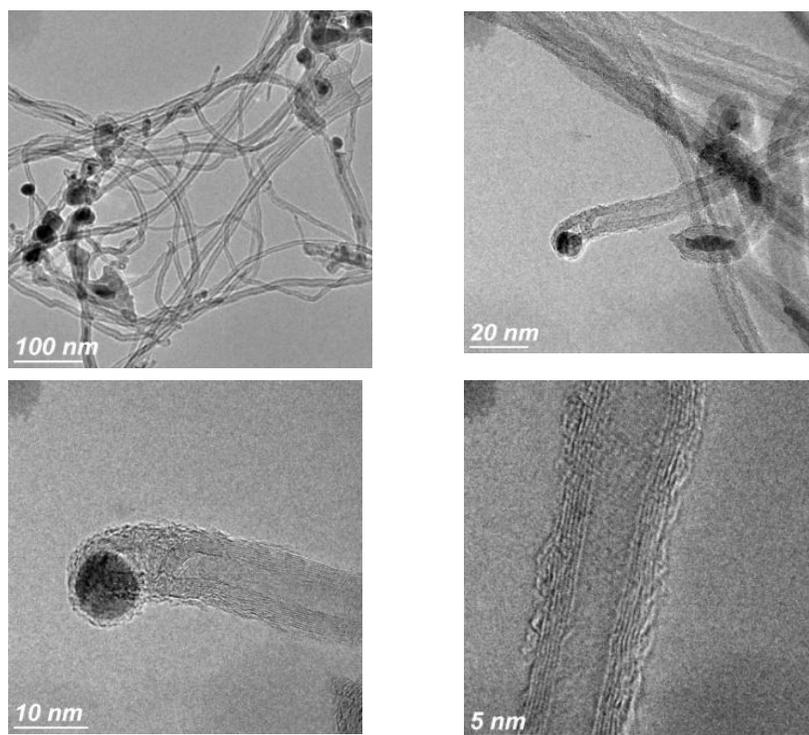


Figura 33. Imágenes TEM realizadas a CNT'S crecidos sobre sustrato de silicio con nanopartículas de cobalto.

Las condiciones encontradas en los experimentos realizados en la cámara de vacío cilíndrica con el sistema ECR-CVD instalado horizontalmente, se realizaron experimentos similares a los de la cámara de vacío esférica, solo que variando ligeramente la proporción de los flujos en los gases empleado y la temperatura. Parámetros encontrados para el crecimiento de CNT's se resume en la Tabla VI.

Tabla VI. Parámetros de crecimiento de CNT's en cámara de vacío cilíndrica.

<i>Temperatura de depósito (°C)</i>	<i>Pretratamiento H₂30sccm 20Torr</i>	<i>N₂ / H₂ (sccm)</i>	<i>C₂H₂ (sccm)</i>	<i>Tiempo de depósito (min)</i>
650	✓	10/12	10	15
630	✓	10/14	10	15
680	✓	10/18	12	20
690	✓	10/21	21	20

Los análisis por espectroscopía Raman se efectuaron en los sustratos con depósitos de CNT's para su caracterización. Esta es una herramienta no destructiva, donde las dos señales principales son los picos a las bandas D y G alrededor de 1350 y 1600 cm^{-1} y sus armónicos de segundo orden en 2700 y 2950 cm^{-1} respectivamente. En la figura 34 se muestra el espectro de análisis Raman para los CNT's crecidos con las condiciones establecidas en la Tabla V a 750°C de temperatura. Se observa unos picos en 1349.58 y 1590.35 cm^{-1} que corresponden a las bandas D y G respectivamente, y sus armónicos correspondientes en 2691.91 y 2942 cm^{-1} . La banda D (enlace sp^3 del carbono) en 1349.58 cm^{-1} corresponde a los tipos de defectos de las capas de grafeno, como dislocaciones, redes pentagonales y heptagonales; la banda G (enlace sp^2 del carbono) en 1590.35 cm^{-1} corresponde a la cristalinidad de las hojas de grafeno (Huang, 2003). Generalmente la razón I_D/I_G es utilizada para evaluar la calidad de los CNT's que se crecieron. Para estas condiciones de crecimiento se obtuvo una relación $I_D/I_G = 1.28$, donde las razones bajas (< 1) indican que los CNT's son más puros o libres de defectos, y como podemos comprobar de la figura 33, las paredes de los CNT's muestran defectos (Wang, 2005).

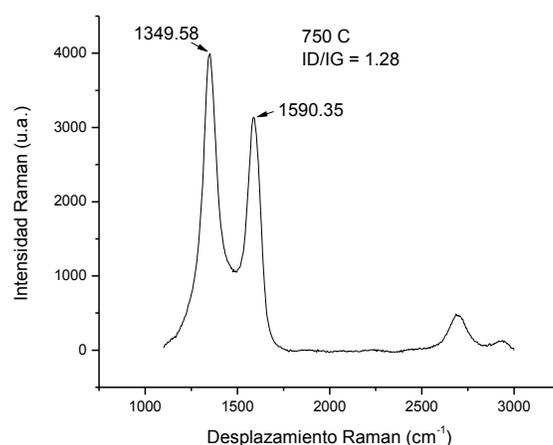


Figura 34. Espectro Raman a los CNT's crecidos con las condiciones de la Tabla V.

Los espectros Raman de los CNT's crecidos con los parámetros de la Tabla VI se muestran en la figura 35. En este grupo de espectros Raman, las bandas D y G están centradas en 1345 y 1586 cm^{-1} respectivamente y la relación de la razón I_D/I_G para los crecimientos se da en la Tabla VII.

Tabla VII. Parámetros I_D/I_G de los espectros Raman.

Temperatura de depósito ($^{\circ}\text{C}$)	I_D/I_G
630	1.128
650	1.38
680	1.18
690	1.34

Las razones I_D/I_G nos indican que los CNT's crecidos con las condiciones obtenidas en la cámara cilíndrica tampoco están libres de defectos y que son similares a la obtenida para la cámara de crecimiento esférica. Lo importante de los CNT's anteriores es que las condiciones encontradas están a una temperatura de crecimiento menor de 700°C .

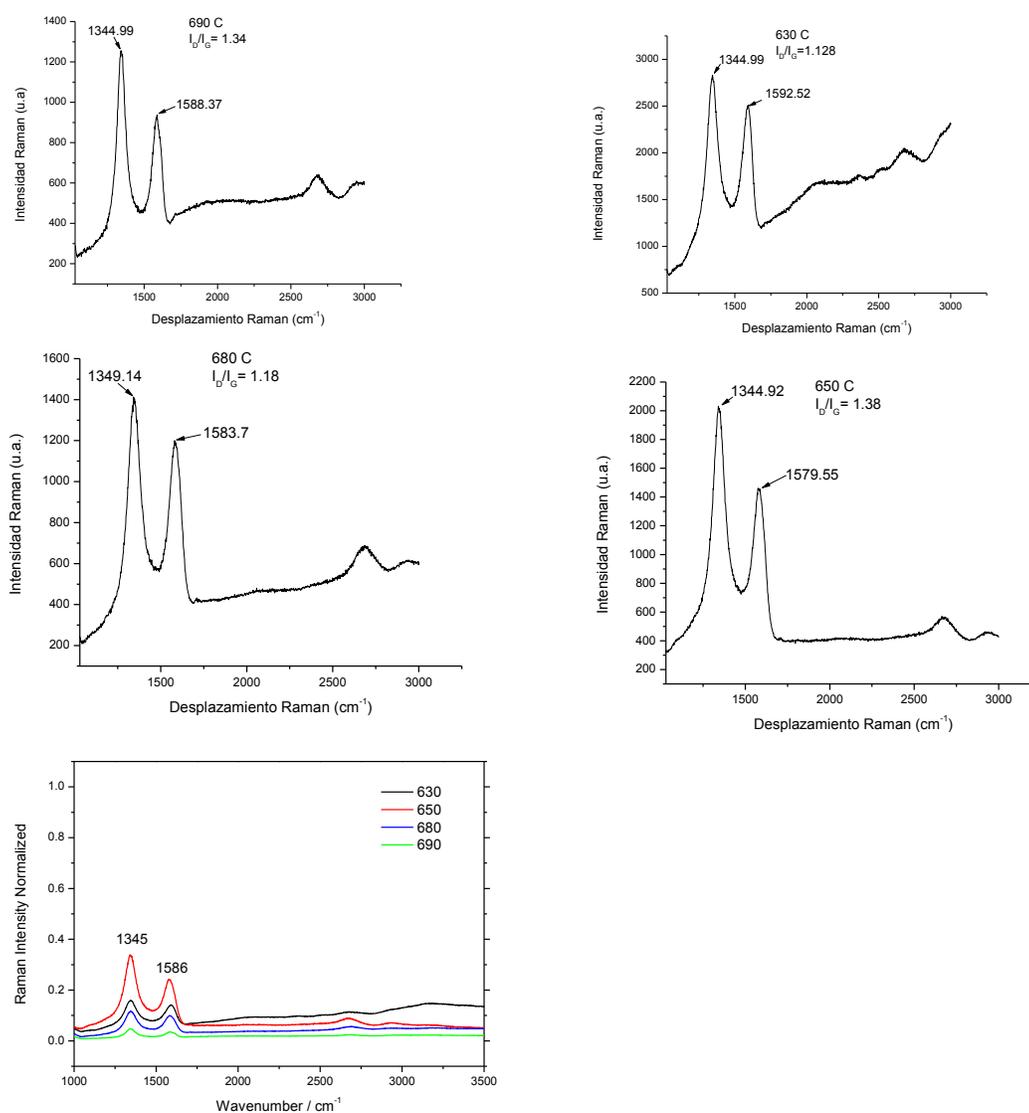


Figura 35. Espectros Raman de los CNT's crecidos con los parámetros de la Tabla VI.

Para determinar las condiciones de crecimiento vertical a la superficie del sustrato de los CNT's, se agregaron terminales de polarización al porta-sustrato para generar un campo eléctrico y favorecer el crecimiento vertical de los CNT's en dirección de este campo. Los experimentos que se realizaron fueron con las condiciones de la Tabla V pero variando el potencial de polarización al sustrato. Los sustratos empleados para estos experimentos

fueron depositados con películas de Cr-Co sobre silicio por ablación láser, donde los tiempos de ablación fueron de 30 min y 5 min respectivamente, lo anterior para formar un contacto eléctrico a la base de los CNT's para su posterior polarización y prueba eléctrica. Los resultados obtenidos hasta la fecha de este escrito se presentan en la figura 35 y muestran al sustrato con depósito y crecimiento localizado de los CNT's, que se logró colocando una máscara al sustrato al momento de la ablación láser del cobalto, para depositar solo en lugares específicos permitidos por la máscara. El potencial aplicado fue de -550V y una temperatura de depósito de 620°C por 10 min. con un flujo N₂/H₂ de 10/18 sccm y de C₂H₂ de 14 sccm.



Figura 36. Sustrato de Si-Cr-Co con crecimiento de CNT's localizado.

El análisis SEM y AFM muestran que solo crecieron CNT's en los lugares establecidos (figura 36), donde podemos observar que la superficie fuera de los círculos prácticamente esta lisa, lo que es comprobado por el análisis de microcopia de fuerza atómica AFM realizado con una rugosidad media de 2.5 nm. En la micrografía de AFM de la superficie de crecimiento de CNT's, se nota una superficie irregular con protuberancias puntiagudas en forma vertical, el análisis de superficie muestra una rugosidad media de 24 nm.

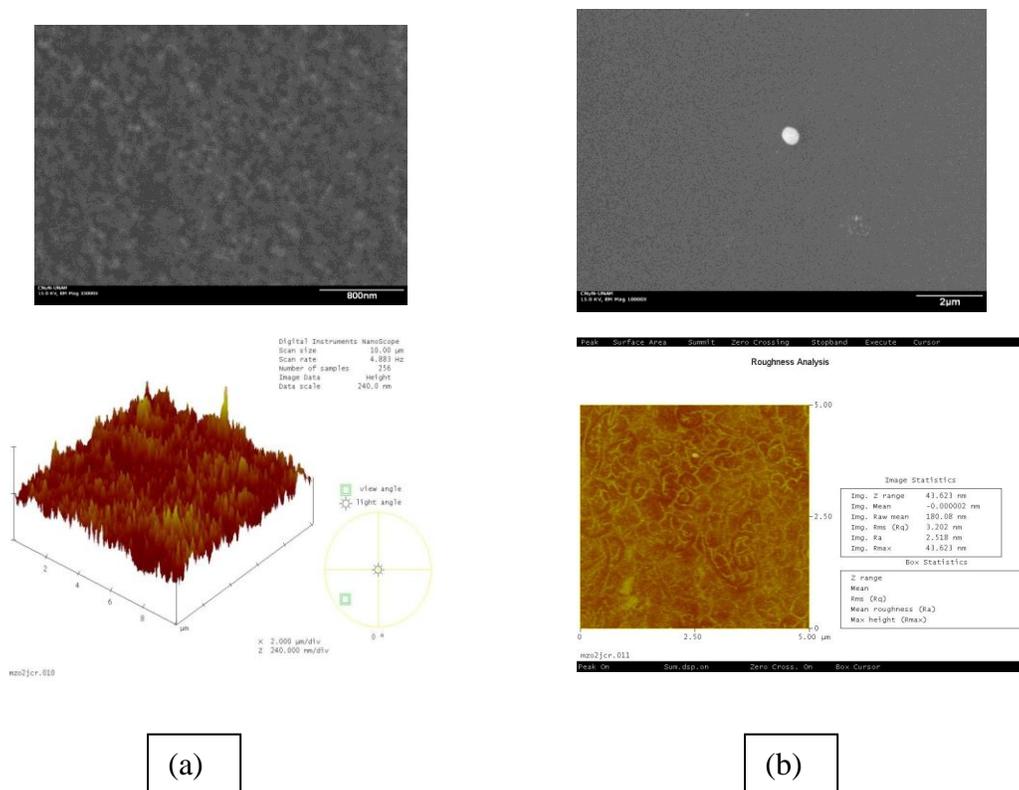


Figura 37. Análisis a sustrato Si-Cr-Co con CNT's localizados mediante máscara: (a) en la superficie de crecimiento y micrografía de AFM, (b) fuera de la superficie de crecimiento y micrografía AFM.

IV.4 Desarrollo y ensamble del prototipo de lámpara compacta

IV.4.1 Desarrollo del ánodo para el prototipo con material luminiscente.

Para la elaboración, se utilizó un electrodo de zirconio sobre el cual se le depositó material luminiscente por la técnica de electroforesis, formando una película en el sustrato. Este sustrato con el material luminiscente depositado forma el ánodo del dispositivo. El material luminiscente utilizado es $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ con una concentración de 20% de Eu. En la figura 37 se muestra el espectro de emisión y se puede observar que es una banda ancha centrada en $\lambda = 660 \text{ nm}$ (rojo) excitado con fotones de longitud de onda de excitación $\lambda = 468 \text{ nm}$.

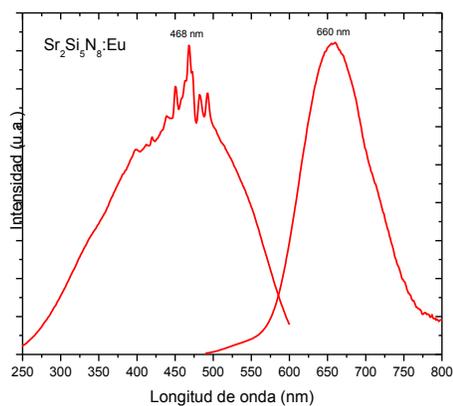


Figura 38. Espectros de excitación y emisión del $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, material luminiscente utilizado para el ánodo del dispositivo.

El cátodo del prototipo está formado de un electrodo de aluminio con CNT's. Los CNT's fueron pegados verticalmente respecto de la superficie por medio de una pasta de plata para tener una sujeción mecánica y eléctrica.

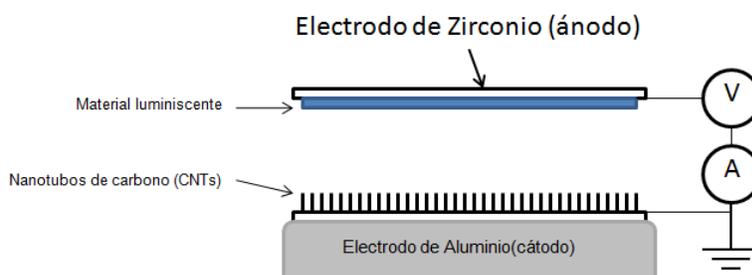


Figura 39. Esquema del prototipo de lámpara compacta.

Los polvos de material luminiscente $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, utilizados en la construcción del ánodo para el prototipo se fabricaron por el método de síntesis por combustión.

IV. 4.2 Respuesta de emisión de campo del prototipo.

El prototipo del dispositivo fue probado en un sistema para medir la emisión de electrones por emisión de campo (figura 40). Las características eléctricas V-I fueron medidas a temperatura ambiente en una cámara de vacío con una presión base de 10^{-6} Torr usando un sistema de bombeo de vacío turbomolecular. El voltaje suministrado fue con una fuente de alto voltaje DC y se realizó la medición conectado en paralelo un voltímetro Fluke y un picoamperímetro en serie como se muestra en la figura 39. La separación entre el ánodo y el cátodo es de 3 mm, distancia d , utilizada para calcular el campo eléctrico macroscópico $E = V/d$. La longitud que tienen los CNT's medidos es de 2 mm, con los cuales se obtuvieron las curvas V-I.

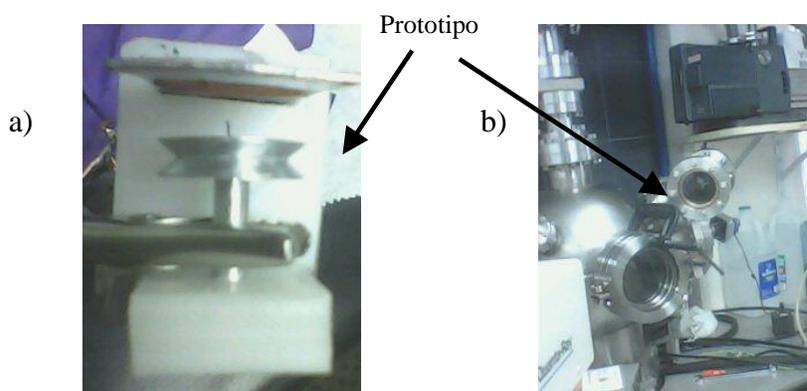


Figura 40. a) Fotografía del prototipo, b) Sistema de cámara de vacío utilizada.

El ánodo polarizado positivamente con material luminescente ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$) es utilizado como colector y para medir la corriente promedio de emisión a través del picoamperímetro y la excitación del material luminescente. Las mediciones de emisión de campo fueron tomadas de la lectura de los aparatos de medición. EL voltaje de encendido o voltaje de umbral (V_{umb}), definido como el voltaje requerido para producir una emisión de campo detectable, del prototipo del dispositivo mostró un voltaje de umbral en $V_{\text{umb}} = 0.24 \text{ V}/\mu\text{m}$ (figura 41).

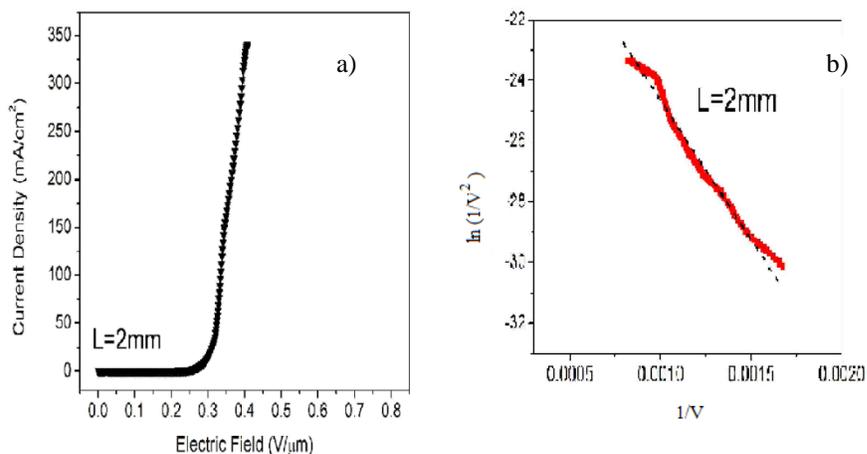


Figura 41. a) Característica V-I de los CNT's emisores de campo, b) grafica F-N.

El factor de mejoramiento de campo β , fue obtenido de la pendiente de la región lineal de la gráfica Fowler-Nordheim y es expresada como:

$$\beta = -b \phi^{3/2} d/s \quad (5)$$

donde b es una constante y es $6.83 \times 10^9 \text{ VeV}^{-3/2} \text{ m}^{-1}$, ϕ es la función de trabajo, d es la distancia de separación de electrodos y s es la pendiente en la región lineal (Buldum y Ping, 2003).

El factor de mejoramiento obtenido de la ecuación 3, con la pendiente de la grafica F-N en figura 38b y con una distancia entre electrodos de 3 mm, asumiendo una función de trabajo igual a la del grafito de 5 eV, resulta en $\beta \sim 25600$, un valor muy grande. Por lo anterior se puede decir que el mejoramiento de la emisión de campo (β) es debido a las múltiples puntas de CNT's en el agrupamiento (figura 42).

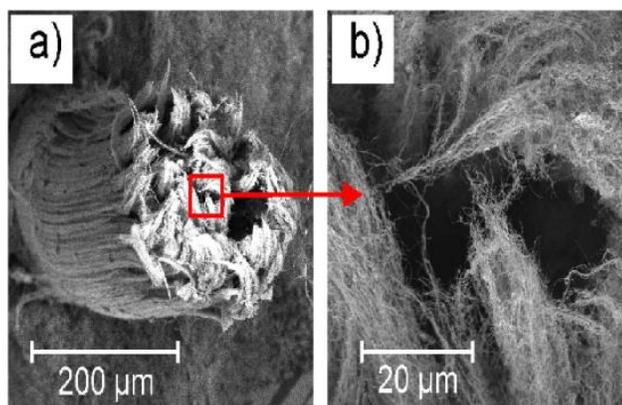


Figura 42. Micrografías SEM de los CNT's después de usarlos como emisores de electrones.

En la figura 43 se muestran las fotos de emisión de luz en rojo de los materiales luminiscentes excitados por catodoluminiscencia de los CNT's, donde la luz brillante del material se llevo a cabo a energías relativamente bajas entre 0.5 keV y 2 keV (Horikawa et al, 2009).

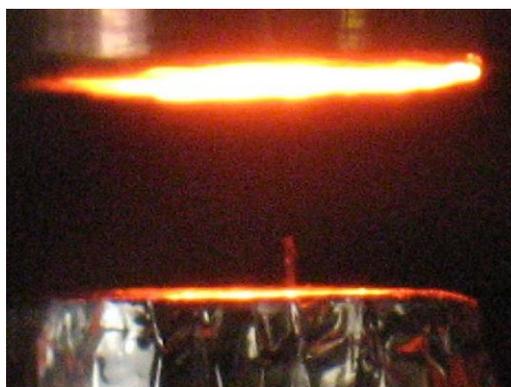


Figura 43. Fotografías de la emisión de luz por catodoluminiscencia del prototipo.

Capítulo V

Conclusiones

Se fabricó una estructura multicapa con compuerta integrada sobre sustrato de silicio. La estructura cuenta con arreglos de 1x1, 2x2, 6x5 orificios de compuerta por área metálica. Los orificios son de 50 μm y con una separación entre orificios de 100 μm . Las películas en la estructura están conformadas por Si-SiO₂-Cr-SiO₂-Cr, al final se depositó en su interior películas de níquel y de cobalto, como precursores catalizadores de los CNT's. En el diseño de la estructura también se incluyó el acceso eléctrico a los cátodos y compuerta, a través de contactos metálicos para su polarización. Las dimensiones de los contactos se establecieron en base a un conector comercial.

Se logró el crecimiento de CNT's por medio de la técnica de ECR-CVD de baja potencia (250W) y a bajas temperaturas (<700°C), utilizando acetileno como gas precursor y cobalto como catalizador. Los CNT's crecidos son multipared, MWCNT's con un diámetro en el intervalo de 8 a 10 nm en promedio y muestran una respuesta Raman con picos en 1345cm⁻¹ para la banda D y 1586 cm⁻¹ para la banda G. La razón I_D/I_G promedio es de 1.25 y es similar a la razón I_D/I_G de los CNT's crecidos a alta temperatura (750°C).

Se construyó un prototipo de dispositivo de lámpara compacta con CNT's como cátodos fríos y el ánodo con materiales luminiscentes. Los CNT's fueron crecidos por ECR-CVD a partir de nanopartículas de cobalto como catalizador en un sustrato de silicio, el ánodo se fabricó a partir de un sustrato de zirconio en el cual se depositó material luminiscente por medio de electroforésis.

La respuesta de emisión de campo del prototipo mostro un voltaje de umbral de $V_{\text{umb}} = 0.24 \text{ V} / \mu\text{m}$, y sigue una respuesta típica descrita por Fowler-Nordheim. El factor de mejoramiento de campo fue muy grande debido a la contribución de las múltiples puntas de CNT's en el agrupamiento como lo muestran las micrografías SEM.

Literatura Citada

- Asmussen J. 1989. Electron cyclotron resonance microwave discharges for etching film deposition. *J Vac Sci. Technol. A* 7(3):883-893p.
- Binning G, C F Quate y Ch Gerber, 1986. "Atomic Force Microscope". *Phys. Rev. Lett.* 56(9): 930-933p.
- Bower C, W Zhu, D Shalon, D Lopez, Chen L H, P L Gammel, Jin S. 2002. On-chip vacuum microtriode using carbon nanotube field emitters. *Applied Physics Letters* 80(20): 3820-3822p.
- Bower C, O Zhou, W Zhu, J Werder, S Jin, 2000. Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* 77(17): 2767-2769p.
- Blasse G, B C Grabmaier, 1994. *Luminescent materials*, Springer-Verlag, First Edition Berlin, Germany:232p.
- Bühler J, F-P Steiner and H Baltes, 1997. Silicon dioxide sacrificial layer etching in surface micromachining. *J Micromech. Microeng.* 7: R1-R13.
- Cheng Y, O Zhou. 2003. Electron field emission from carbon nanotubes. *C.R. Physique* 4: 1021-1033p.
- Choi W B, D S Chung, J H Kang, H Y Kim, Y W Jin, I T Han, Y H Lee, J E Jung, G S Park, J M Kim, 1999. *Appl. Phys. Lett* 75: 3129p.
- Chrisey Douglas B & Hubler Graham K, 1994. *Pulsed laser Deposition of thin films*. John Wiley & Sons, Inc, New York, USA: 613p.
- Chul Choi Y, D Jae Bae, Y Hee Lee, B Soo Lee, G-S Park, W Bong Choi, Lee N Sung, and J Min Kim, 2000, Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature. *J. Vac. Sci. Technol. A* 18(4): 1864-1868p.
- Chhowalla M, K B K Teo, C Ducati, N L Rupesinghe, G A J Amaratunga, A C Ferrari, D Roy, J Robertson and W I Milme, 2001. Growth process conditions of

vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *J Appl. Phys.* 90(10):5308-5317p.

- Cyantek Corp. 2003. Materials safety and data sheet for CR-14 MSDS17-055 Rev C. Fremont, Ca. USA: 1-4p.
- Costa S, E Borowiak -Palen, M Kruszyńska, A Bachmatiuk, R J Kaleńczuk, 2008. Characterization of Carbon Nanotubes by Raman spectroscopy. *Materials Science-Poland*, 26(2):433-441p.
- De Heer W A, A Cahtelain, D Ugarte, 1995. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science* 270 (5239): 1179-1180p.
- Feldmann C, T Jüstel, C R Ronda, P J Schmidt, 2003. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. *Adv. Funct. Mater.* 13 (7): 511-516p.
- Fowler R H y L Nordheim. 1928. Electron emission in intense electric fields. *Proc. Roy. Soc. Lond.* A119(781):173-181p.
- Gallardo Vega C A, 2010. Producción y caracterización de nanopartículas de hierro, níquel y cobalto depositadas por ablación laser. Tesis doctoral. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, B.C. México: 115pp.
- Ghis A, Meyer R, Ramband P, Levy F, Leroux T, 1991, *IEEE Trans. Electron Devices* 38: 2320.
- Grand-Clement, 1993. Proceedings of the IEEE 6th International Vacuum Microelectronics Conference, Newport, Rousset, France, 5-8 jul: 1993p.
- Huang J H, C C Chuang, C H Tsai, 2003. Excellent field emission from carbon nanotubes grown by microwave-heated chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol B* 21(4):1655-1659p.
- Iijima S, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354:56-58p.
- Konuma Mitsuharu, 1992. *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg Vol 10, New York, USA:222p.

- Madou M J, 2002. Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization. CRC Press, 2 edition . Boca Raton, FL, USA:752p.
- Matthews K, B A Cruden, B Chen, Meyyappan and L Delzeit. 2002. Nanosci. Nanotech. 2(5):475-480p.
- Nakamura S., T Mukai., M Senoh, 1991. High-power GaN P-N junction blue-light-emitting diodes Jpn. J. Appl.Phys. 30(12A): L1998-L2001p.
- Nakamura S., M Senoh,N Iwasa, S Nagahama, 1995. High-brightness InGaN blue, green, and yellow light-emitting diodes with quantum well structures. Jpn. J. Appl. Phys . 34(7A): L797-L799p.
- Oberlin A, Morinobu Endo, and T Koyama, 1976. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. J. of Cryst. Growth 32:335-349p.
- Pirio G, P Legagneux, D Pribat, K B K Teo, M Chhowalla, G A J Amaratunga, and W I Milme, 2002. Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode. Nanotechnology 13: 1-4p.
- Parisi G I, S E Haszko, G A Rozgonyi, 1977. Tapered Windows in SiO₂: The Effect of NH₄F:HF Solution and Etching Temperature. J. Electrochem. Soc., 124(6):917-921 p.
- Rinzler A G, J H Hafner, P Nikolaev, L Lou, S G Kim, D Tománek, P Nordlander, D T Colbert, R E Smalley, 1995. Unraveling nanotubes:Field emission from an atomic wire. Science 269(5230):1550-1553 p.
- Robbins R, 2007. Photomask making SP-07-001. University of Texas at Dallas, Dallas, USA.:24p.
- Rochow T G & P A Tucker, 1994. Introduction to Microscopy by means of light, electrons, x-rays, or acoustics, Plenum Press, New York, USA:455p.
- Singh R K y J Narayan, 1990. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model. Phys. Rev. B 41:8843-8859p.
- Spindt C A, I brodie, L Humphrey, and Westerberg, 1976. Physical properties of thin film emission cathodes with molybdenum cones. J. Appl. Phys. 47(12):5248-5263p.

- Wang Z, D Ba, F Liu, P Cao, T Yang, Y Gu and H Gao, 2005. Synthesis and characterization of large area well aligned carbon nanotubes by ECR-CVD without substrate bias. *Vacuum* 77: 139-144p.
- Wang Q H, M Yan, R P H Chang, 2001. Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters *Appl. Phys. Lett.* 78: 1294 -1296p.
- Williams Kirt R, Kishan Gupta, Mathew Wasilik, 2003. Etch rates for micromachining processing – part II, *J. Microelectromechanical Systems* 12(6):761-778p.
- Williams D B & C B Carter, 1996. *Transmission electron microscopy Diffraction II*, Plenum Press, New York, USA: 832p
- Wu W-T, Chen K-Hua and Hsu C-M. 2006. Growth of carbon nanotubes on cobalt catalyst film using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition without thermal heating. *Nanotechnology* 17: 4542-4547p.
- Xu N S, Huq S E. 2005. Novel cold cathode materials and applications. *Mat. Sci. Eng. R* 48:47-189p.

Apéndice A

Cleanroom Safety and Protocol

Acid Safety

1. The acid safety section provides information on the proper handling, disposal, storage and use of acids. Specific hazard and incompatibility information is given for both acids and bases used in the cleanroom.
2. **HF Safety**
3. This section contains instructions about handling and storing Hydrofluoric acid.
4. **Solvent Safety**
5. The solvent safety section provides information on the proper handling, disposal, storage and use of solvents. Specific hazard and incompatibility information is given for common cleanroom solvents.
6. **Emergency Contact**
7. Provides a list of names and numbers to call if an accident occurs.
8. **Housekeeping and Cleanroom Etiquette**
9. Provides instruction for expected cleanroom behavior including cleaning, labeling, cleanroom night-time shut down procedures, morning start up procedures, and guidelines for specific equipment and materials.
10. **Material Data Safety Sheets (MSDS)**
11. Provides links that give and explain MSDS information.
12. **Personal Protective Equipment (PPE)**
13. Describes what should be worn for protection in the cleanroom and when. The largest section focuses on what gloves are suitable for particular chemicals.
14. **Fire Safety**
15. Provides basic fire safety information.
16. **First Aid**

17. The first aid section describes what should be done when injury occurs in the cleanroom.
18. **The NFPA Diamond**
19. This section explains what the numbers in each diamond of the NFPA diamond represent and gives other common hazard symbols.
20. **Gowning**
21. This section contains instructions and examples of how to dress to work in the cleanroom.
22. **Gloves in the Cleanroom**
23. This section contains information on glove properties in the cleanroom.
24. **Safety Tutorials and Tests**

Apéndice B

Graficas de análisis EDS y AFM realizados a los sustratos preparados por ablación laser.

