



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA A. C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Síntesis, Caracterización y Propiedades Magnéticas
de Sistemas Nanoestructurados: Tricapas Ag/Co/Ag,
Nanotubos de Carbono –SiO_x, y Micro-Arreglos de
Nanotubos de Carbono Alineados**

Tesis que presenta

David Meneses Rodríguez

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

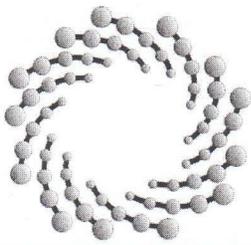
En la opción de

Nanociencias y Nanotecnología

Realizada bajo la dirección de:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P. Marzo de 2009



IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis, Caracterización y Propiedades Magnéticas de Sistemas Nanoestructurados: Tricapas Ag/Co/Ag, Nanotubos de Carbono-SiO_x, y Micro-arreglos de Nanotubos de Carbono Alineados**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por David Meneses Rodríguez y aprobada el 18 de Marzo de 2009 por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Director de tesis

Dr. Florentino López Urías
Miembro del comité tutorial

Dr. Mauricio Terrones Maldonado
Miembro del comité tutorial

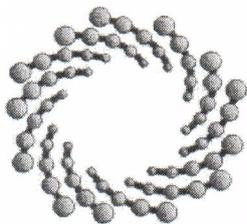
Créditos Institucionales

Esta tesis fué elaborada en los laboratorios de nanoestructuras y películas delgadas de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. bajo la supervisión del Dr. Emilio Muñoz Sandoval.

Para el desarrollo de este trabajo, el autor obtuvo una beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Número de registro 157393).

El programa de posgrado en Ciencias Aplicadas con opción en Nanociencias y Nanotecnología del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. está inscrito dentro del Padrón Nacional de Posgrado del CONACYT.





IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 027 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 18 días del mes de marzo del año 2009, se reunió a las 09:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Mauricio Terrones Maldonado	Presidente	IPICYT
Dr. Facundo Ruiz	Secretario	UASLP
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Sinodal	IPICYT
Dr. Florentino López Urías	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó el C.

David Meneses Rodríguez

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis, caracterización y propiedades magnéticas de sistemas nanoestructurados: Tricapas Ag/Co/Ag, nanotubos de carbono-SiO₂, y micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

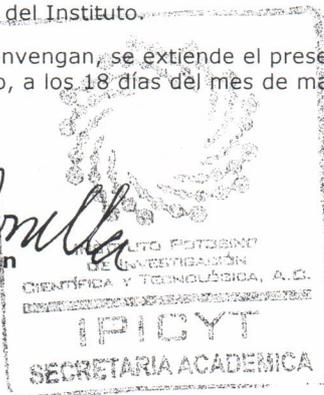
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 11:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 18 días del mes de marzo de 2009.


Dr. Marcial Bonilla-Marín
Secretario Académico




Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares

Para María Patricia y Guillermo

Agradecimientos

A los proyectos CONACyT 48300, J110.474-2006 y J110352 del Dr. Emilio Muñoz Sandoval, 45762 y 42428-Colaboración Interamericana del Dr. Humberto Terrones, 45772, 411464-Colaboración Interamericana, 2004-01-013/salud-CONACyT, PUE-204-C02-9 Fondo Mixto de Puebla, 200650I130, 200650I032, 56787 (Laboratory for Nanoscience and Nanotechnology Research-LINAN) del Dr. Mauricio Terrones, y 2005Mx0040 del grupo del Magnetoplasmonica del IMM, Tres Cantos, España.

Síntesis, Caracterización y Propiedades Magnéticas de Sistemas Nanoestructurados: Tricapas Ag/Co/Ag, Nanotubos de Carbono-SiO_x, y Micro-Arreglos de Nanotubos de Carbono Alineados

David Meneses Rodríguez

Presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Marzo de 2009

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio del efecto de la aplicación de un campo magnético a tres diferentes sistemas nanoestructurados. El primer sistema corresponde a un depósito de tres capas, consistente en una capa de cobalto depositada en una capa de plata de 7 nm de espesor y cubierta por otra capa de plata de 16 nm. El espesor del cobalto se varía desde 0 a 7 nm. En este sistema encontramos que la excitación del plasmón-polaritón superficial mejora la respuesta magneto-óptica del cobalto cuando su espesor es de 2 nm. El segundo sistema corresponde a un compuesto de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x) inmersos en una matriz de SiO_x. Los nanotubos CN_x, contienen partículas ferromagnéticas en su interior que presentan propiedades magnéticas interesantes cuando se les somete a un tratamiento térmico. En este caso se encontró que en muestras con tratamientos térmicos de 1000 °C, se forma la fase de la magnetita a diferencia de lo que sucede en el caso de los CN_x tratados térmicamente donde se forma la fase de la hematita. El tercer sistema consiste de microestructuras de carbono fabricadas en sustratos de silicio, los cuales han sido sometidos previamente a ataques químicos. Este procedimiento genera islas de tamaño micrométrico en los sustratos, los cuales, al ser usados para que crezcan nanotubos de carbono, se producen microestructuras de diferentes morfologías. También se presentan resultados sobre la fabricación de nanotubos de carbono de múltiples capas crecidos en micro lajas de silicio y en nanoestructuras de cuarzo obtenidos por molienda mecánica y tratamientos térmicos.

Índice general

Aprobación de Tesis	I
Créditos Institucionales	III
Agradecimientos	v
Resumen	v
1. Introducción general	1
Referencias	5
2. Técnicas experimentales	7
2.1. Introducción	7
2.2. Técnicas de síntesis y crecimiento	8
2.2.1. <i>Sputtering</i> asistido por magnetrón	9
2.2.1.1. Sistema magnetrón <i>sputtering</i> en la División de Ma-	
teriales Avanzados del IPICYT	13
2.2.1.2. <i>Sputtering</i> y nanotecnología	17
2.2.2. Sol-gel	17
2.2.2.1. Sol-gel: aplicaciones y nanotecnología	25
2.2.3. Deposición por vapores químicos(CVD)	27
2.2.4. Molienda mecánica	28
2.3. Técnicas de caracterización morfológica y estructural	31
2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
2.3.2. Microscopía de fuerza atómica	34
2.3.3. Difracción de rayos X	37

2.3.3.1.	Reflectometría de rayos X: XRD a bajo ángulo	40
2.3.3.2.	Difracción de rayos X: XRD a alto ángulo	40
2.3.4.	Caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM)	41
2.3.5.	Caracterización magneto-óptica	43
2.3.5.1.	Efecto magneto-óptico	43
2.3.6.	Espectroscopía Raman	45
	Referencias	47
3.	Deposición y caracterización de tricapas de Ag/Co/Ag fabricadas por magnetron <i>sputtering</i>	50
3.1.	Introducción	50
3.2.	Deposición y caracterización de nanopartículas	52
3.2.1.	Proceso de limpieza de sustratos.	54
3.2.2.	Calibración del sistema <i>sputtering</i> asistido por magnetron.	54
3.3.	Tricapas Ag/Co/Ag con recubrimiento protector de Pt.	58
3.3.1.	Fabricación	60
3.3.2.	Caracterización morfológica de la estructura tricapa Ag/Co/Ag.	62
3.3.3.	Caracterización magnética.	63
3.3.4.	Caracterización magneto-óptica	64
3.4.	Análisis magnetoplasmónico	66
3.5.	Tricapas Ag/Co/Ag con recubrimiento protector de Au.	69
3.6.	Conclusiones.	70
	Referencias	72
4.	Propiedades magnéticas de Fe encapsulado en MWNTsCN_x-SiO_x	74
4.1.	Introducción	74
4.2.	Incorporación de MWNTs-CN _x a una matriz de SiO _x	79
4.2.1.	Metodología experimental	79
4.2.2.	Estructura y morfología	82
4.2.3.	Propiedades magnéticas	95
4.3.	Conclusiones	102

Referencias	104
5. Microestructuras de nanotubos de carbono alineados	112
5.1. Introducción	112
5.2. Síntesis de micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados	113
5.2.1. Proceso de ataque electroquímico de los substratos de Si.	114
5.2.2. Crecimiento de arreglos de MWNTs-CN _x	115
5.2.3. Mecanismo de crecimiento propuesto.	117
5.3. Síntesis de nanotubos de carbono alineados sobre micro lajas de cuarzo.	118
5.3.1. Micro-lajas de cuarzo	119
5.3.2. Crecimiento de arreglos de MWNTs alineados por CVD	120
5.3.3. Caracterización morfológica de arreglos de MWCNTs crecidos sobre micro-lajas de cuarzo.	120
5.4. Conclusiones	123
Referencias	125
6. Conclusiones generales	128

Índice de figuras

2.1. Proceso de formación de un plasma.	10
2.2. Proceso de erosión catódica o <i>sputtering</i>	12
2.3. Sistemas de deposición <i>sputtering</i>	13
2.4. Pulverización catódica asistida por magnetrón.	14
2.5. Vista general del sistema empleado en el DMA-IPICYT.	15
2.6. Proceso sol-gel	18
2.7. Hidrólisis y condensación	20
2.8. Rutas de condensación	22
2.9. Comportamiento durante el sinterizado	24
2.10. Aplicaciones de la técnica sol-gel	25
2.11. Arreglo experimental para la síntesis de nanoestructuras de carbono por CVD	28
2.12. MWCNTs crecidos por CVD crecidos sobre Si (100)	29
2.13. Proceso de molienda mecánica	30
2.14. Imagen de SEM de nanopartículas de SiO _x obtenidas por molienda mecánica y tratadas térmicamente	31
2.15. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido	33
2.16. Microscopio electrónico de barrido XL30 SFEG STEM	34
2.17. Micrografía obtenida por SEM de una muestra de MWNTs-CN _x	35
2.18. Esquema de un microscopio de fuerza atómica, AFM.	36
2.19. Topografía de una estructura tricapa de Ag/Co/Ag/Au.	36
2.20. Condición para que se produzca difracción de Bragg.	37
2.21. Geometría de la difracción para el primer orden n=1.	38
2.22. Difractómetro de rayos X de polvos Brucker D8 Advanced.	39

2.23. Ejemplos de patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo y a alto ángulo.	40
2.24. Magnetómetro de muestra vibrante.	41
2.25. Sistema PPMS utilizado para la caracterización por VSM.	42
2.26. Efecto magneto-óptico.	44
2.27. Equipo experimental de espectroscopía Raman.	45
3.1. Topografía de sustratos	52
3.2. Proceso de limpieza para los sustratos	54
3.3. Plasma generado durante la deposición de (a) Au y (b) Pt	55
3.4. Patrón de rayos X a bajo ángulo de una película delgada de Co	56
3.5. Proceso de nucleación de las nanopartículas	57
3.6. Esquema de los espesores del sistema tricapa Ag/Co/Ag con recubrimiento protector de Pt	60
3.7. Simulación de propiedades ópticas del sistema multicapa Ag/Co/Ag	61
3.8. Caracterización morfológica del sistema Ag/Co/Ag	62
3.9. Imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra representativa del sistema Ag/Co/Ag.	63
3.10. Caracterización magnética del sistema Ag/Co/Ag	64
3.11. Resultados experimentales y teóricos de los espectros elípticos y de rotación de las muestras del sistema Ag/Co/Ag	65
3.12. Vista esquemática de la configuración de Kretschmann.	67
3.13. Excitación del plasmón polaritón superficial (SPP)	68
3.14. Señal Kerr transversal vs el ángulo de incidencia para diferentes espesores de Co	70
3.15. Señal Kerr transversal (experimental y teórica) vs espesor de Co con excitación óptima de plasmón polaritón superficial y sin excitación de plasmón polaritón superficial.	71
4.1. Ruta experimental utilizada para la fabricación de los compuestos.	80
4.2. Diagramas ternarios del sistema TEOS–Et–OH–H ₂ O	81
4.3. Materiales compuestos obtenidos por sol–gel.	81

4.4. Imágenes obtenidas por STEM de MWNTs-CN _x tratados térmicamente a 1000 °C durante distintos tiempos.	84
4.5. Imágenes de SEM y STEM de MWNTs-CN _x inmersos en una matriz cerámica de SiO _x tratados térmicamente a diferentes temperaturas . . .	87
4.6. Imágenes de TEM de los nanotubos MWNTs-CN _x tratados térmicamente	89
4.7. Patrones de difracción de rayos X de algunas muestras de MWNTs-CN _x incorporados a una matriz de SiO _x	90
4.8. Simulación del patrón de difracción de rayos X de Fe ₃ C	91
4.9. Espectro Raman del compuesto de nanotubos de carbono y SiO _x . . .	92
4.10. Análisis termogravimétrico (TGA) del compuesto de nanotubos de carbono y SiO _x	94
4.11. Análisis termogravimétrico	95
4.12. Ciclos de histéresis de muestras de MWNTs-CN _x tratados térmicamente a diferentes temperaturas.	96
4.13. Comportamientos de la magnetización de saturación, coercividad y la remanencia de los MWNTs-CN _x	97
4.14. Lazos de histéresis para nanopartículas ferromagnéticas encapsuladas en MWNTsCN _x incorporados en una matriz de SiO _x	98
4.15. Comportamientos de la magnetización de saturación, coercividad y remanencia de las muestras de MWNTs-CN _x -SiO _x	100
4.16. Gráfica esquemática del mecanismo propuesto de la transformación estructural durante el tratamiento térmico de las nanopartículas ferromagnéticas encapsuladas en MWNTs-CN _x incorporados en SiO _x .	101
5.1. Micropatrones circulares crecidos preferencialmente.	114
5.2. Imagen de SEM de un micropatron circular	115
5.3. Micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados	116
5.4. Modelos de crecimiento	117
5.5. Imagen de SEM de micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados después de someterse a un tratamiento de oxidación.	119
5.6. Lajas de piedra.	120

5.7. MWCNTs alineados crecidos sobre micro-lajas de cuarzo.	121
5.8. Imagen de SEM de un micro-arreglo de MWCNTs alineados crecidos sobre micro-lajas de cuarzo.	121
5.9. Imagen de SEM de un micro-arreglo de MWCNTs alineados con mor- fología de multibrazos.	122
5.10. Mapeo elemental de un micro-arreglo de nanotubos alineados con morfología de multibrazos.	123

Índice de Tablas

3.1. Propiedades físicas de substratos	53
3.2. Cálculo aproximado del espesor de la película de cobalto	56
3.3. Condiciones y tasa de depósito para distintos materiales en el sistema <i>sputtering V3</i>	58
3.4. Datos para los espesores de cobalto	60
4.1. Composición utilizada para la síntesis de material cerámico	82

“Qué podríamos hacer con materiales laminados que contengan el número adecuado de capas? Cuáles serían las propiedades de los materiales si realmente pudiéramos ordenar los átomos a nuestra voluntad? Las propiedades serían muy interesantes desde el punto de vista teórico! No se lo que pasaría exactamente con éstos, pero no dudo que cuando tengamos control de los arreglos a pequeñísimas escalas, vamos a tener un enorme mar de fascinantes propiedades que las sustancias podrán adquirir, y que podremos controlar.”

R. P. Feynman

Capítulo 1

Introducción general

Uno de los temas que actualmente tienen mayor impacto en la comunidad científica sin duda alguna es el de las nanociencias y nanotecnología. Dado su carácter multidisciplinario y el empuje que le está dando al desarrollo tecnológico mundial lo hace un tema muy atractivo para diferentes disciplinas. Dentro del mismo tema, existen líneas de investigación muy importantes por la relevancia que han presentado en el desarrollo de nuevas tecnologías y el potencial que tienen o han tenido para convertirse en dispositivos de alta tecnología. Las líneas de investigación a las que me refiero son por una parte las nanoestructuras de carbono, en particular los nanotubos de carbono y ahora los listones de carbono y por otra, ya más afianzada en la industria, pero aún con mucho potencial son las multicapas nanoestructuradas de materiales magnéticos y no magnéticos. Esta última, sin duda alguna representada por las multicapas de metales ferromagnéticos en las que se intercalan materiales con otro tipo de magnetismo. Sin duda alguna también, el concepto recurrente en las conferencias de magnetismo y cuya importancia está creciendo día a día y que surge del descubrimiento del fenómeno de la magnetoresistencia gigante en sistemas similares a los descritos en líneas anteriores, es el de la espintrónica. Ambos temas, tanto el de nanotubos de carbono como el de multicapas tienen que ver con este concepto.

Motivado por esta situación, y siguiendo la idea de Zutic, et al. [1, 2] la investigación doctoral inicial tenía que ver con la respuesta a la pregunta de que si era posible fabricar celdas solares que aumentaran su eficiencia debido a la inclusión de

materiales magnéticos de tamaño nanométrico dentro del dispositivo fotovoltaico y que basara su operación en el transporte de espín y no en el transporte electrónico para evitar el calentamiento. Es decir, usar las propiedades espintrónicas de algunos materiales para aumentar la eficiencia de las celdas solares. En el proceso de análisis y determinación de las condiciones apropiadas para este trabajo, se presentó la oportunidad de trabajar en un sistema similar que tiene que ver con la siguiente pregunta: es posible que las propiedades magneto-ópticas de algunos materiales se vean afectadas positivamente debido a la intervención de materiales plasmónicos tales como la plata o el oro? De la respuesta a esta pregunta se trata el capítulo segundo de este trabajo. En éste se presenta la fabricación del sistema compuesto de tres capas, una capa de cobalto depositada entre dos capas de plata. Las capas de plata tienen diferentes espesores. Este sistema es el tema de estudio del capítulo tres de mi trabajo de tesis. Específicamente, se trata de estudiar la resonancia del plasmón polaritón superficial (PPS). Ésta es una excitación colectiva de electrones de conducción en la interface de un sistema construido mediante un metal en contacto con un dieléctrico, y no es otra cosa que una onda electromagnética fuertemente localizada en su superficie. En general, los metales más apropiados para formar estos arreglos son los metales nobles. Dado que en estos sistemas metal-dieléctrico se puede modular el comportamiento físico, dependiendo de las propiedades ópticas del metal involucrado, se han hecho propuestas de que el PPS puede tener impacto en aplicaciones en sensores biológicos [3], interruptores ópticos [4], guías de luz en escalas de longitudes de onda en el infrarrojo [5–7], microscopios ópticos de campo con resolución a nivel nanométrico [8]. Existen pocos antecedentes en la fabricación de sistemas híbridos metal noble-metal ferromagnético para aplicaciones ópticas. Los trabajos más recientes al respecto corresponden al grupo español del Instituto de Microelectrónica de Madrid, quienes fabricaron un sistema similar de Au/Co/Au por medio de un depósito usando la técnica de epitaxia de haces moleculares y encontraron que la señal magneto-óptica mejora en este sistema tricapa cuando se excita el plasmón-polaritón superficial [9]. En el capítulo 3 de este trabajo de tesis detallaremos todo acerca de las contribuciones obtenidas al estudiar el sistema Ag/Co/Ag utilizando para su fabricación el sistema *sputtering*.

La importancia tecnológica que han tenido los nanotubos de carbono y que sigue incrementándose a medida que se utilizan en aplicaciones industriales los coloca en un lugar predominante en el desarrollo de las nanociencias y nanotecnología. La investigación que se desarrolla alrededor de este tema de investigación presenta un carácter profundamente interdisciplinario y permite la participación de varias disciplinas a la vez.

Su versatilidad para participar como ingrediente en algunos materiales para mejorar sus propiedades físicas, ha fortalecido la idea que puede ser utilizado en diferentes aplicaciones que van desde la óptica hasta la magnética. En este último aspecto estuvo nuestro interés por incorporarlo en matrices de SiO_x , de tal manera que en películas delgadas se aprovechara tanto óptica como magnéticamente. Por tanto, y considerando los trabajos relacionados al respecto [10–17], nos abocamos a producir compuestos de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (como una alternativa a los nanotubos de carbono sin dopar que presentan menos reactividad superficial) inmersos en matrices de SiO_x , en particular nos abocamos en estudiar sus propiedades magnéticas.

El capítulo 4 da cuenta de esta investigación y describe de manera completa como la inclusión de nanotubos CN_x y los tratamientos térmicos realizados cambian tanto la composición química como la estructura magnética de las partículas inmersas en estos compuestos. Finalmente, uno de los retos en nanotecnología es la fabricación de materiales que tengan mejores propiedades físicas al agregarles entidades de tamaño nanométrico en su interior o superficialmente o que sean fabricadas enteramente con bloques nanométricos, es decir, un material macroscópico compuesto por nanomateriales que tenga propiedades excepcionales. Este es uno de los retos más interesantes que se plantean en el ámbito nanotecnológico. Por tanto, uno de los posibles caminos podría ser que se construyeran microestructuras con nanomateriales para usarlas en aplicaciones tecnológicas ya establecidas. En el capítulo 5 presentamos los resultados que se obtuvieron al respecto de la fabricación de microestructuras usando como unidad de ensamblaje nanotubos de carbono. La construcción de estas microestructuras construidas con nanotubos de carbono que contienen partículas magnéticas nos permite pensar en su potencial para el desarrollo

en sistemas de grabación magnética como ya ha sido planteada por varios investigadores [15]. Además, en este capítulo presentamos los resultados obtenidos hasta el momento con respecto a la fabricación de arreglos de nanotubos de carbono crecido en micro-lajas de cuarzo. Como ya lo comenté en líneas anteriores las nanociencias y la nanotecnología requieren de un esfuerzo multidisciplinario y cada día que pasa la formación profesional en este campo exige que se introduzca uno en diferentes técnicas. En este estudio doctoral se usan muy diversas técnicas de síntesis y de caracterización a las cuales tuve acceso y entrenamiento en ellas, por lo que me parece importante presentar un capítulo que se refiera a ellas con un poco de detalle sin entrar en una profundización de las mismas. Por tanto, a manera de introducción a los temas de investigación, en el capítulo 2 presento las técnicas de síntesis y de caracterización utilizadas en este trabajo. En la parte final de la tesis se presentan las conclusiones generales de todo el trabajo de investigación que versó en tres temas de importancia en el campo de magnetismo de los nanomateriales.

Referencias

- [1] I. Zutic, J. Fabian and S.D. Sarma. “Proposal for a spin polarized solar battery”. *Appl. Phys. Lett.*, **17**:156, 2001.
- [2] I. Zutic, J. Fabian and S. D. Sarma. “Spin injection through the depletion layer: A theory of spin polarized p-n junctions and solar cells”. *Phys. Rev. B*, **64**:121201, 2001.
- [3] B. Sepulveda et al. “Magneto optic effects in surface-plasmon-polaritons slab waveguides”. *J. Lightw. Technol.*, **24**:945–955, 2006.
- [4] T. Nkolajsen, K. Leoson, and S.I. Bozhevolnyi. “Surface Plasmon polariton based modulators and switches operating at telecom wave-lengths”. *Appl. Phys. Lett.*, **85**:5833, 2004.
- [5] S. A. Maier and H. A. Atwater. “Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures”. *J. Appl. Phys.*, **98**:011101, 2005.
- [6] J.-C Weeber, Y. Lacroute, and A. Dereux. “Optical near-field distributions of surface Plasmon waveguides”. *Phys. Rev. B*, **68**:115401, 2005.
- [7] R. Zia et al. “Leaky and bound modes of surface Plasmon waveguides”. *Phys. Rev. B*, **71**:165431, 2005.
- [8] I.I. Smolyaninov et al. “Far-field optical microscopy with a nanometer-scale resolution based on plane image magnification by surface plasmon polaritons”. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:057401, 2005.

- [9] J. B. González et al. “Surface-magnetoplasmon nonreciprocity effects in noble-metal/ferromagnetic heterostructures”. *Phys. Rev. B*, **76**:153402, 2007.
- [10] T. Seeger, T. Köhler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Terrones and G. Seifert. “Nanotube composites: SiO₂ coated carbon nanotubes”. *Chem. Commun.*, **1**:34–35, 2002.
- [11] T. Seeger, T. Köhler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Terrones, G. Seifert and M. Rühle. “SiO₂ – coated carbon nanotubes: theory and experiment”. *Z. Metallkd.*, **93(5)**:455–458, 2002.
- [12] T. Seeger, Ph. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, M. Rühle. . *Chem. Phys. Lett.*, **339**:41, 2001.
- [13] M. Rühle, T. Seeger, Ph. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M Walton. and H.W. Kroto. . *J. Ceram. Process. Res.*, **3**:1, 2002.
- [14] N. Grobert, T. Seeger, G. Seifert and M. Rühle. . *J. Ceram. Process. Res.*, **4**:1, 2003.
- [15] F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, M. Reyes-Reyes, H. Romero, M. Terrones and J.L. Morán-López. “Creation of Helical Vortices during Magnetization of Aligned Carbon Nanotubes Filled with Fe: Theory and Experiment”. *Phys. Rev. Lett*, **94**:216102, 2005.
- [16] M. Terrones S. Díaz-Castañon, J.C. Faloh-Gandarilla, Muñoz-Sandoval@. “Vibration sample magnetometry, a good tool for the study of nanomagnetic inclusions”. *Superlattices and microstructures*, **43**:482–486, 2008.
- [17] C. Müller, D. Elefant, A. Leonhardt and B. Bcher. “Incremental analysis of the magnetization behavior in iron-fille carbon nanotube arrays”. *J. Appl. Phys.*, **103**:034302, 2008.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

2.1. Introducción

Un aspecto importante en el desarrollo de una investigación experimental en el área de nanociencias y nanotecnología es precisamente las técnicas experimentales, ya que la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados involucra diferentes técnicas de caracterización estructural, morfológica, magnética y óptica.

Para su mejor organización, este capítulo se divide en tres bloques en los cuales se describen las distintas técnicas experimentales de síntesis y caracterización utilizadas durante el desarrollo de esta tesis. El primero está dedicado a la descripción de las técnicas experimentales utilizadas para la síntesis de los materiales nanoestructurados, tales como: pulverización ó erosión catódica (también conocida como *sputtering*) asistida por magnetrón, sol-gel, molienda mecánica y deposición por vapores químicos (*CVD*). En la segunda parte se describen las técnicas de caracterización estructural y morfológica empleadas, centrandó la atención en la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM y STEM), la microscopía de fuerza atómica (AFM), la difracción de rayos X (XRD). En la última parte, se analizan con detalle los fundamentos de las técnicas ópticas (Raman), magnéticas (VSM) y magneto-ópticas usadas en esta investigación.

Es importante mencionar que estas técnicas han existido desde hace mucho tiempo, sin embargo, están tomando una relevancia especial debido a que las componentes nanométricas de los materiales nanoestructurados participan de manera impor-

tante en el comportamiento físico de ellos mismos. En este sentido, las microscopías electrónicas de barrido y transmisión han sido de gran utilidad para el entendimiento de los fenómenos observados, como es el caso de esta tesis.

2.2. Técnicas de síntesis y crecimiento

En esta parte se describirá a detalle el funcionamiento de la técnica de deposición mediante erosión o pulverización catódica que de aquí en adelante llamaremos *sputtering*. Esta técnica ha tenido gran relevancia en la producción de películas delgadas y en multicapas de diferentes materiales. Uno de los resultados exitosos de esta técnica ha sido su uso para fabricación de multicapas de Co y Cu, las cuales manifiestan un fenómeno que se denomina como magnetoresistencia gigante (MRG). Este fenómeno fue descubierto en multicapas de Fe/Cr, las cuales fueron producidas por un sistema de crecimiento por epitaxia de haces moleculares (MBE), a finales de la década de los 80s, por Peter Grünberg [1] y Albert Fert [2], quienes recibieron el premio nobel de física en 2007. Un equipo de IBM liderado por el Dr. Stuart Parkin reconoció rápidamente las posibilidades de utilización de este efecto para un sensor de campo magnético y, por consiguiente, para la cabeza de lectura en un disco duro de ordenador y replicó el efecto en capas policristalinas (usando un sistema *sputtering*). Parkin descubrió el fenómeno de oscilaciones del momento magnético cuando se modificaba el espesor de la capa metálica no ferromagnética.

La otra técnica que se describe en esta parte es la de sol-gel, la cual es una técnica relativamente vieja pero que sin embargo, debido a su facilidad, ha despertado el interés de muchos investigadores para su aplicación en el desarrollo de materiales nanoestructurados. Existen diferentes formas en que puede ser usada para sintetizar un material nanoestructurado, la más sencilla consiste en mezclar de manera directa las nanoestructuras en una matriz cerámica o polimérica sintetizada por medio de sol-gel. Sin embargo, el tamaño de los materiales incrustados regularmente es determinante para la observación de nuevos fenómenos físicos. Pensando en este concepto es que se incrustaron nanotubos de carbono con material ferromagnético de tal manera que se pudiera controlar su comportamiento de acuerdo al tamaño y forma de

las partículas magnéticas introducidas.

Otra de las técnicas utilizadas recientemente para la producción de nanopartículas, es la molienda mecánica. Con esta técnica es relativamente fácil controlar el tamaño de las partículas e ir monitoreando el efecto de esa reducción en sus propiedades físico-químicas, mecánicas, eléctricas y ópticas. Este método se ha utilizado para producir nanotubos de nitruro de boro sintetizados mediante el uso de las nanopartículas de acero formadas durante el proceso de trituración de nitruro de boro [3]

Por último describimos el método de CVD que es uno de los procesos de síntesis mayormente usados en la industria. Este proceso se ha usado en la producción de nanotubos de carbono de toda índole, multicapa y de una sola capa, multicapa dopados con diferentes materiales entre los que destaca los dopados de nitrógeno (MWNTs-CN_x) los cuales fueron usados en este trabajo por las características que presentan las partículas ferromagnéticas en su interior.

2.2.1. *Sputtering* asistido por magnetrón

Antes de exponer las características propias de la técnica de *sputtering* es importante entrar en contexto explicando las técnicas PVD (*Physical Vapor Deposition*) y CVD (*Chemical Vapor Deposition*) así como sus diferencias. Los métodos PVD y CVD son los más utilizados para la generación de recubrimientos y materiales nanoestructurados. La diferencia entre PVD y CVD está dada fundamentalmente por el mecanismo para generar y transportar el vapor del material, y la forma en que luego serán depositados sobre el sustrato. Los procesos PVD puros, como lo indican sus siglas, utilizan medios físicos para obtener directamente las especies a partir de un material denominado *blanco*, evaporándolas y depositándolas sobre el sustrato, es decir, no hacen falta reacciones químicas para sintetizarlas por algún otro compuesto gaseoso como en el caso del CVD, por tal razón es un proceso que demanda menos temperatura y que es posible aplicarlo para materiales que no pueden ser expuestos a altas temperaturas, debido a que pueden experimentar un cambio de fase. Como contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por medios físicos, es necesario trabajar en condiciones de alto vacío para que el camino

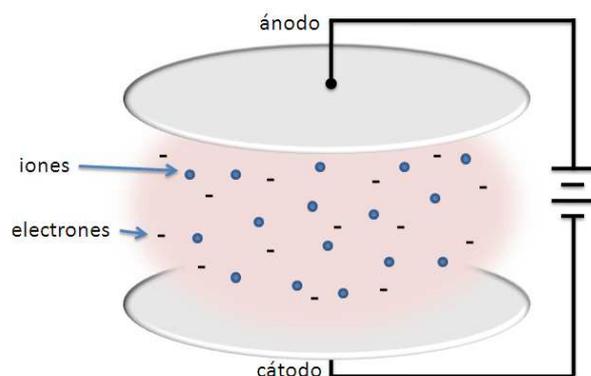


Fig. 2.1: Proceso de formación de un plasma. En la figura se muestra la formación de un plasma por descarga eléctrica. Este se produce aplicando una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo en presencia de un gas no reactivo; como el argón o el nitrógeno, a presiones bajas.

libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia blanco-substrato y las dimensiones de la cámara de trabajo.

Las técnicas PVD asistidas por plasma han significado un avance importante en la eficiencia de la técnicas tradicionales debido fundamentalmente a la condición de no equilibrio del plasma, que permite generar especies reactivas a relativamente bajas temperaturas y aumentar las velocidades de deposición, por la presencia de iones que pueden ser acelerados eléctricamente hacia el substrato.

Un plasma [Fig. 2.1] es un fluido de iones positivos y electrones en un estado eléctrico cuasi-neutro. La región que contiene este fluido está inmersa en campos eléctricos y magnéticos. Cuando se utilizan técnicas que involucran plasma para obtener recubrimientos, los iones positivos son generados por colisiones entre partículas neutras y electrones energizados. Los electrones en el plasma tienen una energía cinética muy grande comparada con la de los iones del gas.

El método *sputtering* ó **pulverización catódica** es uno de los métodos PVD para la deposición de películas delgadas más utilizado en la actualidad. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica y de la flexibilidad y posibilidades de personalización que ofrece, pues permite la deposición de materiales conductores y aislantes, así como la formación de compuestos distintos a los de partida mediante codeposición o pulverización catódica reactiva. Su uso está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores, de medios de grabación, del automóvil, cristalera, así como otras más específicas, como la fa-

bricación de sensores o sistemas ópticos. Por otro lado, los materiales que, debido a su alto punto de fusión, se evaporan con dificultad o no se evaporan mediante otras técnicas, pueden ser depositados con facilidad gracias al *sputtering*.

La pulverización catódica es un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en forma controlada del material bombardeado, sobre un substrato [ver Fig. 2.2]. En esta técnica, los iones formados en un plasma del gas inerte a baja presión son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante la aplicación de un campo eléctrico muy intenso.

Tras bombear y hacer vacío en la campana se introduce un gas inerte (generalmente Ar por su baja reactividad) con presiones típicas entre 10^{-2} y 1 mbar, y se aplica una diferencia de potencial entre el cátodo (blanco) y el ánodo de entre 0.5 y 5 kV. En este momento comienzan a fluir pequeñas corrientes iónicas y electrónicas. Debido a la diferencia de masa entre los electrones e iones, la energía cinética se transfiere mucho más rápido a los primeros, de modo que para altos voltajes los electrones colisionan con átomos neutros y producen más iones y electrones secundarios. Si la presión del gas está entre ciertos valores (depende de las propiedades eléctricas del material que se va a depositar), el fenómeno se amplificará hasta su estado de equilibrio, donde las neutralizaciones compensan a las ionizaciones y el plasma es estable. Los iones positivos de Ar son atraídos y chocan contra el blanco, arrancando material que sale proyectado en todas las direcciones y forma un depósito controlado sobre el substrato. Con esta técnica es posible controlar el ritmo de deposición variando la presión en la campana o el voltaje aplicado en el blanco, obteniéndose ritmos en torno a $10 \text{ \AA}/\text{s}$. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo [4–9].

Existen diferentes métodos de deposición, dependiendo del modo de generación del plasma y de su confinamiento, éstos se presentan con más detalle a continuación.

1) La *pulverización catódica usando corriente directa* también conocida como *sputtering* DC es la técnica más sencilla y a la vez menos versátil, pues solamente se puede utilizar en materiales conductores. El substrato se coloca frente al blanco del material que se desea depositar, a pocos centímetros y conectado a tierra [Fig. 2.2].

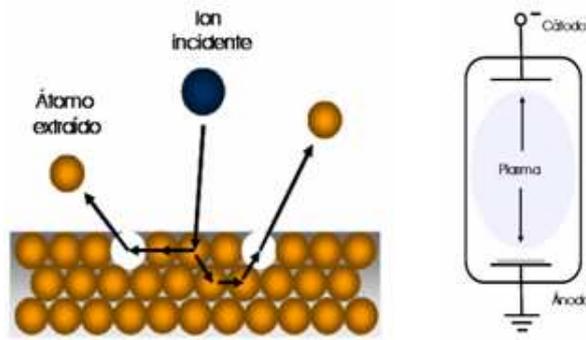


Fig. 2.2: Proceso de erosión catódica o *sputtering*. Los iones incidentes del gas noble (Ar) golpean el blanco del material a depositar y arrancan átomos que son arrastrados al sustrato colocado en el cátodo. A medida que pasa el tiempo y dependiendo de los parámetros utilizados, se van depositando nanopartículas o se pueden formar islas sobre el sustrato.

2) La *pulverización catódica usando radiofrecuencia* también conocida como *sputtering* RF apareció como respuesta a la necesidad de pulverizar materiales dieléctricos ó aislantes, que no pueden serlo mediante la pulverización catódica DC. Para ello, se aplican campos alternos en el rango de la radiofrecuencia por encima de 50 kHz. A estas frecuencias, son capaces de sostener el plasma sin necesidad de electrones secundarios, de modo que la tensión aplicada en el blanco puede bajar considerablemente hasta 100 V y la presión puede descender hasta 10^{-3} mbar. A estas frecuencias el voltaje RF se puede acoplar a cualquier tipo de impedancia, de modo que se produce pulverización sin necesidad de que el blanco sea conductor, ver Fig. 2.3.

3) En el caso de la *pulverización catódica asistida por magnetrón* se utiliza el campo magnético generado por un conjunto de imanes situados bajo el blanco para confinar los electrones en las cercanías de su superficie [ver fig. 2.4]. Los electrones siguen trayectorias helicoidales en torno a las líneas de campo, provocando un mayor número de colisiones con los átomos de gas, y haciendo más efectivo el proceso de ionización. Esta configuración permite obtener un plasma estable a menores presiones de Ar y aumentar, si es necesario, la velocidad de deposición. Para atraer los iones de Ar hacia el blanco y generar la pulverización se pueden usar tanto voltajes continuos como alternos, de modo que el método es aplicable a materiales conductores y aislantes.

4) Finalmente la *pulverización catódica asistida por magnetrón usando corriente*

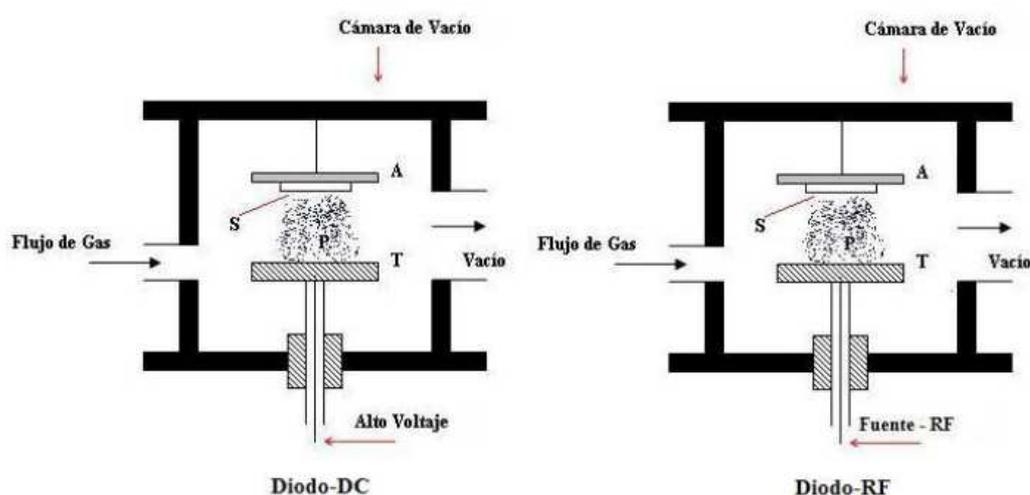


Fig. 2.3: Sistemas de deposición *sputtering*. Se muestran las configuraciones básicas para *sputtering* DC y RF. Ambas configuraciones consisten en una cámara de vacío, dentro de la cual se coloca un arreglo que consta de un ánodo (A) y un cátodo, generalmente en el cátodo se posiciona una pastilla (*target* (T) del material que se quiere depositar mientras que en cátodo se coloca el sustrato (S) donde se va a depositar el material. Se hace pasar un flujo de gas no reactivo, a baja presión, entonces debido a la diferencia de potencial se prende el plasma. El sistema DC trabaja con corriente directa y sirve para depositar materiales metálicos, mientras que el sistema RF cuenta con una fuente de radiofrecuencia y generalmente se utiliza para depositar, materiales aislantes.

pulsada, ha sido una de las variantes que se le ha dado a la técnica referida en el inciso 3) que permite integrar las técnicas DC y RF en un solo sistema. Es decir, con esta técnica es posible depositar materiales aislantes y metálicos usando la misma fuente.

2.2.1.1. Sistema magnetrón *sputtering* en la División de Materiales Avanzados del IPICYT

Para el crecimiento de las muestras presentadas en este trabajo de tesis se utilizaron dos sistemas de crecimiento. Por un lado se utilizó un sistema experimental de la División de Materiales Avanzados del IPICYT (DMA-IPICYT) y por el otro lado un sistema en el Instituto de Microelectrónica de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (IMM-CNM CSIC), ambos contaban con la técnica de magnetrón *sputtering*.

El sistema experimental utilizado en DMA-IPICYT, fue diseñado por completo por nosotros y aprovechando la experiencia del Dr. Marinero (HITACHI-SanJosé),

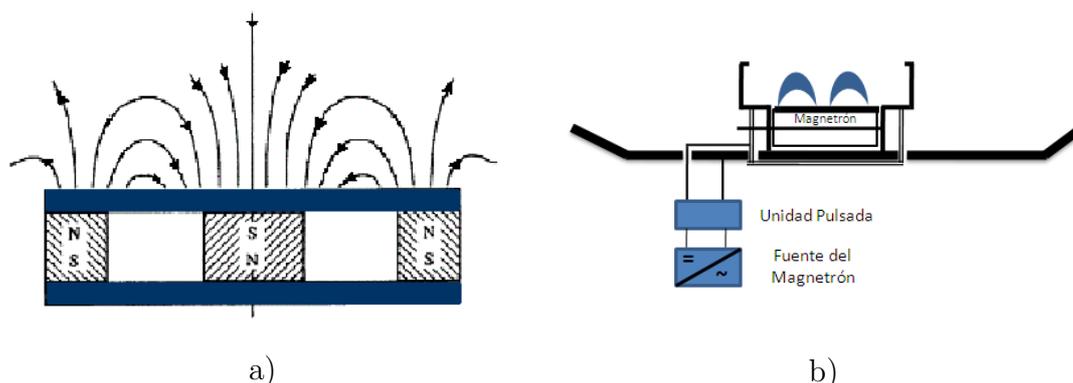


Fig. 2.4: Pulverización catódica asistida por magnetrón. a) Líneas de campo magnético sobre la superficie de un blanco usando magnetrón, b) Esquema de un sistema magnetrón usando una fuente pulsada.

quien nos dió muy buenas sugerencias para la fabricación. El diseño y fabricación de este sistema fue muy bien visto en su tiempo, debido a su versatilidad y capacidad que presentaba, por lo que se podría considerar que fue el primero en su tipo en el país. Actualmente, este modelo está siendo utilizado en distintos centros de investigación del país. El sistema se caracteriza por contar con 6 magnetrones, 3 para blancos de 1" de diámetro y 3 para blancos de 3" de diámetro, lo cual lo hace un sistema muy versátil pues ofrece la posibilidad de realizar depósitos de multicapas sin la necesidad de estar cambiando los blancos. Actualmente solo cuenta con dos fuentes: una DC pulsada (de 1000 W de potencia variable hasta 350 kHz) y otra DC (de 500 W). Con esta característica es posible realizar *co-sputtering*. Cuenta con un calefactor dentro de la cámara de depósito que puede elevar la temperatura del substrato hasta 1000 °C. Es posible determinar los espesores de las películas gracias a una balanza de cuarzo con la que cuenta el sistema. Las muestras pueden ser rotadas durante el depósito, gracias a un sistema de rotación. Algo importante de mencionar es que este sistema cuenta con dos cámaras denominadas: de introducción y de depósito. Esto es con la finalidad de mantener un buen vacío dentro de la cámara de depósito (este sistema puede alcanzar presiones de 10^{-8} Torr). Y finalmente, en la cámara de introducción está instalada una pequeña evaporadora para depositar un recubrimiento protector para los materiales que se depositan y de esa forma evitar que se oxiden al ser extraídos de la cámara.

El bombeo de la campana principal se realiza mediante una bomba turbomolecular (asistida por una bomba rotatoria) con capacidad de bombeo de 400 l/s, capaz

de mantener la presión base de la campana en el orden de 10^{-7} Torr.



Fig. 2.5: Vista General del sistema empleado en el DMA-IPICYT. A) Bomba turbomoléculas de la cámara de deposición y válvula. B) Cámara de deposición, dentro de la cámara se cuenta con 6 magnetrones: 3 de ellos para blancos de 1" y 3 para blancos de 3". Para medir la presión, cuenta con dos sensores: un pirani y un cátodo frío. En la parte superior se encuentra un sistema para rotar la muestra durante el depósito. C) Cámara de introducción. Esta es la cámara por donde se introducen y extraen las muestras, cuenta con una bomba rotatoria y una turbomoléculas, así como dos sensores de presión: un pirani y un cátodo frío. En la parte posterior se encuentra una resistencia la cual hace que esta cámara también pueda funcionar como evaporadora. D) Brazo magnético. Con este brazo se trasladan las muestras desde la cámara de introducción a la cámara de deposición.

Esta presión se alcanza tras realizar un horneado previo de los distintos elementos que configuran la campana. La presencia, como ya se mencionó, de *juntas de viton* (las cuales son empaques de caucho, que sirven para obtener un buen sellado) en algunas *bridas* (secciones externas que salen de la cámara de depósito y que suelen

usarse para incorporar accesorios al sistema) imita la temperatura de horneado localmente. Para la introducción de las muestras sin romper el vacío principal se dispone de una precámara, con un sistema de bombeo independiente consistente en una bomba turbomolecular con capacidad de bombeo de 80 l/s. Esta precámara permite la introducción de sustratos para la deposición con tiempos previos de bombeo cortos (en torno a 25 minutos). El control de las condiciones de vacío se realiza mediante un medidor tipo pirani en el rango de altas presiones (entre 10^{-2} y 10^{-4} torr) y mediante un medidor tipo cátodo frío en el rango de alto vacío (10^{-4} - 10^{-8} Torr). Una válvula de fugas permite la introducción de Ar en la campana. Es necesario controlar tres parámetros para definir las condiciones del plasma: la presión de Ar, la corriente de electrones en el ánodo y la diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo. Sin embargo, las condiciones utilizadas para la elaboración de los sistemas presentados en esta tesis fueron la presión de Ar y la potencia eléctrica aplicada. Estas condiciones de baja presión permiten obtener un plasma poco energético, calentando poco el entorno de la muestra y conduciendo a ritmos de deposición lentos. En la superficie de la campana se sitúan 6 blancos intercambiables, con purezas del orden de 99.995% , protegidos cada uno de ellos por un protector ó *shutter* que sólo se retira antes de la pulverización. El blanco a pulverizar es conectado a una fuente de alta tensión, originándose corrientes que dependen del material del blanco, pero que típicamente se encuentran en torno a 5 mA, es decir, con potencias en torno a 13 W. El ritmo de deposición depende de la naturaleza del blanco, del voltaje aplicado al mismo y de las condiciones del plasma. Con las condiciones previamente descritas para el plasma y la tensión en el blanco, los ritmos de deposición de algunos de los metales que se utilizan en esta tesis son: Pt: 1.6 Å/s, Ag: 0.66 Å/s, Co: 0.2 Å/s, Al: 0.3 Å/s y Au: 0.94 Å/s.

Debido a la mayor eficiencia de ionización en las cercanías del blanco, causado por el confinamiento de los electrones mediante imanes situados bajo él, es posible reducir tanto la presión de Ar como el potencial aplicado al cátodo.

2.2.1.2. *Sputtering* y nanotecnología

A pesar de que el sistema *sputtering* fue desarrollado en los años 60's con el tiempo, se ha ido mejorando la técnica de acuerdo a las necesidades que se presentan. Al mismo tiempo el interés por los materiales y sobre todo por los espesores de los recubrimientos ha cambiado. Hace algunas décadas, el interés científico se centraba en la escala micrométrica, durante este período se dieron importantes avances científicos y tecnológicos de gran impacto. Sin embargo, ahora nos encontramos en una etapa en donde la reducción del tamaño de los materiales toma relevancia, pues esto repercute directamente en el desarrollo de nuevos dispositivos de dimensiones menores. Esta era ha sido comparada por algunos como una segunda revolución industrial, en donde la síntesis de materiales nanoestructurados impacta de manera directa en el desarrollo de nuevas tecnologías. El objetivo es desarrollar y estudiar las propiedades de nuevos sistemas ultradelgados. Debido a su versatilidad, la técnica *sputtering* se ha convertido en una herramienta poderosa para el depósito de recubrimientos ultradelgados nanoestructurados, entre sus principales aplicaciones se encuentran: la deposición de películas ultradelgadas sobre templetes para la síntesis de nanoalambres, celdas solares orgánicas y semiconductoras nanoestructuradas, sensores ópticos y magnéticos nanoestructurados, entre otras [10–14].

2.2.2. Sol-gel

Una de las técnicas utilizadas ampliamente para obtener materiales compósitos es la de sol-gel [15, 16] debido a que es económica, sencilla y no requiere de grandes y costosos equipos de síntesis. Aplicando esta técnica se han logrado sintetizar nanoestructuras metálicas dentro de matrices cerámicas [17] y poliméricas [18]. En el caso de nanoestructuras de carbono, se han logrado sintetizar in situ a partir de esta técnica [19], aunque también se han incorporado dentro de matrices cerámicas y poliméricas [18, 20–22].

El método sol-gel [15] es un proceso sintético que permite la producción de materiales cerámicos o vítreos a través de la formación de un *sol* que se forma a partir de una solución de precursores, la condensación del sol en gel y finalmente la remoción

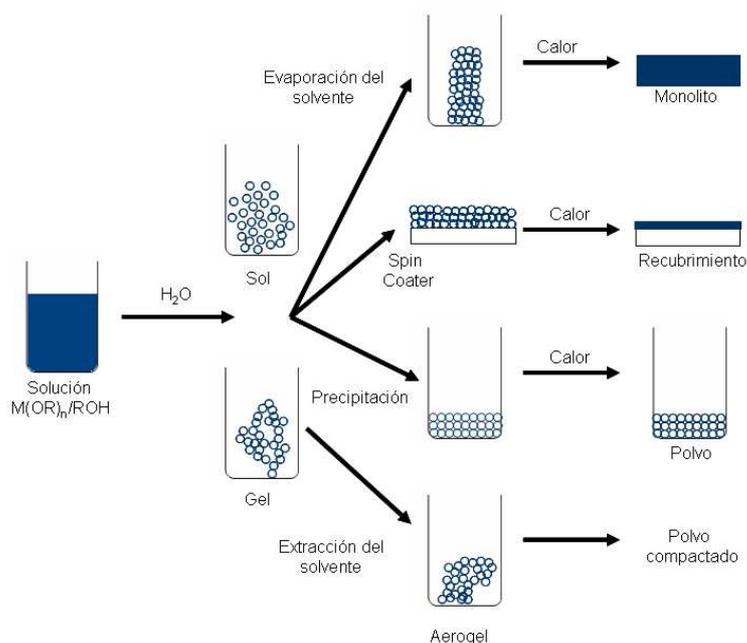


Fig. 2.6: Proceso sol-gel. En la figura se muestran las posibles rutas que se pueden seguir para sintetizar un sólido (lado izquierdo) mediante el método sol-gel. Los soles se preparan a partir de la mezcla de un alcóxido, etanol y agua destilada. Después de la reacción química (hidrólisis) comienza el proceso de gelación (condensación) que implica un proceso de polimerización, durante el cual la viscosidad del material se incrementa de forma gradual, para finalmente dar lugar a un material sólido (llamado monolito). Finalmente el monolito obtenido se somete a un proceso de sinterizado (secado), durante el cual perderá porcentaje en peso y se compactará.

del solvente. El sol puede ser producido a partir de un precursor orgánico o inorgánico, y el proceso se realiza a temperatura ambiente. Una característica interesante de este método, es que podemos alcanzar la solidificación de la solución precursora manteniéndola a una temperatura constante y baja, esto abre la posibilidad de crear nuevos materiales o mejorar sus propiedades. De esta forma, con este método se pueden sintetizar materiales bajo condiciones que usualmente no son posibles al utilizar otros métodos, por ejemplo, durante la preparación de óxidos metálicos (mediante CVD) donde es requerido usar altas temperaturas.

Un *sol* es una suspensión coloidal estable, es decir, partículas pequeñas y sólidas suspendidas en un líquido, cuyas dimensiones varían entre 1 y 1000 nm. Estas partículas son tan pequeñas que su peso es despreciable comparado con las fuerzas que fluctúan entre ellas, causadas por el líquido (fuerzas de Van der Waals), de tal modo que no ocurre sedimentación. Un *gel* puede ser definido como una estructura sólida continua que contiene una fase líquida. El gel puede ser descrito como una macromolécula formada por todos los monómeros presentes inicialmente en la

solución.

La síntesis del proceso sol-gel comienza con una mezcla de un alcóxido metálico disuelto en un alcohol. Idealmente podría ser un alcohol que este basado en el mismo grupo alquilo del alcóxido. Los grupos alquilo típicamente usados son: C₂H₅, C₄H₉, y C₆H₁₃, algunos grupos más largos también son empleados. Cuando se agrega el agua a la solución, toma lugar la hidrólisis. Las micropartículas que resultan de las reacciones de condensación entre los iones de metal hidratado constituyen el sol. En la fase del gel, los alcóxidos hidratados condensan dentro de un polímero en el cual la base consiste de iones metálicos alternados con iones de un óxido. La red porosa resultante se percola por todo el volumen del líquido y termina por solidificarse. En general, el proceso sol gel es caracterizado por diferentes fases: hidrólisis de los precursores, condensación, deshidratación y sinterizado. Algunas de estas fases tienen una gran influencia en la propiedades del material resultante y el gran número de variables involucradas hace que el control del proceso entero sea muy empírico. Por lo tanto, el conocimiento detallado, de los mecanismos químicos; los cuales permiten controlar las propiedades finales del material amorfo a escala molecular y sintetizar estructuras definidas, es un gran desafío para la ciencia.

La formación del sol ocurre a partir de la reacción de hidrólisis de los precursores presentes en la solución, los cuales son usualmente complejos coordinados o compuestos metal-orgánicos. La clase de compuestos generalmente usada son los alcóxidos, denominados por la fórmula M(OR)_n donde el número del grupo alcóxido *n* depende del átomo central M. El compuesto utilizado en el desarrollo de este trabajo, pertenece a este grupo: Si(OEt)₄ (tetraethoxysilane o TEOS) [15]. Esta clase de compuesto es usado debido a su reacción con el agua en la reacción de hidrólisis:



La reacción involucra un ataque nucleofílico de la molécula de agua al átomo central M, seguido de una transferencia de un protón del H₂O a un grupo alcóxido OR, y la salida de una molécula de alcohol con un mecanismo de sustitución nucleofílico S_N2; este tipo de mecanismo de la reacción es concertado, es decir, de un sólo paso. Se produce simultáneamente el ataque del nucleófilo y la pérdida del grupo saliente.

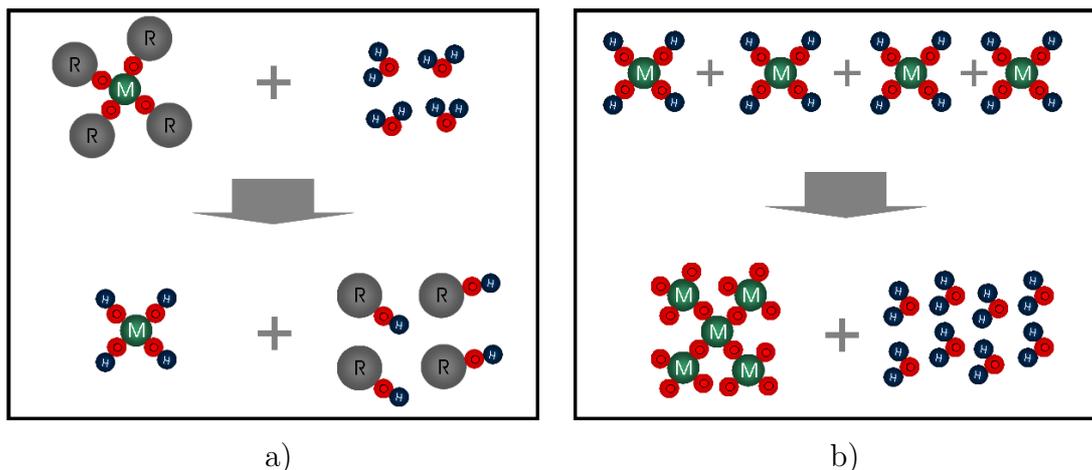
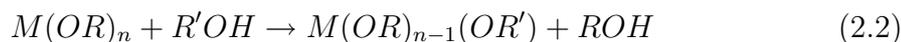


Fig. 2.7: Hidrólisis y condensación. La reacción de hidrólisis (a) ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente común, generalmente alcohol etílico. Se generan grupos SiOH, llamados silanoles como producto intermedio de la reacción. La hidrólisis completa del alcóxido daría como resultado ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ lo que en realidad no ocurre. Una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de condensación (b), que puede ocurrir entre dos silanoles o un silanol y un grupo etoxy, OC_2H_5 , para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si.

A menudo es necesaria una catálisis, debido a que la reacción del proceso de hidrólisis es muy lenta, como en el caso cuando $M = \text{Si}$. La catálisis puede ser: ácida, básica o nucleofílica. La reacción de hidrólisis también depende de la clase de precursores utilizados. Mientras más grande sea el grupo alkali, más atestado es el núcleo M para una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ y por lo tanto la hidrólisis será mas lenta.

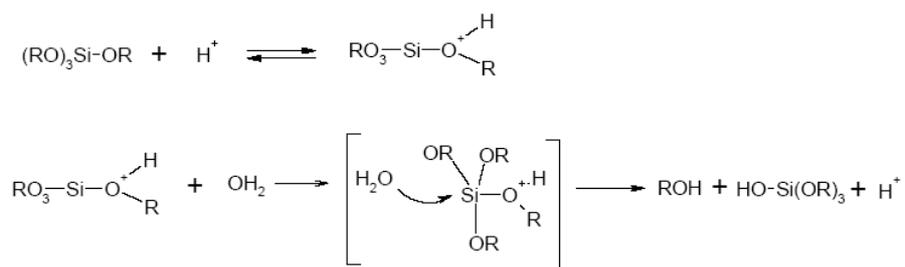
Además mientras más larga sea la cadena, más débil es el efecto inductivo sobre el átomo central, más lenta será la reacción de sustitución. El solvente juega un papel muy importante, debido a que los procesos de hidrólisis y condensación se ven afectados por la diferencia de polaridad, el momento dipolar y la diponibilidad de protones del solvente utilizado [15]. Al mismo tiempo que ocurre la reacción de hidrólisis, en la solución con alcohol, ocurre una segunda reacción: la reacción inversa, o re-esterificación, y la transesterificación, en la cual una molécula de alcohol desplaza un grupo alcóxido para producir otra molécula de alcohol.



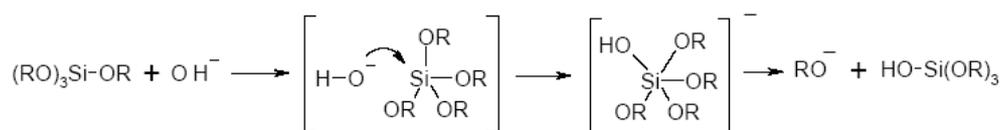
Es muy probable que estas reacciones sigan la misma ruta de la reacción de hidrólisis, vía un intermediario pentacoordinado. Generalmente la velocidad de la reacción de transesterificación depende del efecto estérico de la molécula de alcohol,

que reacciona más rápido cuando el grupo alquilo está menos atestado. ($-\text{OMe} > -\text{OEt} > -\text{OPr}^i > -\text{OBu}^t$)

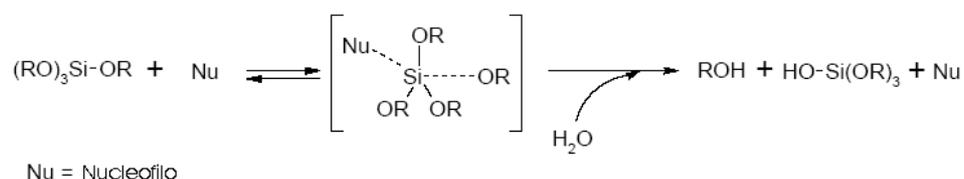
En la catálisis ácida involucra la protonación reversible del grupo alcóxido, el cual asume un mejor carácter de partida. Este primer paso es seguido por una sustitución nucleofílica del agua o del silanol vía un intermediario pentacoordinado, como se muestra en el esquema de la reacción del tetraalcoxilano.



En la catálisis básica ocurre una sustitución nucleofílica del alcóxido RO^- por el ión hidróxido, vía $\text{S}_{\text{N}}2$. La reacción del ión alcóxido con agua conduce a la renovación de la catálisis. Este mecanismo ha sido cuestionado por el hecho de que la base puede actuar como catalizador nucleofílico. El esquema de reacción para la catálisis básica en tetraalcoxilano se muestra a continuación:

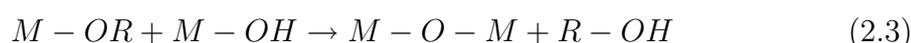


En la catálisis nucleofílica el catalizador nucleofílico (F^- , N-metilimidazole, N, N-dimetilaminopiridina) forma un intermediario pentacoordinado con el compuesto alcóxido lo que lo hace más reactivo hacia la sustitución nucleofílica (para agua o silanol) Estas reacciones intermediarias vía un estado de transición hexacoordinado con agua o silanol dan como producto la hidrólisis o la condensación.



El proceso de condensación toma lugar tan pronto algunas moléculas precursoras hidrolizadas estén presentes en la solución, esto ocurre al mismo tiempo y con la misma ruta de la reacción de hidrólisis, dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente en la solución. La reacción de condensación forma un puente metal–oxígeno–metal y puede seguir dos diferentes esquemas:

Alcoxolación:



Oxolación:



con la remoción de las especies protonadas del acohol (alcoxolación) o del agua (oxolación). Este proceso conduce a la formación, primero de oligómeros (Fig. 2.8) y después de macromoléculas con dimensiones y características que dependen de las condiciones usadas en la reacción. La ruta en la cual el polímero inorgánico crece depende de la funcionalidad f del precursor, o del número de puentes de oxígeno que pueden enlazarse al átomo central.

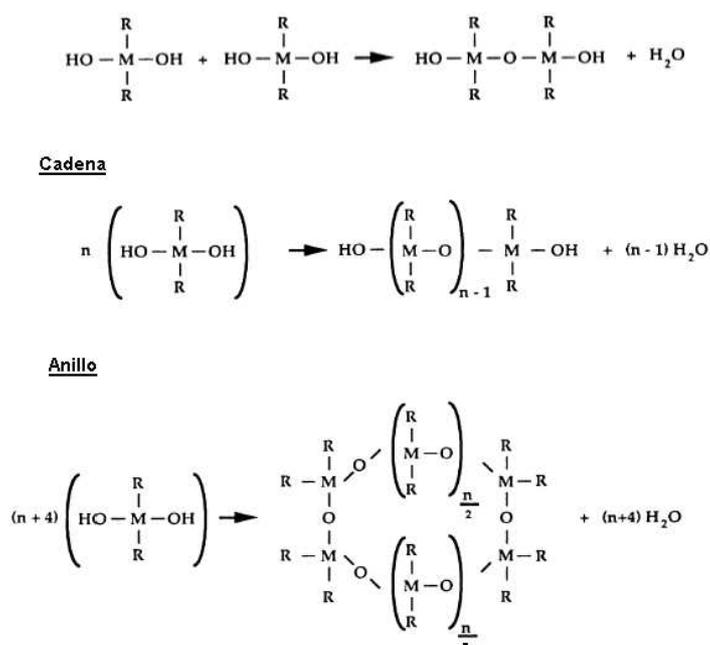


Fig. 2.8: Rutas de condensación. Las posibles rutas de condensación dependen de la funcionalidad f del precursor. En este esquema se muestran las rutas para formar diferentes estructuras de oligómeros usando un precursor con funcionalidad $f=2$.

Por ejemplo, el silicio tiene una funcionalidad $f=4$, pero puede decrecer mediante modificación química. Cuando la funcionalidad es mayor que 2, la cadena crece con enlaces cruzados para construir una red tridimensional.

El proceso de secado es el primer paso que sigue el gel hasta convertirse en un material sólido, y ocurre con la contracción del volumen del gel y la rigidez de su estructura. En esta fase del proceso, el solvente es expulsado de la red del gel. Muchas de las características estructurales y propiedades del material sólido resultante (densidad, propiedades elásticas) dependen de la evolución del sistema en esta fase.

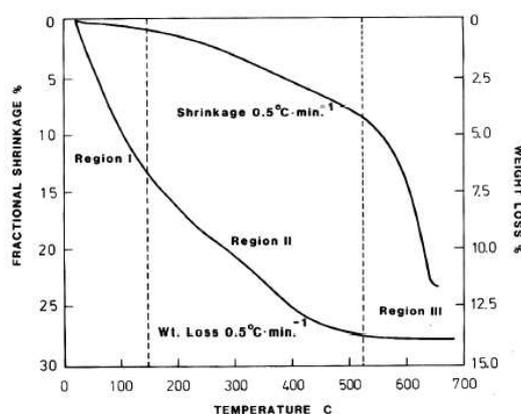
Si imaginamos que el gel formado es una red de cadenas poliméricas que se encuentran en una fase líquida, entonces debe existir una gran energía libre asociada debido al área superficial en la cual están distribuidas las cadenas. El decremento de esta energía conduce al sistema a un fenómeno de reducción dimensional (compactación volumétrica).

La evaporación del líquido superficial de gel, aumenta la interfaz vapor-sólido, la cual presenta una energía aún mayor. Por esta razón el líquido fluye de la mayor parte del gel a la superficie. Precisamente a causa de la evaporación del líquido, no es posible cubrir la superficie entera a menos que se forme un menisco sobre la superficie de poro. La fuerza de capilaridad ejercida por el líquido causa la contracción de la fase sólida, hasta que el radio del menisco es igual al radio del poro. En esta etapa, el encogimiento procede a una razón constante, y la contracción de la fase sólida es equivalente al volumen del líquido evaporado. Después de esta etapa, continúa la evaporación del líquido, recorriendo la interfase líquido-vapor hacia la fase sólida del bulto dejando al final un sólido seco.

De cualquier forma, el secado del gel produce un gradiente de presión en la fase líquida, que conduce al encogimiento diferencial de la red. Si la parte externa se encoge más rápido que una interna, surgen tensiones que tienden a fracturar la red. La formación de grietas es energéticamente favorable porque a uno u otro lado de la grieta el material puede contraerse más libremente. Para evitar este fenómeno, se requiere una razón de evaporación lenta del solvente.

La última parte del proceso sol-gel involucra la densificación de la estructura del

Fig. 2.9: Comportamiento durante el sinterizado. Compactación y pérdida de peso de un gel durante el tratamiento térmico para una velocidad de calentamiento de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La gráfica de pérdida de peso, nos indica en los primeros $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ el monolito pierde casi el 7.5% de su peso inicial, mientras que su grado de compactación es de cerca del 2% $^{\circ}\text{C}$ (región I). De 150 a $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ su pérdida de peso es casi lineal y pierde otros 7.5% (a esta temperatura el monolito ha perdido cerca del 15% de su peso) sin embargo su compactamiento casi llega al 10% de su volumen inicial (región II). Finalmente en el intervalo de 520 - $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya no presenta pérdida de peso significativa, lo contrario a su compactación, la cual presenta un 15% más (región III). La gráfica fue tomada de [23].



gel deshidratado, para dar como resultado un material vítreo o un sólido policristalino. Esta evolución del sistema ocurre a temperaturas altas, el tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos puede influenciar las características del material sólido resultante. Las transformaciones involucradas en este proceso son: contracción capilar, condensación, relajación estructural y sinterizado de la viscosidad. La evaporación del agua y otros orgánicos ocurre de forma muy rápida durante el tratamiento térmico, causando fracturas y otras imperfecciones estructurales. No existe una dependencia lineal entre la pérdida de peso y la contracción del gel además de que tienen un comportamiento distinto con la temperatura. Esto se puede observar en la gráfica de la figura 2.9

En la región 1 se puede observar una pequeña concentración que representa una gran pérdida de peso. Esta debe a la evaporación de agua y alcohol presente dentro de la red del gel. La pequeña concentración se debe al incremento de energía superficial causada por la desorción de los líquidos. En la segunda región, la concentración es proporcional a la pérdida de peso. En este caso la pérdida de peso se debe al agua formada como subproducto de la condensación y remoción de orgánicos, mientras que la contracción es debida a una remota condensación y a la relajación estructural causada por la temperatura. En la tercera región hay contracción sin pérdida aparente de peso, esto, debido a la sinterización viscosa en la cual el material se remueve por un flujo viscoso o difusión para reducir la porosidad. La sinterización

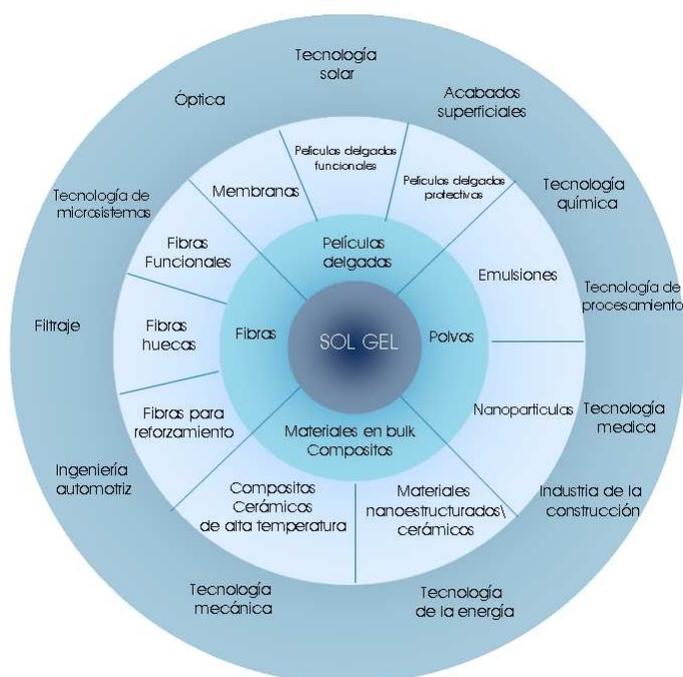


Fig. 2.10: Aplicaciones de la técnica sol-gel. En el diagrama puede observar la importancia tecnológica que tiene la técnica sol-gel. Además de ser una técnica económica y sencilla de implementar, los materiales que se pueden obtener son de muy buena calidad y pureza. Como se puede observar en el diagrama las aplicaciones son variadas. En nuestro caso, el área de interés comprende a los materiales nanoestructurados y a las películas delgadas

de geles, puede ser conducida en temperaturas excepcionalmente bajas, comparadas con la sinterización de materiales cerámicos.

2.2.2.1. Sol-gel: aplicaciones y nanotecnología

Como se puede apreciar en la figura 2.10 Las aplicaciones tecnológicas del método sol-gel se pueden extender ampliamente, debido a su versatilidad y simplicidad. El posible uso que se le dé depende del estado del gel y del control de la composición microestructural del proceso, combinados con tratamientos térmicos a bajas temperaturas. Comparado a otras técnicas, el método sol-gel tiene más ventajas, entre las que se pueden mencionar: el control del material inicial y de los parámetros de tratamiento, la obtención de materiales con un alto grado de pureza, el proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas y se puede obtener un material muy homogéneo; debido a que es posible controlar la solución de partida.

Por el lado contrario, las desventajas son: el costo de las materias primas, el encogimiento de material durante el tratamiento, el tiempo del tratamiento térmico

puede ser muy largo y la presencia de residuos orgánicos en el producto final pueden afectar las propiedades del material.

La forma final del material determina su posible uso, por ejemplo: se llama monolito al gel que se ha secado y del cual se obtiene un material sólido mayor a 1 mm que no presenta grietas. Los monolitos generalmente son usados como componentes ópticos, aislantes transparentes ó cristales con características especiales. Los polvos, granos y esferas usualmente se usan como catalizadores, tintes, y abrasivos. Las fibras obtenidas directamente de soles viscosos son usadas para reforzar o fabricar textiles. Los geles porosos y membranas son usados como filtros y para cromatografía. Las películas son usadas como recubrimiento de protección, sensores ó materiales ópticos. Finalmente, los materiales compuestos nanoestructurados ofrecen un panorama prometedor para el mejoramiento de las propiedades físicas de los compuestos normales.

Cabe mencionar que los xerogeles de sílica se han utilizado experimentalmente como estructuras de soporte para sistemas químicos a escala molecular. Este tipo de materiales se han usado en construcciones tridimensionales donde los huéspedes (ej. cúmulos atómicos y moléculas orgánicas) se dispersan en la matriz de SiO_2 . La inclusión de cúmulos metálicos o semiconductores promete nuevas aplicaciones en electrónica, magneto-óptica y óptica no lineal. Debido a que la distancia entre cúmulos puede variarse, las propiedades electrónicas o magnéticas debidas a las interacciones entre cúmulos puede modificarse notablemente.

La nula reactividad química de la matriz de SiO_2 es una consideración especial en las aplicaciones arriba mencionadas. Ya que hay solo una mínima interacción entre la matriz y las inclusiones o cúmulos huéspedes, estos pueden interactuar libremente entre ellos. En realidad en una matriz tetraédrica las moléculas o partículas incrustadas están, en la mayoría de los casos, meramente atrapadas por efectos esféricos que actúan en conjunto con fuerzas tipo Van Der Waals o enlaces de hidrógeno. Fabricar estructuras de soporte inertes con inclusión de cúmulos metálicos u óxidos metálicos permite obtener sistemas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico. En particular, es de gran interés el estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de muestras nanoestructuradas. Los efectos de tamaño en las propiedades

intrínsecas así como la influencia de la región superficial en el comportamiento global de las partículas, representan un rico campo de investigación.

El proceso más sencillo para producir un material compuesto nanoestructurado consiste en la mezcla física mediante la inclusión del material nanoestructurado en alguna parte del proceso de la síntesis del sol-gel. Se realizó la síntesis de un compuesto formado por nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x), los cuales se incorporaron dentro de una matriz cerámica de SiO_x usando el método sol-gel.

2.2.3. Deposición por vapores químicos(CVD)

El nombre genérico para el grupo de procesos que involucra la deposición de un material sólido a partir de una fase gaseosa es *Deposición de vapores químicos* ó *CVD*. En algunos aspectos es similar a las técnicas de deposición física de vapores. En forma general el proceso CVD consiste en la liberación de un precursor en forma gaseosa; casi siempre diluido en un gas portador, dentro de una cámara de reacción. La temperatura juega un papel importante, sobre todo la del sustrato sobre el cual se va a realizar la deposición del material sólido. Cuando el gas pasa sobre el sustrato caliente, reacciona químicamente (pirólisis) y se descompone formando una fase sólida del material, el cual se deposita sobre el sustrato. La temperatura es crítica y puede influenciar en las reacciones químicas que se generan.

Actualmente existen algunas variantes en el proceso CVD, la diferencia en cada una de ellas, viene dada por la forma en como se genera la fase gaseosa. Algunas de estas técnicas son: deposición por vapores químicos a presión atmosférica (APCVD), deposición por vapores químicos a baja presión (LPCVD), deposición por vapores químicos de metal-orgánicos (MOCVD), deposición por vapores químicos asistida por plasma (PACVD), deposición por vapores químicos por láser (LCVD), entre otras. El proceso que fue utilizado en esta tesis para la síntesis de nanotubos de carbono y de nuevas nanoestructuras de carbono es muy similar al CVD. En la figura 2.16 se muestra un diagrama esquemático del sistema utilizado.

En la Fig. 2.12 se observa una imagen nanotubos de carbono crecidos sobre un sustrato previamente cubierto con partículas (catalizadoras) de Co, las cuales

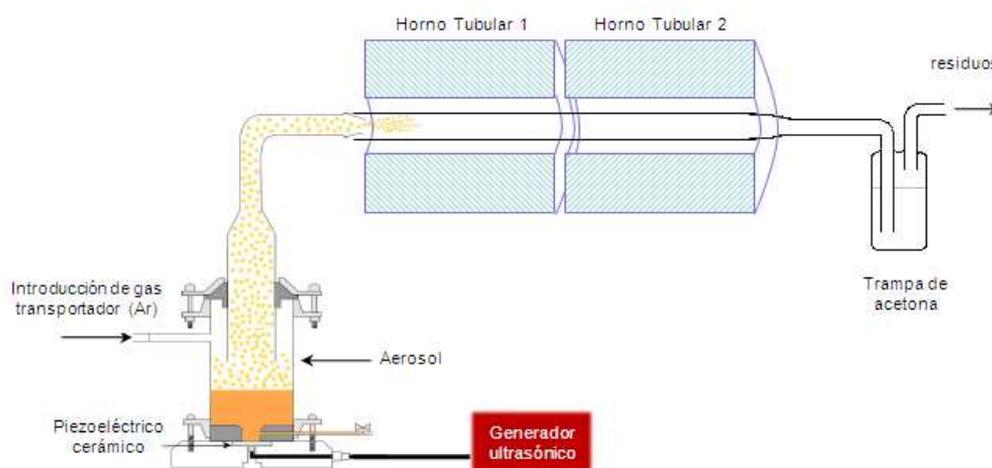


Fig. 2.11: Arreglo experimental para la síntesis de nanoestructuras de carbono por CVD. En la figura se muestra el esquema básico del arreglo experimental montado para la producción de nanoestructuras de carbono utilizadas en esta tesis. Este arreglo cuenta con un aerosol; en donde se vierte la solución precursora la cual es llevada a su presión de vapor mediante un piezoeléctrico localizado en la parte posterior del aerosol y controlado con un generador ultrasónico. La solución es arrastrada por un gas de transporte y cuando la solución pasa por la zona de los hornos tubulares, se piroliza debido a la temperatura, depositándose el material en forma sólida.

previamente se depositaron por magnetrón *sputtering*.

2.2.4. Molienda mecánica

La molienda mecánica (MM) es un proceso de alta energía que involucra la deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a un repetido golpeteo del medio de molienda, introduciéndose más y más defectos a su estructura cristalina. Mediante esta técnica se pueden obtener aleaciones en estado sólido. El aleado mecánico es una técnica novedosa con la cual se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al refinamiento microestructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos en el proceso de molienda, en la cual ocurre una difusión atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos. Esto se logra mediante la utilización de una variedad de elementos de molienda (bolas, barras, rodillos, etc.) en mezcladoras, agitadores, atricionadores o molinos planetarios, vibratorios, horizontales, etc. La molienda puede efectuarse en diferentes atmósferas. Durante el proceso del aleado mecánico los polvos son expuestos a fuerzas de compresión y corte, provocadas por los impactos del medio de molienda, el proceso se realiza con una soldadura de las partículas en seco ocurrien-

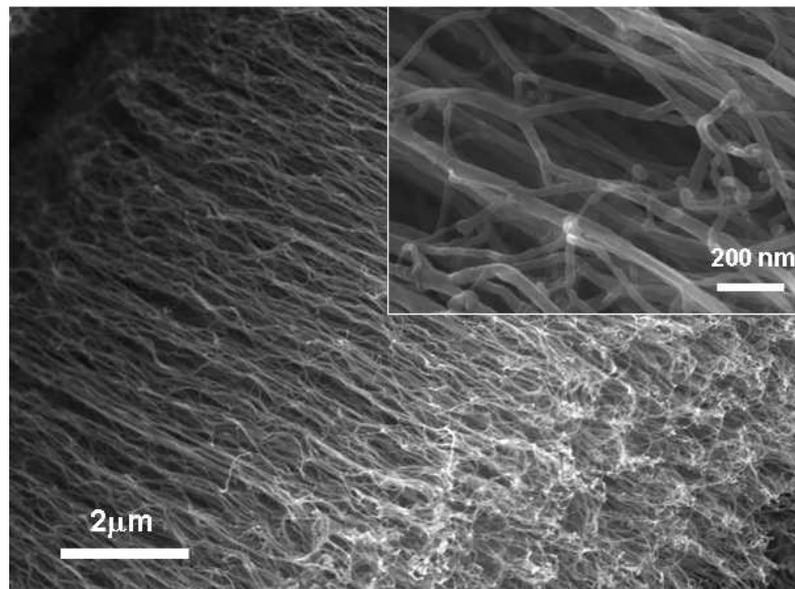


Fig. 2.12: MWCNTs crecidos por CVD crecidos sobre Si (100). En este experimento, se depositaron nanopartículas de Co sobre un sustrato de Si usando el sistema *sputtering*, durante 15 segundos a 800 °C. Después los sustratos se colocaron dentro del tubo de cuarzo utilizado en el sistema experimental CVD. En este caso, únicamente se utilizó tolueno como precursor. Cuando se alcanzó una temperatura de 850 °C, se activó el generador de aerosol por 15 minutos y el flujo de Ar se incrementó de 0.3 Lmin⁻¹ a 2.5 Lmin⁻¹. Al enfriarse el sistema, se obtuvieron los sustratos y se caracterizaron por SEM. La Fig. se pueden observar aparentemente arreglos de nanotubos de carbono alineados, sin embargo al hacer una magnificación observamos que los tubos presentan ramificaciones.

do de esta forma la aleación, ver Fig. 2.13. Este proceso se caracteriza generalmente por obtener una aleación microestructuralmente homogénea y alcanzar tamaños de grano del orden de nanómetros, los cuales repercuten en las propiedades mecánicas del producto [24]. Es por esto que este método de síntesis ha alcanzado una relativa importancia para la síntesis de materiales nanoestructurados.

El proceso de molienda mecánica (MM) fué desarrollado durante los años 70s por John S. Benjamin *et al.* [25], buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel, esto con la finalidad de incrementar su resistencia mecánica a altas temperaturas. Se han obtenido aleaciones en base aluminio, titanio, silicio, molibdeno, níquel, entre otros, incluyendo los intermetálicos del sistema Ni-Al, así como en sistemas binarios Al-Zr, Fe-Al o en sistemas ternarios Al-Ti-Co [26].

Durante el aleado mecánico, la evolución del tamaño y forma de partícula así como el tamaño de grano dependen de algunos factores o condiciones bajo los cuales se lleve a cabo el proceso. Dichos factores pueden ser: tipo de molienda: molino horizontal de bolas, molino atricciónador; medios de molienda: acero al carbono,

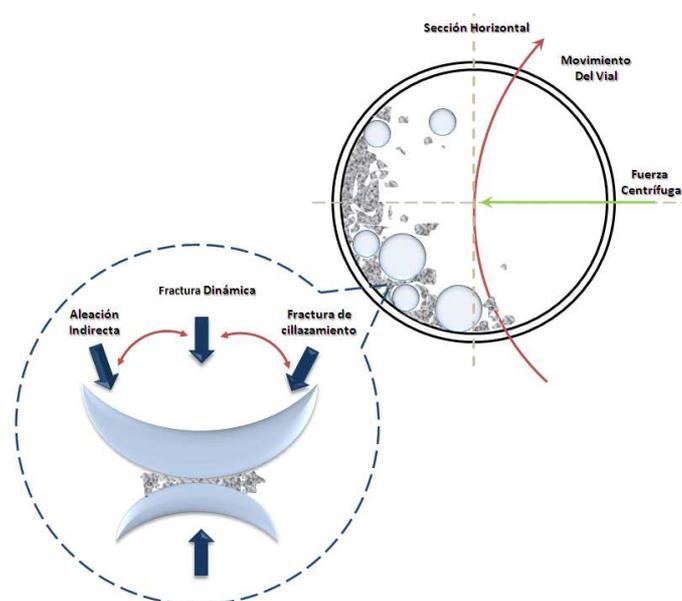


Fig. 2.13: Proceso de molienda mecánica. El proceso de molienda mecánica consiste en la repetida fragmentación y coalescencia de polvos. Se muestran los diferentes eventos que pueden ocurrir dependiendo del ángulo de impacto. La fractura dinámica es favorecida por los impactos normales a la superficie de las partículas. Cuando el ángulo de impacto cambia, otros tipos de fractura pueden darse como son el forjado de fractura o el cizallamiento. El aleado directo es una coalescencia debido al impacto normal a la superficie de la partícula. Con otros ángulos de impacto, el aleado indirecto es el más recurrente durante el mecanismo de coalescencia. Imagen tomada de [3].

acero inoxidable, etc.; intensidad de molienda: alta ó baja energía; atmósfera: inerte, reductora u oxidante; pureza de los polvos, tiempo de molienda, temperatura, propiedades del material, cantidad (relación másica bolas-polvo).

Cabe destacar que este proceso requiere de equipos e instalaciones de menor costo que una fundición y como no es necesaria la utilización de altas temperaturas, es más seguro y menos contaminante, aunque esté limitado a producir bajos volúmenes. Sin embargo debido a la alta reactividad de los polvos metálicos, es necesario mantener un estricto control de la atmósfera de trabajo y del manejo de los polvos. Los materiales que se producen por MM son materiales con una estructura nanocrystalina de propiedades interesantes [26].

El equipo utilizado para los propósitos de molienda mecánico presentados en esta tesis consta de: a) un vial, b) un número de bolas de acero y c) un equipo de molienda Spex 8000D. La selección del tamaño y constitución de las bolas depende del tipo de aleación que se desea obtener.

En nuestro desarrollo experimental se utilizaron bolas de acero inoxidable (su composición se define como Fe-Cr-Ni) con dos diámetros diferentes de 0.25 y 0.5

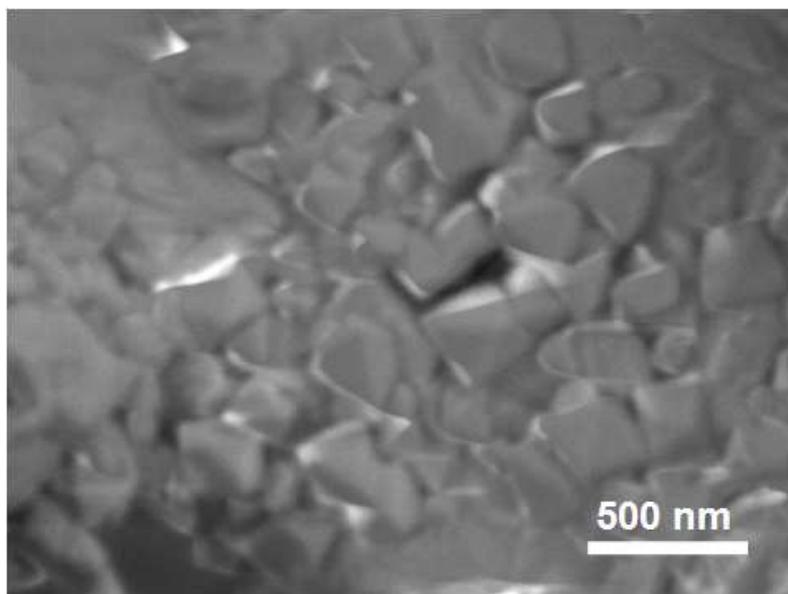


Fig. 2.14: Imagen de SEM de nanopartículas de SiO_x obtenidas por molienda mecánica y tratadas térmicamente. Este material se obtuvo apartir del proceso de molienda mecánica: Se colocó una oblea de cuarzo en un vial, y se sometió a molienda mecánica por 8 horas, después el material obtenido se sometió a un tratamiento térmico de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. En la imagen se SEM se observa la formación de micro cristales.

cm, debido a que se buscaba la mayor transferencia de energía mecánica producida en el interior del vial en cada impacto, obteniendo como consecuencia la producción de polvos en fases amorfas o metaestables en un corto tiempo durante el proceso de aleado mecánico. La fig. 2.14 muestra una imagen tomada por SEM de nanopartículas obtenidas por molienda mecánica.

2.3. Técnicas de caracterización morfológica y estructural

Como lo mencionamos en la introducción de este trabajo de tesis los materiales nanoestructurados ofrecen una variedad de comportamientos físico-químicos que nunca antes se habían observado y que están teniendo un impacto importante a nivel industrial. Esto básicamente se debe a que los materiales nanométricos son materiales en los que los átomos superficiales forman una gran parte del material mismo y estos determinan de alguna manera comportamientos físicos y químicos inusuales. Además, en algunos aspectos, como son las propiedades electrónicas o magnéticas, la forma del material puede ser crucial para la determinación y explicación de los

fenómenos observados. Es por esto que la caracterización de materiales es un aspecto que ha tomado mucha importancia en el descubrimiento de nuevos materiales, en particular de los nanomateriales o materiales nanoestructurados. En estos últimos la interacción del nanomaterial con el medio que lo rodea es un ingrediente tan importante como lo son los átomos colocados en la zona superficial. Las técnicas que describiremos en lo que sigue son técnicas esenciales que se utilizaron este trabajo de tesis. Existen muchas más que son modificaciones o mejoramientos de estas y que se ha hecho esto por las exigencias de conocer más profundamente los fenómenos nuevos que surge con el simple hecho de reducir las dimensiones de los materiales.

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en ingles), es aquel que usa un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Es posible también obtener imágenes de alta resolución, es decir, es posible examinar las características espacialmente cercanas en la muestra usando una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil, en la mayoría de los casos sólo se requiere que estas sean conductoras. En caso de no ser conductoras es necesario aplicar un recubrimiento generalmente de oro o carbono, para lograr obtener buenas imagenes.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra conductora es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, permite una aproximación profunda al mundo atómico. En el caso del MEB, las lentes son sustituidas por electroimanes y las muestras que no son conductoras se transforman apropiadamente metalizando su superficie.

El proceso de obtención de imagenes se puede describir de la siguiente manera: Los electrones son acelerados en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañon del microscopio,

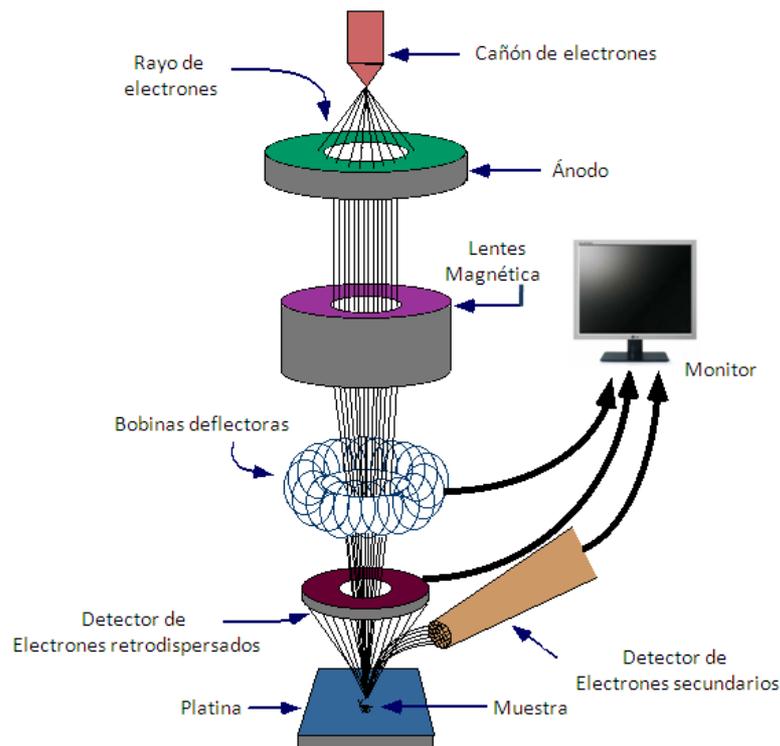


Fig. 2.15: Diagrama de un microscopio electrónico de barrido. En un microscopio electrónico las lentes de aumento consisten de bobinas de cable que transportan corrientes eléctricas. Las lentes condensadoras forman un haz paralelo de electrones que inciden sobre el objeto. La lente objetivo forma una imagen intermedia que sirve de objeto para la imagen final formada por la lente de proyección. La imagen final se proyecta sobre una película fotográfica, una pantalla fluorescente o la pantalla de una video-cámara.

donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 volts. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón (que generalmente es un filamento de tungsteno), y son enfocados por las dos lentes condensador y objetivo, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al chocar contra la muestra puede hacer que otros electrones

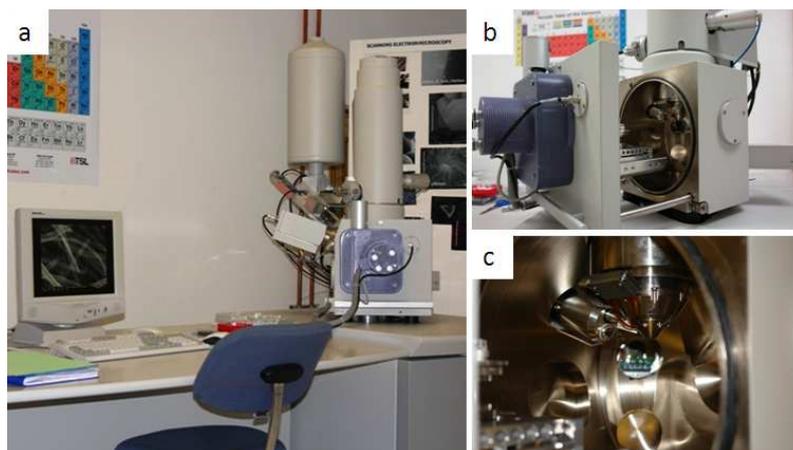


Fig. 2.16: Microscopio Electrónico de Barrido XL30 SFEG STEM. (a) Microscopio electrónico de barrido utilizado para la caracterización de las muestras analizadas en esta tesis. (b) Cámara de vacío en donde se introducen las muestras. (c) Interior de la cámara, en donde se puede observar el detector de electrones secundarios.

salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. El equipo utilizado para el desarrollo de esta tesis fue un SEM XL30 SFEG, de resolución mayor a 2 nm, con magnificaciones de 600kX y voltaje de operación de 200 V a 30 kV.

Se pueden obtener excelentes detalles topográficos a bajas potencias y a altas potencias se puede obtener una resolución óptima y obtener análisis de EDX (Energy Dispersive X-Ray) muy eficientes. La Fig. 2.17 muestra una imagen tomada por microscopía de barrido de una muestra de CN_x

2.3.2. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica [27] apareció como respuesta a la necesidad de explorar superficies no conductoras, que no se podían medir mediante STM. Para realizar el barrido se utiliza una punta con forma piramidal y tamaño nanométrico colocada en el extremo de una micropalanca llamada cantilever. Para monitorizar el movimiento de la punta a lo largo de su barrido, en la mayor parte de los equipos, se hace incidir sobre la micropalanca que la soporta un haz láser, cuyo reflejo se recoge mediante un fotodiodo dividido en cuatro segmentos [ver Fig. 2.19].

La fuerza normal entre la punta y la muestra provoca una deflexión de la micropalanca (hacia abajo si la fuerza es atractiva y hacia arriba si es repulsiva), mientras

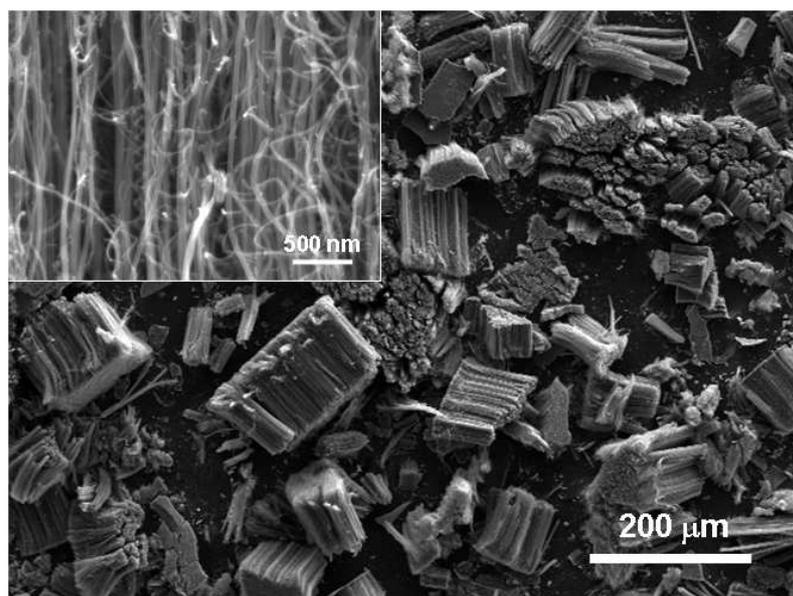


Fig. 2.17: Micrografía obtenida por SEM de una muestra de MWNTs-CN_x. En la imagen más grande se observan pequeñas ojuelas, mientras que la imagen insertada en la parte superior es un acercamiento. Se puede observar con detalle la forma de los nanotubos.

que las fuerzas de fricción laterales provocan una torsión de la misma. Las fuerzas se detectan porque cambia el punto de incidencia en el fotodiodo del haz láser reflejado en la micropalanca. Durante el barrido la distancia punta muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación, de modo que la imagen topográfica se obtiene registrando el voltaje aplicado al piezoeléctrico para mantener la deflexión constante. Así mismo, para minimizar las fuerzas de fricción durante el desplazamiento de la punta sobre la superficie, existe también la posibilidad de trabajar en los denominados modos dinámicos, esto es, con punta oscilante: se evita de este modo el contacto permanente entre punta y muestra. Normalmente la punta se hace oscilar a su frecuencia de resonancia con una amplitud de vibración del orden de 1 nm, y a medida que se acerca a la muestra, la interacción entre ellas modifica tanto la amplitud de vibración como la frecuencia de resonancia. Se puede elegir entre utilizar la amplitud de vibración como señal de control, de modo que el sistema de realimentación ajuste la distancia entre punta y muestra para mantener una amplitud constante durante el desplazamiento de la punta (es lo que se conoce como modulación de amplitud [28]), o bien utilizar la frecuencia de resonancia como parámetro de control, de modo que el sistema de realimentación ajuste la distancia punta-muestra para mantener constante la frecuencia de resonancia (modulación de

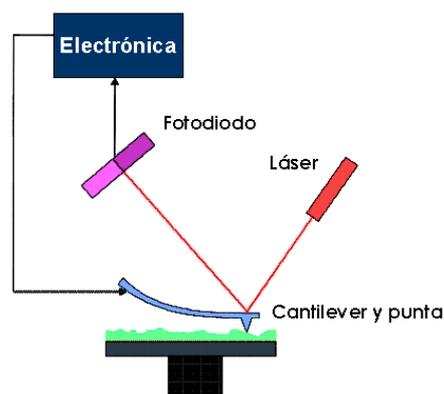


Fig. 2.18: Esquema de un microscopio de fuerza atómica (AFM). El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals.

frecuencia [29]). La resolución del AFM depende fuertemente de la superficie que se mide, en superficies suficientemente planas se pueden alcanzar resoluciones atómicas. Las imágenes mostradas en esta tesis se obtuvieron utilizando puntas comerciales de Si, con distintas características dependiendo del modo de medida utilizado. Para las medidas en modo contacto se utilizaron puntas con constante de fuerzas y radio de la punta de 0.3 N/m y 10 nm respectivamente, mientras que en el caso de las medidas realizadas en modo dinámico se utilizaron puntas con constante de fuerzas y frecuencia de resonancia de 5 N/m y 150 kHz respectivamente. En la Fig. 2.19 se muestra una imagen topográfica de una tricapa de Ag/Co/Ag con un recubrimiento.

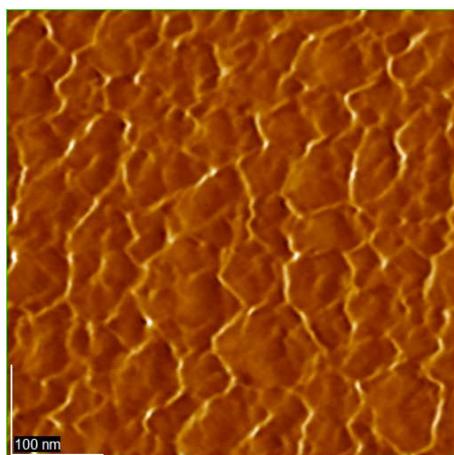


Fig. 2.19: Topografía de una estructura tricapa de Ag/Co/Ag/Au. En la imagen se puede observar la topografía de una estructura tricapa de Ag/Co/Ag con un recubrimiento de Au como protección ante la oxidación.

2.3.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica versátil, no destructiva que revela información detallada acerca de la composición química y estructura cristalográfica de los materiales. Ha sido extensamente utilizada desde su descubrimiento en 1912 por Laue, Friedrich y Knipping, y su posterior desarrollo por W. H. Bragg y W. L. Bragg. En años sucesivos, el descubrimiento de la difracción de rayos X dió origen al desarrollo de otras técnicas como la difracción de electrones y de neutrones, conceptualmente muy similares y también tremendamente útiles en el análisis cristalográfico. La difracción de los rayos X por la materia cristalina se basa en el hecho de que cuando la radiación electromagnética alcanza un electrón cargado, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. La interacción radiación-materia da lugar a dispersión tanto elástica (sin pérdida de energía ni cambio de longitud de onda) como inelástica. En el caso de los rayos X la mayor parte de la dispersión es elástica. En aquellas direcciones en las cuales la interferencia de la radiación dispersada por cada uno de los átomos de la red sea constructiva se producirá un máximo de difracción. Las condiciones geométricas en las cuales se produce este máximo de difracción vienen descritas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.5)$$

donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es el espaciado interplanar de la familia de planos con índices de Miller (hkl) y θ es el ángulo de incidencia, tal y como se muestra en la Fig. 2.20.

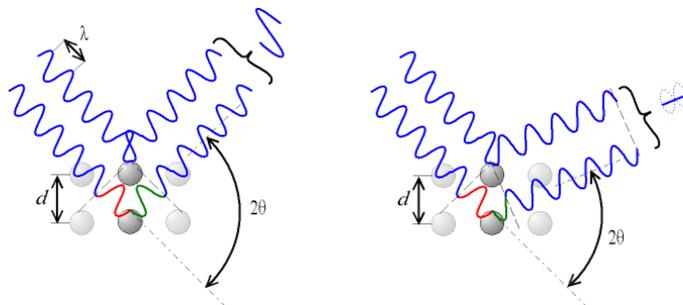


Fig. 2.20: Condición para que se produzca difracción de Bragg. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, donde: n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Cuando el ángulo de desviación es 2θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

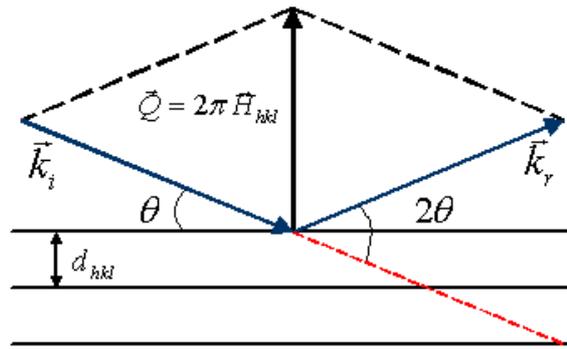


Fig. 2.21: Geometría de la difracción para el primer orden $n=1$. Es posible expresar la ley de Bragg de forma vectorial utilizando el espacio recíproco. Supongamos la familia de planos (hkl) que difracta cuando se incide a un ángulo θ , siendo \vec{k}_i y \vec{k}_r los vectores de onda de la radiación incidente y difractada. Debido a que la dispersión es elástica, el vector dispersión o variación del momento \vec{Q} es perpendicular a los planos atómicos.

También es posible expresar la ley de Bragg de forma vectorial utilizando el espacio recíproco. Supongamos la familia de planos (hkl) que difracta cuando se incide a un ángulo θ , siendo \vec{k}_i y \vec{k}_r los vectores de onda de la radiación incidente y difractada [Fig. 2.21].

Debido a que la dispersión es elástica, el vector dispersión o variación del momento \vec{Q} es perpendicular a los planos atómicos, y su magnitud viene dada por

$$|\vec{Q}| = |\Delta\vec{k}| = 2\vec{k}\text{sen}\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\text{sen}\theta \quad (2.6)$$

donde $|\vec{k}| = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = \frac{2\pi}{\lambda}$ es el módulo del vector de ondas (momento) del haz incidente y reflejado. A su vez, la familia de planos (hkl) lleva asociado un vector de la red recíproca \vec{H}_{hkl} perpendicular a los mismos y cuyo módulo es el inverso de la distancia interplanar $1/d_{hkl}$. El vector \vec{H}_{hkl} es paralelo a \vec{Q} y, comparando sus módulos mediante la ley de Bragg, se obtiene que

$$|\vec{Q}| = 2\pi n |\vec{H}_{hkl}| = \frac{2\pi n}{d_{hkl}} \quad (2.7)$$

Por lo tanto, solamente se producirá difracción si el vector dispersión \vec{Q} es paralelo al vector de la red recíproca \vec{H}_{hkl} y sus módulos difieren en $2\pi n$.

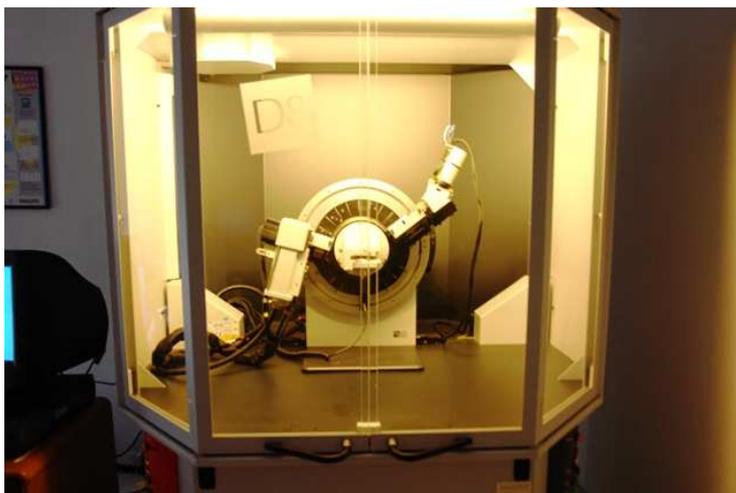


Fig. 2.22: Difractómetro de rayos X de polvos Bruker D8 Advanced. Este equipo se utiliza con el fin de determinar la cristalinidad y las fases cristalinas de los materiales nanoestructurados y los nanocompuestos, así como los tamaños de las nanopartículas generadas. Su diseño modular permite cambios muy simples y fáciles en su configuración. De acuerdo a los requerimientos analíticos, el usuario puede escoger entre distintos tipos dinámicos de conteo o de energía dispersiva.

El difractómetro utilizado en este trabajo de tesis fue un Bruker D8 Advance especial para polvos con ánodo de Cu. [Ver fig. 2.22]. Las condiciones de trabajo del tubo de rayos X fueron de 35 kV y 25 mA. Existen dos clases de medidas de XRD dependiendo del ángulo de incidencia de los rayos X: bajo ángulo ($2\theta < 15^\circ$); utilizados en el estudio de películas delgadas, y alto ángulo ($2\theta > 15^\circ$). En el bajo ángulo [ver fig. 2.23 a)], también conocido como reflectometría, los rayos X se encuentran con un medio continuo, de manera que se pueden aplicar formalismos ópticos para interpretar los resultados (ecuaciones de Fresnel). En esta configuración se puede obtener información sobre el espesor de las capas, rugosidades y densidades electrónicas. Sin embargo, para alto ángulo [ver fig. 2.23 b)] los rayos X se encuentran con un medio discreto, de modo que es necesario aplicar la ley de Bragg de la difracción. Utilizando el alto ángulo se puede extraer abundante información sobre las fases cristalinas presentes, sus parámetros de red, las relaciones epitaxiales entre el sustrato y las demás capas, así como la dispersión de orientaciones de los planos y el tamaño de grano cristalino.

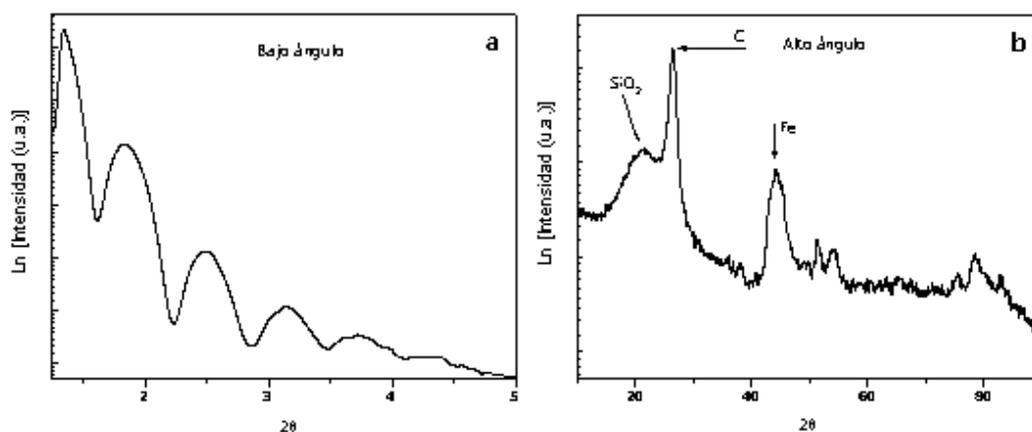


Figura 2.23: Ejemplos de patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo y a alto ángulo Patrones de difracción de rayos X de una película delgada de Co depositada sobre SiO_2 . Se pueden mostrar dos ejemplos de patrones de difracción, en (a) se observa el difractograma tomado a bajo ángulo que corresponde a una película delgada de Co; aquí se observan oscilaciones propias del espesor de la película de Co. Mientras que en (b) se muestra un patrón de difracción a alto ángulo, que corresponde a una muestra de nanotubos de carbono, aquí se aprecian los picos de difracción correspondientes al sustrato, al carbono y a los elementos presentes en el nanotubo

2.3.3.1. Reflectometría de rayos X: XRD a bajo ángulo

Los barridos a bajo ángulo ($2\theta < 15^\circ$) son más conocidos como reflectometría de rayos X (XRR). En ellos, como se puede apreciar en la 2.23(a), se observan oscilaciones en la intensidad registrada correspondientes a las interferencias provocadas por reflexiones internas en las capas que forman el sistema. La distancia entre los máximos de reflectancia determina el espesor de la capa, estando más separados cuanto más delgada es la misma. En caso de haber varias capas con distintos espesores se observan varias periodicidades en el espectro de reflectancia. El efecto de la rugosidad de las capas es atenuar las oscilaciones, de manera que analizando el decaimiento de las mismas se puede obtener información sobre la rugosidad. El análisis de los barridos de bajo ángulo se realizó mediante un programa basado en el formalismo de las ecuaciones de Fresnel establecido por L. G. Parratt, capaz de realizar el ajuste en función del espesor de las distintas capas, su rugosidad y su densidad electrónica.

2.3.3.2. Difracción de rayos X: XRD a alto ángulo

Dentro de las medidas de alto ángulo existen dos clases de barridos: simétricos y asimétricos. En los barridos simétricos el vector dispersión Q se mantiene en la

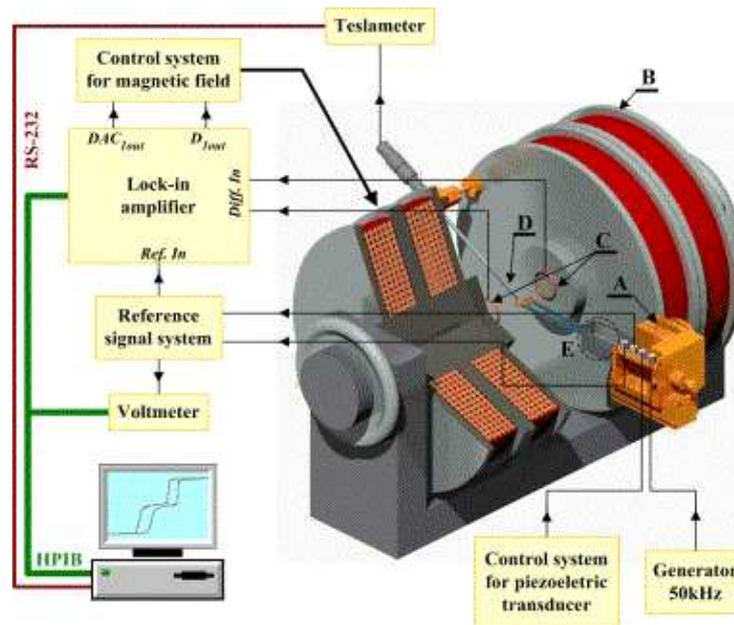


Fig. 2.24: Magnetómetro de muestra vibrante. El principio de funcionamiento del VSM es la ley de Inducción de Faraday, la cual nos dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y por ende nos brinda información acerca del campo magnético. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán.

dirección normal de la superficie, de manera que se exploran los planos paralelos a la superficie. En los barridos asimétricos el vector Q no se encuentra en la normal, permitiendo explorar otras familias de planos existentes en la red.

2.3.4. Caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) opera con la ley de inducción de Faraday, lo que nos indica que el cambio magnético producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y puede darnos información de los cambios del campo magnético. En general la VSM es usada para medir el comportamiento magnético de los materiales.

Esta técnica opera primero colocando la muestra que se desea estudiar dentro de un campo magnético constante, con el que se magnetizará la muestra alineando sus dominios magnéticos, o sus espines magnéticos individuales con el campo. Mientras más grande sea el campo magnético constante, mayor será la magnetización. El momento dipolar magnético de la muestra crearía un campo magnético alrededor

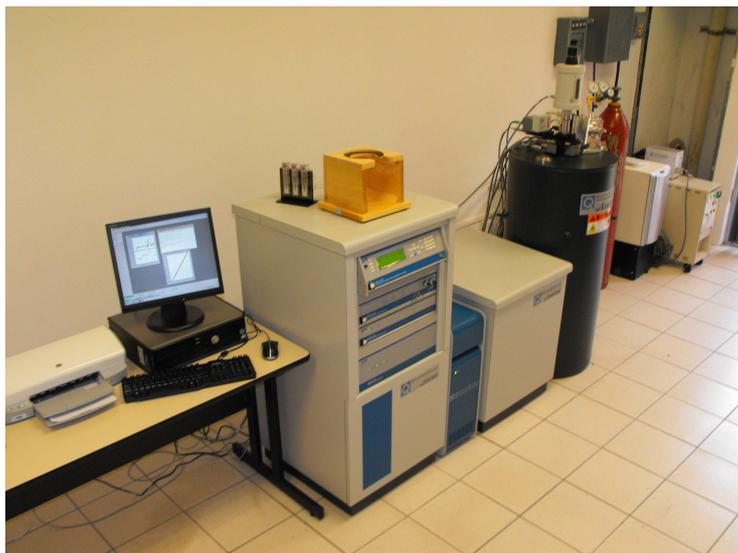


Fig. 2.25: Sistema PPMS (*Physical Properties Measurement System*) utilizado para la caracterización por VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). La computadora controla todas las opciones que maneja el equipo PPMS mediante el software multiv. Este software permite tener información a través de los módulos de medición. El equipo es enfriado con He líquido el cual es recirculado a través del sistema mediante un compresor de ciclo cerrado y alimentado eventualmente con gas He.

de la misma. Como la muestra se mueve hacia arriba y hacia abajo, este campo magnético cambia en función de tiempo. El campo magnético alterno genera un campo eléctrico de acuerdo a la ley de inducción de Faraday. Esta corriente es proporcional a la magnetización de la muestra por lo tanto a mayor magnetización, mayor corriente inducida.

La corriente de inducción es amplificada por un amplificador de transimpedancia y un amplificador lock-in. Varios componentes son conectados a una interfaz del ordenador. Usando un software el sistema puede indicarnos que tanto esta magnetizada la muestra y como su magnetización depende de la fuerza del campo magnético constante. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de distintos materiales magnéticos, básicamente materiales en bulto, polvos y películas delgadas. Para esta tesis se usó un equipo de medición de propiedades físicas de la marca Quantum Design. Este equipo es muy versátil y tiene varias opciones para medir distintas propiedades físicas. Una de ellas es la VSM, la cual fue usada en las mediciones de los ciclos de histéresis de las muestras de sol-gel. La Fig. 2.25 muestra el equipo que tenemos en el IPICYT.

2.3.5. Caracterización magneto-óptica

Para la caracterización tanto magnética como magneto-óptica de materiales magnéticos se pueden utilizar técnicas basadas en el efecto magneto-óptico, como son el efecto Faraday (en transmisión) y el efecto Kerr (en reflexión). En el presente apartado se describen detalladamente estos efectos magneto-ópticos, prestando especial atención al efecto Kerr, que es el utilizado para el análisis de metales magnéticos y sistemas de nanopartículas magnéticas como los que se presentan en esta tesis. A continuación se describen con detalle los dos montajes experimentales utilizados para la caracterización magnética y magneto-óptica basados en el efecto Kerr: el sistema Kerr polar y el sistema Kerr transversal.

2.3.5.1. Efecto magneto-óptico

Uno de los aspectos importantes que han resurgido inténsamente en las últimas décadas es la combinación de materiales magnéticos y no magnéticos para la fabricación de nuevos materiales. Como lo expresamos en la introducción uno de este tipo de materiales dio luz a sistemas con magnetoresistencia gigante actualmente incluidos en tecnologías avanzadas de alta densidad de grabación magnética. En este trabajo presentamos una combinación similar de un material magnético y un material no magnético pero ahora interesados en el fenómeno que surge cuando lo hacemos interaccionar tanto con un campo magnético como con uno electromagnético como es la luz. En este sentido nos podemos remontar a los inicios de este tipo de fenómenos, cuando Faraday en sus experimentos descubre que existe un cambio significativo en el plano de polarización de una onda electromagnética

En 1846 Michael Faraday descubrió la rotación del plano de polarización de la luz al atravesar un vidrio sobre el cual se aplica un campo magnético en la misma dirección. Por primera vez se ponía de manifiesto experimentalmente la interacción de la radiación electromagnética con la materia magnetizada, o efecto magneto-óptico. El efecto Faraday, debido a su naturaleza de transmisión, solo es observable en medios transparentes o semitransparentes. No fue hasta 1876 cuando John Kerr descubrió que la luz reflejada por las piezas polares de hierro de un electroimán también sufre una rotación en su plano de polarización. Kerr observó pequeñas rotaciones

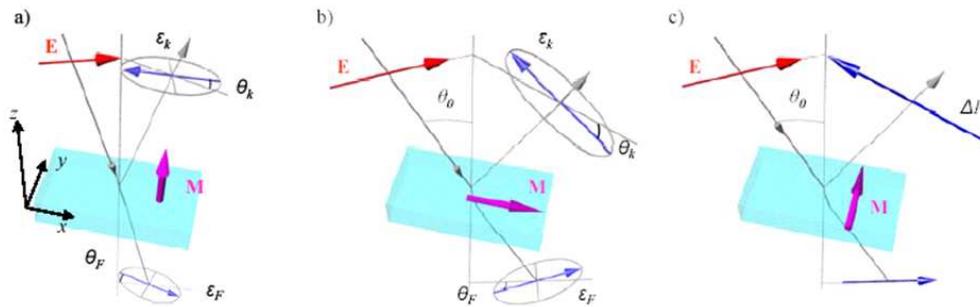


Fig. 2.26: Efecto magnet-óptico. Configuración a) polar, b) longitudinal y c) transversal del efecto Faraday (en transmisión) y Kerr (en reflexión). Mediante éstas configuraciones es posible obtener información magneto-óptica de la muestra cuando el campo magnético es aplicado en diferentes direcciones respecto a la película delgada.

proporcionales a la magnetización, y no al campo magnético aplicado, alcanzando una rotación máxima cuando la imanación se satura. A diferencia del efecto Faraday, el efecto Kerr es observable en cualquier material magnético siempre y cuando se cuente con una superficie reflectante. Siguiendo la clasificación debida a Voigt existen tres configuraciones en las que se produce efecto Faraday y Kerr, dependiendo de la orientación del vector magnetización relativa al plano de incidencia de la luz: configuración polar, longitudinal y transversal. A continuación se describen detalladamente estas configuraciones:

Configuración polar: cuando la imanación M es perpendicular a la superficie del medio y se encuentra en el plano de incidencia [Fig. 2.26 a)]. En el caso del efecto Faraday se observa que la luz gira su plano de polarización un ángulo θ_F y adquiere una pequeña elipticidad ϵ_F , proporcionales al espesor de la película y a la componente de la magnetización perpendicular. La elipticidad se define como $\epsilon = \arctan(a/b)$ donde a y b son los ejes menor y mayor respectivamente de la elipse de polarización. En el caso del efecto Kerr, la luz reflejada en la dirección normal a la superficie también experimenta una rotación θ_K y adquiere una elipticidad ϵ_K , ambas proporcionales únicamente a la componente perpendicular de la imanación.

Configuración longitudinal: cuando la magnetización está dentro del plano del medio magnético y es paralela al plano de incidencia [Fig. 2.26 (b)]. Existen dos posibles configuraciones dependiendo del estado de polarización de la luz incidente: con luz linealmente polarizada p (plano de polarización paralelo al plano de incidencia) o con luz linealmente polarizadas (plano de polarización perpendicular al de



Fig. 2.27: Equipo experimental de espectroscopía Raman. En la imagen se muestra el sistema de espectroscopía Raman utilizado en esta tesis. Esta técnica sirve para conocer las interacciones entre las nanocargas y la matriz de polímero, a través de sus los modos vibracionales que presenten, producto de la perturbación impuesta con lasers de diferente longitudes de onda.

incidencia). En ambas configuraciones se obtiene para la luz reflejada (transmitida) luz elípticamente polarizada con su plano de polarización rotado un ángulo θ_K (θ_F) y con una elipticidad ϵ_K (ϵ_F).

Configuración transversal: en esta última configuración la magnetización está adentro del plano del medio magnético y es perpendicular al plano de incidencia de la luz (Fig. 2.26 c). Dado que para que haya interacción magneto-óptica el campo eléctrico de la onda electromagnética debe tener una componente perpendicular a la magnetización, no existe efecto alguno para la polarización s. El efecto sobre la luz con polarización p consiste únicamente en una pequeña variación del coeficiente de reflexión, que se traduce en un cambio de la intensidad de la luz recogida, pero en ningún caso se observa rotación del plano de polarización o elipticidad.

2.3.6. Espectroscopía Raman

Este tipo de espectroscopía es una técnica complementaria a la FT-IR y sirve para identificar composiciones de materiales desconocidos registrando los modos de vibración de sus sus enlaces covalentes. Es posible identificar los componentes o estructuras debido a que dispersan la luz incidente a frecuencias diferentes.

Esta es una técnica no invasiva, en donde el proceso de dispersión (inelástica)

Raman puede ilustrarse en 3 pasos: (1) un electrón es excitado de la banda de valencia a la de conducción mediante absorción de un fotón; (2) el electrón excitado es dispersado emitiendo (o absorbiendo) un fonón; y (3) el electrón se relaja a la banda de valencia emitiendo un fotón. El estado final tiene mayor (menor) energía que el estado fundamental exactamente en la cantidad de energía correspondiente a un fonón. En el proceso total tiene que haber conservación de energía ($E_i = E_s \pm E_{fonon}$) y, en los sólidos, se requiere también conservación de momento, $k_i = k_s \pm q$, donde k_i y k_s son los vectores de onda de los fotones incidente y dispersado y q es el vector de onda del fonón (el signo - corresponde a Raman Stokes y el + a Raman Anti-Stokes). En primer orden, y debido al pequeño valor del vector de onda de la luz visible del laser que se utiliza para excitar el efecto Raman, solamente contribuyen al proceso de dispersión (*“scattering”*) Raman, los fonones con $q = 0$, es decir, los del punto Γ de la zona de Brillouin. El equipo utilizado, para caracterizar mediante esta técnica, se muestra en la Fig. 2.27.

Referencias

- [1] MP. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers. “Layered Magnetic Structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe-layers across Cr-interlayers”. *Phys. Rev. Lett.*, **57**:2442, 1986.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff. “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices”. *Phys. Rev. Lett.*, **61**:2472, 1988.
- [3] ”J.J. Velázquez Salazar”. Tesis de doctorado: “**Síntesis y caracterización de nanotubos por molienda mecánica.**”. *Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica*, 2006.
- [4] K. Wasa and S. Hayakawa. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. Noyes Publications, 1992.
- [5] L. Holland and C.R.D. Priestland. “The influence of the sputtering and transport mechanisms on target etching and thin film growth in rf systems”. *Vacuum*, **22**:133, 1972.
- [6] P.J. Kelly and R.D. Arnell. “Magnetron sputtering a review of recent developments and applications”. *Vacuum*, **56**:159, 2000.
- [7] P.R. Willmott. “Deposition of complex multielemental thin films”. *Prog. Surf. Sci.*, **76**:163, 2004.
- [8] S. Schiller et al. “Pulsed magnetron sputter technology”. *Surf. Coating Tech.*, **61**:331, 1993.

- [9] S.J. Nadel et al. "Equipment, materials and processes: a review of high rate sputtering technology for glass coating". *Thin Solid Films*, **442**:11, 2003.
- [10] Zhang WY et al. "Dependence of photovoltaics property of ZnO/Si heterojunction solar cell on thickness of ZnO films". *Chin. Phys. Lett.*, **25(5)**:1829–1831, 2008.
- [11] S. Choopun et al. "Growth kinetic and characterization of RF-sputtered ZnO:Al nanostructures". *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**:174–177, 2008.
- [12] J. Bartolome et al. "Magnetic polarization of noble metals by Co nanoparticles in M-capped granular multilayers (M=Cu, Ag and Au): An x-ray magnetic circular dichroism study". *Phys. Rev. B*, **77(18)**:184420, 2008.
- [13] Y. Huttel, H. Gómez, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles E. Navarro, M. Ciriaco L. Benito, J. I. Arnaudas A. J. Kellock. "Cobalt nanoparticles deposited and embedded in AlN: Magnetic, magneto-optical, and morphological properties". *J. Appl. Phys.*, **96**:1666–1673, 2004.
- [14] A. Cebollada, P. Caro, J.L. Menendez, et al. "Magneto-optical response of isolated and embedded Fe nanoparticles". *IEEE Trans. Magn.*, **37 (4)**:1416–1418, 1999.
- [15] L.L. Hench and J.K. West. "The Sol – Gel Process". *Chem. Rev.*, **90**:33–72, 1990.
- [16] L. C. Klein. "Sol-gel Processing Silicates". *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**:227–248, 1985.
- [17] R. W. Siegel. "Nanophase materials assembled from atomic clusters". *MRS Bull.*, **15**:60–67, 1990.
- [18] P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S.T. Purcell, J. Le Brusq, J.C. Plenet. "Inclusion of carbon nanotubes in a TiO₂ sol – gel matrix". *J. Non-Cryst. Solids*, **311**:130–137, 2002.

- [19] L. Ji, J. Lin and H.C. Zeng. "Formation route of carbon nanotubes in a gel matrix". *Chem. Mater.*, **12**:3466–3471, 2000.
- [20] N. Grobert, T. Seeger, G. Seifert, and M. Rühle. "Processing, characterization and theory of carbon nanotubes containing SiO_x based nanocomposites". *J. Ceram. Process. Res.*, **4**:1–5, 2003.
- [21] M. Rühle, T. Seeger, Ph. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto,. "Novel SiO_x – coated carbon nanotubes". *J. Ceram. Process. Res.*, **3**:1–5, 2002.
- [22] T. Liua, C. Burgerb, and B. Chu. "Nanofabrication in polymer matrices". *Prog. Polym. Sci.*, **28**:5–26, 2003.
- [23] C.J. Brinker and G.W. Scherer. "sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing". *Academic Press, New York*, 1990.
- [24] D. R. Maurice and T.H. Courtney. "The physics of mechanical alloying a first report". *Metall. Trans. A*, **21A**:289–303, 1990.
- [25] J. S. Benjamin. "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying". *Metall. Trans.*, **1**:2943, 1970.
- [26] C. Suryanarayama. "Mechanical alloying and milling". *Prog. Mater. Sci.*, **46**:1–184, 2001.
- [27] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. "Atomic Force Microscope". *Phys. Rev. Lett.*, **56 (930)**:1986, 1999.
- [28] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. "Atomic force microscope – force mapping and profiling on a sub 100- scale". *J. Appl. Phys.*, **61**:4723, 1987.
- [29] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar. "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity". *J. Appl. Phys.*, **69**:668, 1991.

Capítulo 3

Deposición y caracterización de tricapas de Ag/Co/Ag fabricadas por magnetrón *sputtering*

3.1. Introducción

El diseño e ingeniería de materiales nanoestructurados han generado un gran expectativa en los últimos años, debido a que sus propiedades pueden ser modulables, lo cual resulta de gran interés desde el punto de vista científico y tecnológico. En el caso de las nanopartículas, estas propiedades modificadas aparecen como consecuencia de varios factores, como son, el relativamente alto número de átomos situados en la superficie, la aparición de efectos cuánticos por la reducción de tamaño y la modificación del movimiento colectivo de los electrones en su interior. Sin embargo, para cualquier aplicación tecnológica las nanopartículas deben estar depositadas sobre un sustrato o embebidas en una matriz. El hecho de que una fracción relativamente alta de átomos se sitúe en la superficie hace que las nanopartículas sean más sensibles al medio que las rodea, de manera la naturaleza de la matriz influye de manera considerable en sus propiedades y por tanto en las propiedades globales del sistema.

Tal es el caso de los semiconductores, en los que se ha conseguido manipular su estructura de bandas electrónicas mediante la creación de superredes formadas por

películas delgadas epitaxiales de diferentes materiales [1]. También se ha comprobado cómo la reducción de la dimensionalidad en nanoestructuras semiconductoras, como los puntos y los anillos cuánticos, provocan cambios en sus propiedades eléctricas y ópticas [2].

Uno de los métodos que recientemente se ha usado para la producción de materiales nanoestructurados es el magnetron *sputtering* que como ya dijimos, con este equipo es posible depositar películas extremadamente delgadas de diferentes materiales conductores o no. También es posible generar partículas muy pequeñas en un sustrato. Hay muchas aplicaciones asociadas a este tipo de depósitos. En este capítulo analizaremos las consecuencias de introducir un material ferromagnético en capas delgadas de materiales metales nobles y su influencia en las propiedades magneto-ópticas intrínsecas de estos materiales. La producción de estos materiales se realizó mediante el uso del magnetron *sputtering* que tenemos en la DMA.

Durante el desarrollo experimental de esta tesis, fue necesario diseñar, instalar, poner en funcionamiento y aprender a usar el sistema *sputtering* asistido por magnetron, así como encontrar las condiciones ideales de depósito de cada material utilizado. Ya ha sido demostrado que la temperatura influye de manera determinante en el tamaño y forma de las nanopartículas depositadas por esta técnica, sin embargo se realizó un estudio sistemático usando el sistema magnetron *sputtering* V5 del DMA-IPICYT, para determinar el comportamiento en este sistema en especial. Se depositaron películas de diferentes materiales, básicamente de espesores mayores a 70 nm, para determinar; mediante el análisis del patrón de difracción a bajo ángulo, la razón de crecimiento de cada material.

Durante este proceso de calibración logramos depositar partículas de tamaño nanométrico sobre distintos tipos de sustrato (Si, cuarzo y vidrio). De tal forma que comenzamos a generar templetes con nanopartículas, las cuales podrían funcionar como catalizadores por ejemplo, para el crecimiento de nanotubos de carbono. Trabajando en esta dirección se inició la producción de multicapas nanoestructuradas que nos permitieron analizar las propiedades magnéticas de los materiales encapsulados. Se propuso una serie de sistema multicapa y en este capítulo se muestran los resultados obtenidos. Por otra parte la fabricación de multicapas magnetoresistivas

nos condujo a producir multicapas de Ag/Co/Ag para ver el efecto de introducir un material ferromagnético y las propiedades magnetoópticas del sistema debido a la plata. Es importante señalar que este trabajo se realizó en colaboración con el grupo del Dr. Alfonso Cebollada, investigador del Instituto de Microelectrónica de Madrid.

En este capítulo se muestra i) un estudio del tamaño y su dependencia con la temperatura de las nanopartículas de distintos materiales depositados, ii) los resultados obtenidos al usar como templetas los substratos con nanopartículas, y iii) finalmente hablaré sobre el sistema multicapa Ag/Co/Ag, y sus propiedades magneto-ópticas.

3.2. Deposición y caracterización de nanopartículas

Para la deposición de materiales en forma de películas delgadas es muy importante conocer el tipo de substrato sobre el cual se va a depositar la película, la morfología y propiedades físicas del mismo. En esta investigación se utilizaron principalmente tres tipos de substratos, por sus características físicas y en algunos casos, eléctricas, pero sobre todo por la ventaja que presentaban al momento de caracterizar por técnicas como SEM, AFM, y DRX.

En la tabla 3.3 se muestran algunas características de interés de los diferentes tipos de substratos que se caracterizaron.

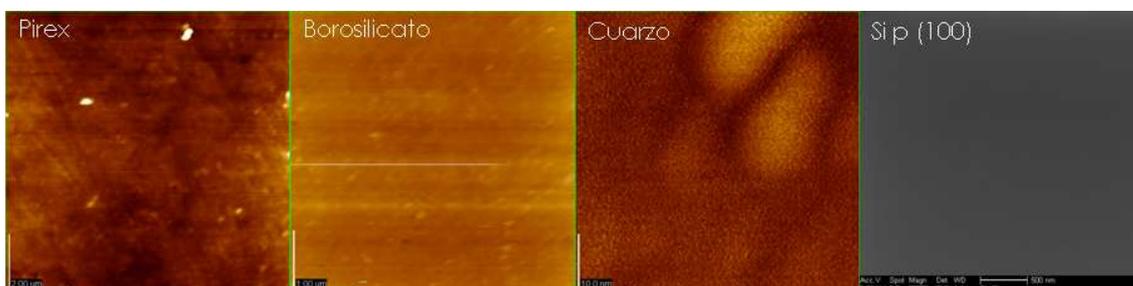


Fig. 3.1: Topografía de substratos. Imágenes de la topografía de diferentes substratos utilizados para la deposición de películas delgadas. Se puede observar el grado de rugosidad que presentan los substratos de pirex, borosilicato, cuarzo y Si (100). Esto es un parámetro importante que se debe considerar para el depósito de materiales por *sputtering*.

Tabla 3.1: Propiedades físicas de sustratos. En esta tabla se muestran las principales propiedades físicas de los sustratos utilizados en esta tesis.

Propiedades	Si (100)	Quartz	BOROFLOAT	BK7
Densidad [gr/cm]		2.2	2.2	2.51
Coefficiente de Expansión Térmica		(20°C-320°C) 5.5 x 10 ⁻⁷ /°C	(20°C-300°C) 32.5x10 ⁻⁷ /K	(20°C-300°C) 8.3x10 ⁻⁶ /°C
Conductividad Térmica		1.4 W/m °C		0.0026 cal/cm seg °C
Dureza		5,5-6.6 Mohs Scale 570 KHN 100		
Módulo de Young		7.2 X 10 ⁻¹⁰ Pa		8.63 x 10 ⁻⁵ kg/cm ²
Resistividad		7x10 ⁷ Ωcm (350 °C)		
Indice de Refracción		1.4585	1.472 (588nm)	
Temp. de Transformación [°C]			525	557
Working Point [°C]			1270	
Softening Point [°C]		1683	820	715
Annealing Point [°C]		1215	560	550
Strain Point [°C]		1120	510	625

Se realizó una caracterización morfológica de los sustratos para conocer el tipo de superficie sobre la cual se iban a realizar los depósitos de películas delgadas. En la Fig. 3.1 se muestran imágenes tomadas por AFM y SEM de la superficie de los sustratos utilizados durante el desarrollo de esta tesis, y podemos observar a simple vista el grado de rugosidad de su superficie.

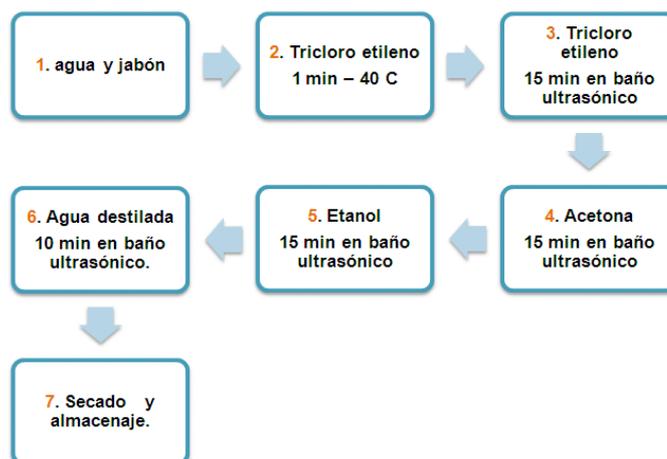


Fig. 3.2: Proceso de limpieza para los sustratos. Este esquema muestra los diferentes pasos del proceso de limpieza utilizado en este trabajo. 1) Después de cortar al tamaño deseado los sustratos, se lavan con agua y jabón líquido, haciendo uso de una esponja, y se enjuagan dos veces: con agua corriente. 2) Se trasladan a un recipiente con tricloro etileno y calienta durante 1 min aproximadamente a 40 °C. (es importante realizar esto en una campana de extracción y con las medidas de seguridad necesarias). 3) Se colocan en un nuevo recipiente con tricloro etileno y se colocan en un baño ultrasónico durante 15 minutos. 4) Se sacan del tricloro etileno y se colocan en un recipiente con acetona, y se vuelve a sonicar por 15 min. 5) Se retiran los sustratos de la acetona y se colocan en un recipiente con etanol, y se sonicen nuevamente por 15 minutos. 6) Se colocan en agua destilada para retirar el etanol, y se sonicen nuevamente por 10 minutos. 7) Finalmente se secan con nitrógeno uno por uno y se almacenan teniendo cuidado de que estén bien tapados y se mantienen ahí hasta que se utilicen.

3.2.1. Proceso de limpieza de sustratos.

El proceso de limpieza siempre es fundamental en el estudio de películas delgadas y depende del tipo de sustrato que se va a utilizar. Es importante realizar este proceso con mucho cuidado para garantizar un depósito libre de impurezas. Estos cuidados se vuelven más extremos cuando se trata de depositar películas nanoestructuradas, en donde cualquier impureza puede cambiar las propiedades de la película. En el esquema de la Fig. 3.2 se muestra el proceso de limpieza utilizado. El proceso puede variar un poco dependiendo del tipo de sustrato que estemos usando y sobre todo del grado de suciedad que presente.

3.2.2. Calibración del sistema *sputtering* asistido por magnetrón.

Antes de iniciar los depósitos, se procedió a calibrar el sistema, es decir, determinar las condiciones necesarias para realizar los depósitos para cada uno de los

materiales utilizados. El objetivo principal fué obtener la razón de depósito para cada uno de los materiales.

A continuación se describe el procedimiento de deposición de los materiales, el cual se puede considerar como un protocolo que nos permite observar diferencias físicas debido al cambio de un solo parámetro, que es el tiempo. El procedimiento fué el siguiente:

- i) Se inyecta gas Ar a la cámara de depósito para fijar una presión de trabajo.
- ii) Aplicamos una potencia eléctrica al magnetrón de manera gradual, para determinar la potencia a la cual enciende el plasma.
- iii) Cuando ya se haya encontrado esta potencia, se comienza a variar la presión de trabajo en la cámara, (esto se logra introduciendo o reduciendo el flujo de gas Ar). La intensidad del plasma ahora depende de la presión de trabajo.
- iv) Cuando el plasma sea más intenso, en ese momento tendremos los datos de presión y potencia óptimos. [ver Fig. 3.3]
- v) Lo que procede ahora es realizar un depósito utilizando un sustrato transparente. Observamos cuidadosamente el depósito y medimos el tiempo. En el momento en que el sustrato comience a cambiar de color detenemos el depósito.
- vi) Con la muestra fuera del sistema procedemos a caracterizar: Iniciamos con difracción de rayos X a ángulo rasante para determinar el espesor de la película (Fig. 3.4). A partir del patrón de difracción obtenido, podemos estimar el

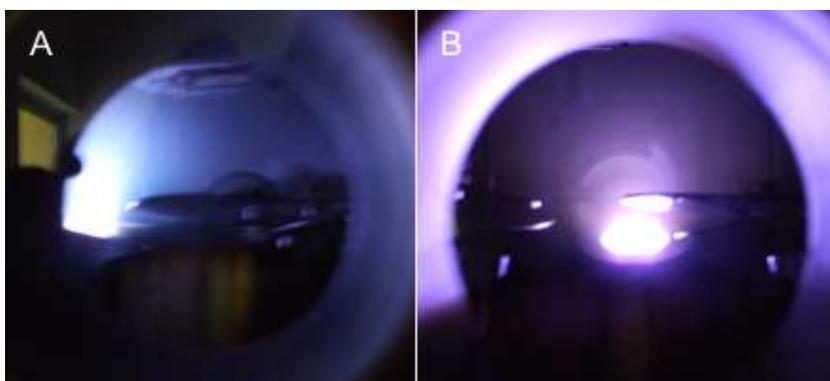


Fig. 3.3: Plasma generado durante la deposición de (a) Au y (b) Pt. En las imágenes se observan los plasmas característicos generados en el sistema *sputtering* durante la deposición de diferentes materiales.

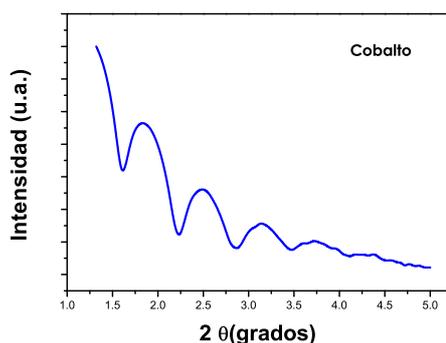


Figura 3.4: Patrón de rayos X a bajo ángulo de una película delgada de Co. La figura muestra un patrón de rayos X a bajo ángulo de una película delgada de Co depositada durante 1 min con una potencia de 30 W, con el cual fué posible obtener el espesor de la película de Co de forma aproximada. De acuerdo a este patrón la razón de crecimiento obtenida fue de 0.2 \AA/s .

Tabla 3.2: Cálculo aproximado del espesor de la película de cobalto. Los datos de la primer columna de la tabla son los valores 2θ para los cuales existía un máximo en el patrón de rayos X. Usando estos datos podemos calcular de forma aproximada el espesor de la película de Co, y de esta forma, establecer el ritmo de depósito del Co.

2θ	$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$	ΔQ	$d = \frac{2\pi}{\Delta Q}$
1.22	0.871	0.043	142 \AA
1.83	0.130	0.046	
2.48	0.177	0.045	
3.13	0.222	0.042	
3.73	0.265		

espesor de la película (tabla 3.4), pero una forma mas confiable de obtener este dato es utilizar algún software de simulación de patrones de reflectividad de rayos X, como por ejemplo GIXA (*glancing-incidence X-ray analysis*).

- vii) Caracterizamos con microscopía electrónica de barrido, para determinar la morfología y también determinar el espesor.
- viii) Finalmente analizamos la morfología con microscopía de fuerza atómica. De esta forma podemos determinar el ritmo de deposición y la forma en como se está depositando el material sobre el sustrato.

La figura 3.4 muestra un patrón de difracción de rayos X típico de una película delgada de Co, obtenido mediante rayos X de haz rasante, a un costado se puede observar la tabla 3.4 de datos con la que se puede calcular de manera aproximada el espesor de la película de Co.

Uno de los intereses de estudiar este tipo de nanopartículas, es por que ha sido reportado que pueden ser utilizadas como partículas catalizadoras para el crecimiento de nanotubos y nanoestructuras de carbono. Durante el proceso de deposición, la temperatura del sustrato es un parámetro muy importante que determina en gran medida el mecanismo de crecimiento del material. Generalmente, cuando se crecen metales sobre sustratos dieléctricos se observa una transición de crecimen-

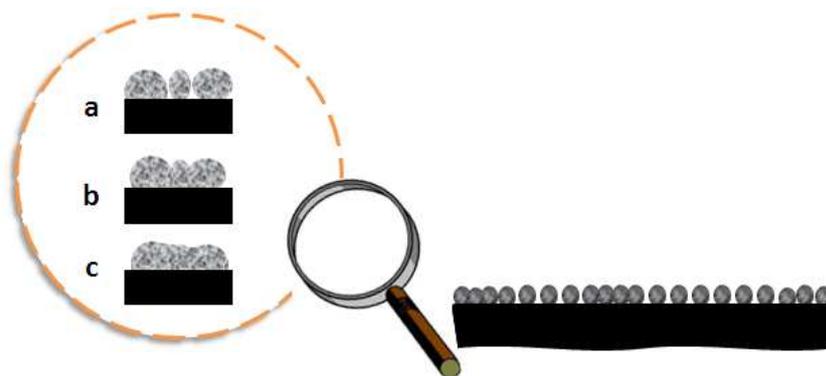


Fig. 3.5: Proceso de nucleación de las nanopartículas. En este diagrama se muestra el proceso de nucleación de las nanopartículas depositadas sobre un sustrato. Generalmente el proceso de nucleación se puede dar por distintos factores, pero en cualquiera de ellos la temperatura es un factor muy importante. (a) nanopartículas depositadas muy cerca unas de las otras, (b) al incrementar la temperatura del sustrato, las nanopartículas tienden a aglomerarse formando islas (c) hasta que el mismo proceso de coalescencia hace que las nanopartículas pierdan ese carácter individual que tenían al inicio y finalmente se fusionan generando recubrimientos cuyo espesor dependerá del tiempo del tratamiento térmico.

to bidimensional (en forma de películas continuas) a tridimensional (en forma de nanopartículas) a medida que se aumenta la temperatura del sustrato durante la deposición. Esta transición ha sido observada anteriormente en otros trabajos, como por ejemplo en Fe crecido mediante *sputtering* sobre MgO [3, 4]. En la Fig. 3.5 se muestra de forma esquemática el proceso de nucleación debido a la influencia de la temperatura del sustrato.

Además, se ha observado cómo en estos sistemas el tamaño de las nanopartículas y su concentración están directamente relacionados con la cantidad de material depositado. Por ejemplo, Navarro et al. [5] observan que aumenta el tamaño de las nanopartículas de Fe depositadas sobre $Al_2O_3(0001)$ a altas temperaturas.

Con el fin de estudiar cómo influye el tiempo de deposición en el modo de crecimiento y en el tamaño de las nanopartículas sobre sustratos de cuarzo y silicio como los utilizados en este trabajo, se realizó la deposición de Al, Co, manteniendo la temperatura constante a 800 °C. Para la preparación de los sistemas de nanopartículas se utilizó el sistema de crecimiento descrito en la sección 2.2.1.1, utilizando sustratos de Si (100) y de cuarzo pulido de ambas caras (que ofrecen una superficie suficientemente plana para el crecimiento) del Co. En esa ocasión, durante la deposición se aplicó una potencia de 30 W.

Tabla 3.3: Condiciones y tasa de depósito para distintos materiales en el sistema *sputtering* V3. En esta tabla se muestran las condiciones de presión y potencia utilizadas para el depósito de algunos materiales usando el sistema *sputtering*. En la última columna se muestran las velocidades de depósito de estos materiales.

Material	Presión de Trabajo (Torr)	Potencia (Watts)	Razón de Depósito (nm/min)
Co	2×10^{-2}	30	1.2
Fe			
Al	2×10^{-2}	30	1
Pt	2×10^{-2}	30	10
Ag	2×10^{-2}	13	4
Si _p			

3.3. Tricapas Ag/Co/Ag con recubrimiento protector de Pt.

La resonancia de plasmón superficial es una excitación colectiva de electrones de conducción en la interface metal-dieléctrico y se caracteriza por una onda electromagnética fuertemente localizada en su superficie. Esto puede ser explotado en sistemas plasmónicos hechos de metales nobles, los cuales pueden presentar propiedades interesantes como absorción, transmisión y guía de luz.

Se puede incorporar el caracter plasmónico dentro de sistemas magneto-ópticamente activos, fabricando estructuras magnetoplasmónicas hechas de materiales ferromagnéticos combinadas con metales nobles. El metal noble propicia la resonancia de plasmón y el material ferromagnético es el responsable de la actividad magneto-óptica. De esta forma, la respuesta magneto-óptica en tales sistemas puede ser magnificada cuando la resonancia de plasmón es excitada como ha sido mostrado en el sistema tricapa de estructura continua Au/Co/Au [6–8] caracterizado por propagación o resonancia de plasmón polaritón superficial (SPP) y nanopartículas, caracterizadas por resonancia de plasmón superficial. En ambos casos, la resonancia de plasmón confirmada por la presencia de Au afecta fuertemente las propiedades

ópticas del sistema y aumenta el campo electromagnético en la región espacial en donde la actividad magneto-óptica del material (Co) esta localizada, produciendo un aumento del efecto magneto-óptico que puede ser explotado prácticamente para el desarrollo de sensores de resonancia magnetoplasmonica de alta sensibilidad. Así como el Au, la Ag es otro metal noble con una resonancia de plasmón intensa y estrecha en el rango visible debido a sus propiedades ópticas.

El objetivo de este trabajo fué crecer mediante magnetron *sputtering* nanoestructuras magnéticas organizadas espontánea o artificialmente y constituidas por nanopartículas ferromagnéticas; en este caso Co, embebidas en una matriz de un metal noble (por ejemplo Au o Ag) o recubiertas con una capa del mismo metal noble. Estos materiales presentan propiedades ópticas y magneto-ópticas relacionadas con la resonancia de plasmón superficial del metal noble y la actividad magneto-óptica de las películas ferromagnéticas (propiedades magnetoplasmonicas) que los hacen adecuados para ser utilizados en la fabricación de biosensores, que funcionen usando la resonancia superficial de plasmón.

Los modos de plasmón-polaritón superficiales (SPP) son excitaciones electromagnéticas localizadas en la interfase entre dos medios, uno con constante dieléctrica positiva y el otro con constante negativa. Estos modos pueden aparecer en la interfase entre un semiconductor y un dieléctrico o entre un metal y un dieléctrico. En el primer caso, debido al bajo valor de frecuencia del plasma del semiconductor, las frecuencias del SPP están restringidas al rango del infrarrojo lejano, mientras que en el segundo caso los modos de SPP pueden tener variación en las frecuencias desde el infrarrojo lejano hasta el visible. Las propagaciones características de las SPP y su distribución de campo electromagnético dependen de las propiedades ópticas y de la morfología entre interfaces del sistema. Esta dependencia ha sido explotada en diferentes contextos ópticos tales como: guías de onda, interruptores ópticos, sensores biomédicos, entre otros. El efecto del campo magnético en las propiedades de los modos SPP depende de la orientación relativa del campo magnético aplicado con respecto al vector de onda del SPP. Se ha demostrado que una forma de reducir el campo magnético externo requerido es incorporar metales ferromagnéticos. Debido a que la actividad magneto-óptica de muchos materiales ferromagnéticos

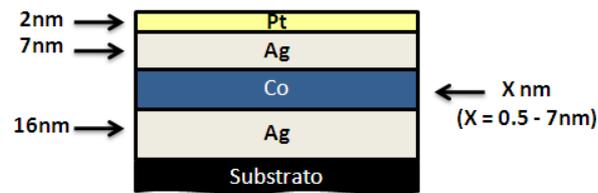


Fig. 3.6: Esquema de los espesores del sistema tricapa Ag/Co/Ag con recubrimiento protector de Pt. En esta figura se muestra de forma esquemática la estructura del sistema tricapa Ag/Co/Ag. El objetivo es variar únicamente el espesor de la película de cobalto para estudiar las propiedades magneto-ópticas de la tricapa como función de esta variación.

se presenta a bajos campos magnéticos, es posible observar de forma más sencilla efectos del magnetoplasmón superficial en metales ferromagnéticos. Se ha reportado que para solucionar este problema se ha utilizado una configuración multicapa la cual combina capas de metal noble y un material ferromagnético.

3.3.1. Fabricación

El sistema inicial que se propuso fue Ag/Co/Ag. (Fig. 3.6). Previo a la fabricación se realizó una simulación para determinar los posibles espesores óptimos de las multicapas en los cuales podríamos encontrar propiedades magneto-ópticas interesantes [ver Fig. 3.8]

El resultado de este estudio nos dió la pauta para proponer la estructura del sistema multicapa, el cual consiste de una película de Ag de 16 nm, seguida de una película de Co, cuyo espesor se cambió de manera gradual de acuerdo a los datos de la tabla 3.4. Enseguida una película de 6 nm de Ag y finalmente un recubrimiento de 2 nm de Pt para proteger el sistema de efectos de oxidación.

Tabla 3.4: Datos para los espesores de cobalto. El espesor de la película de Co se fue incrementando de manera gradual de acuerdo a los datos mostrados en esta tabla. Se fabricaron 13 muestras distintas, para realizar de manera sistemática sus propiedades magnetoplasmónicas.

Cobalto X(nm)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	6	7
Tiempo (sec)	0	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	300	350

Se depositaron estructuras de 2 nm de Pt / 7 nm de Ag / X nm de Co / 16 nm de Ag mediante magnetrón *sputtering* a temperatura ambiente, una serie sobre substratos de vidrio (BK7) y la otra sobre substratos de cuarzo policristalino. Las muestras crecidas sobre vidrio fueron usadas para medirles el efecto Keer transversal con excitación de plasmón, mientras que las muestras crecidas sobre cuarzo fueron usadas para el resto de los experimentos.

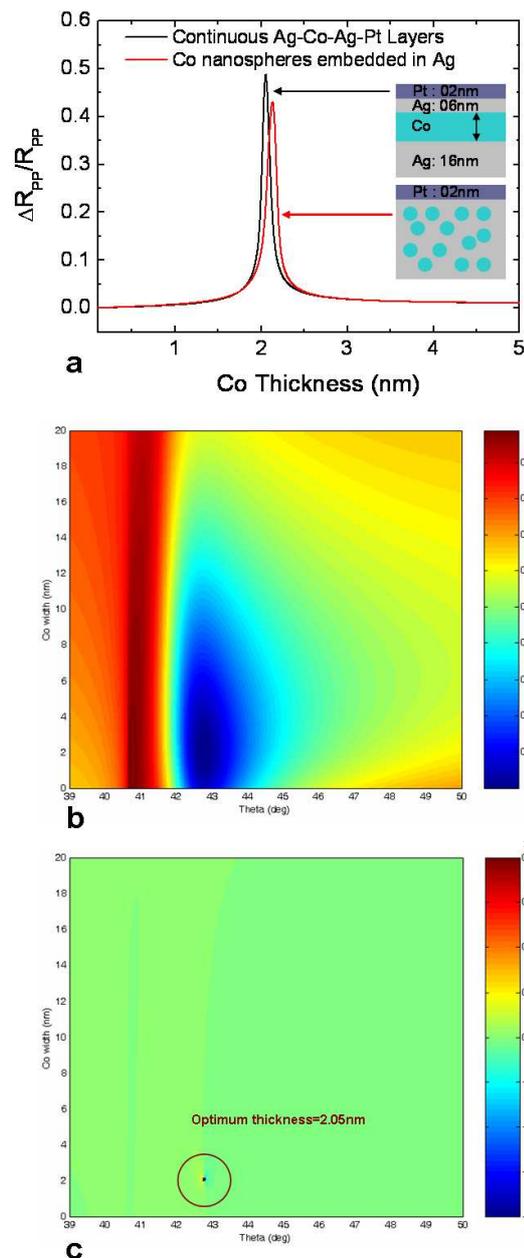


Fig. 3.7: Simulación de propiedades ópticas del sistema multicapa Ag/Co/Ag. a) R_{pp}/R_{pp} vs espesor de Co, b) Reflectividad. Esta gráfica muestra el posible comportamiento de la reflectividad del sistema (el color azul nos indica mayor reflectividad y el rojo menor reflectividad). c) $\Delta R/R$. Esta gráfica nos indica la variación de la reflectividad respecto a la reflectividad total.

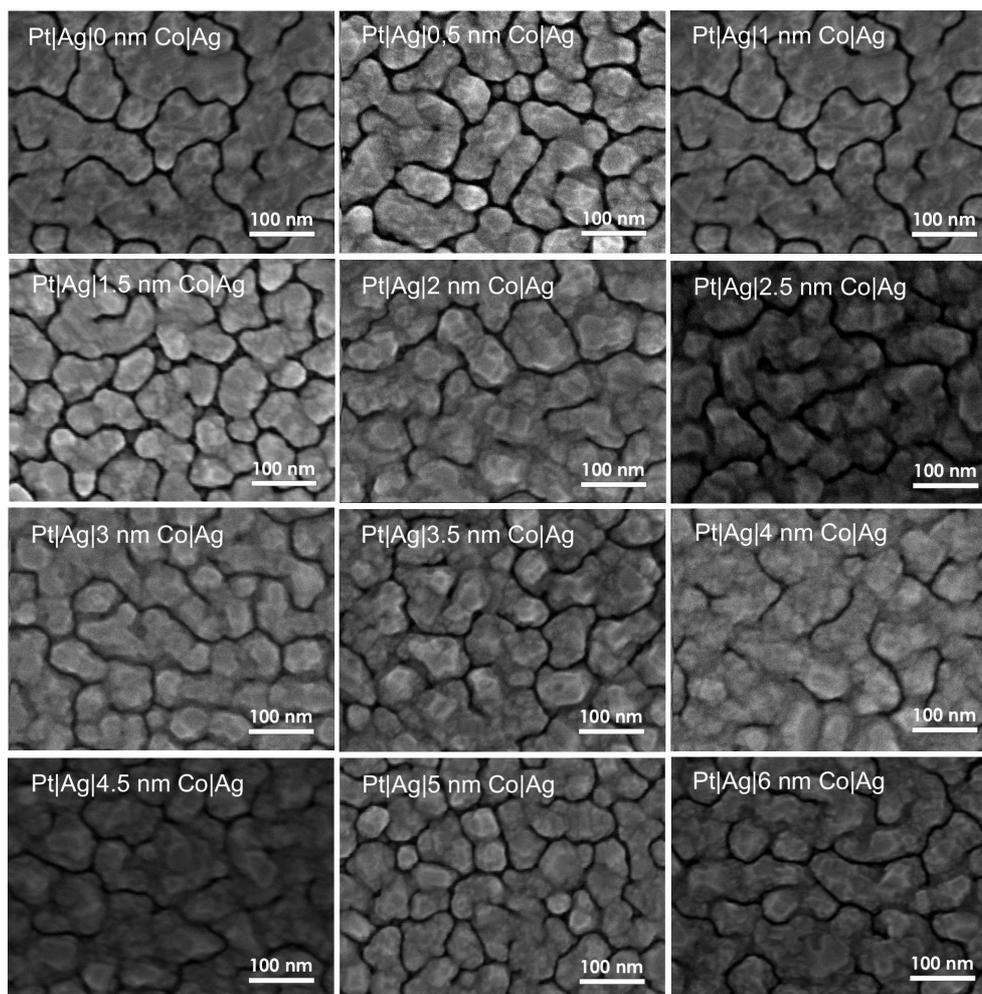


Fig. 3.8: Caracterización morfológica del sistema Ag/Co/Ag. Se presentan imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido a las muestras crecidas de forma sistemática para el sistema Ag/Co/Ag. Podemos observar que la morfología de la superficie no presenta cambios significativos al incrementar el espesor de Co.

3.3.2. Caracterización morfológica de la estructura tricapa Ag/Co/Ag.

La morfología de las estructuras fabricadas fueron investigadas por microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. Se realizó una caracterización morfológica de la serie de muestras crecidas, mediante microscopía electrónica de barrido, con dos objetivos, el primero observar la morfología superficial de las tricapas depositadas y la segunda analizar su perfil para corroborar el espesor de las mismas.

En la Fig. 3.8 se muestra una semblanza de imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido de las muestras crecidas para el sistema tricapa Ag/Co/Ag.

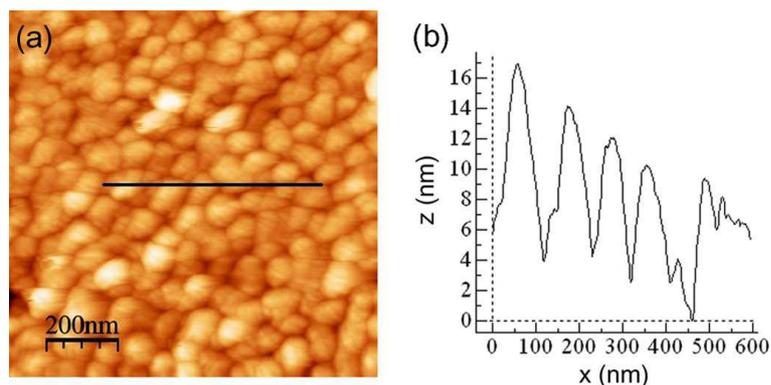


Fig. 3.9: Imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica de una muestra representativa del sistema Ag/Co/Ag. (a) Imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica del la muestra con espesor de 3.5 nm de Co. (b) Perfilometría tomada a lo largo de la marca indicada en (a). En ambas imágenes se puede apreciar la gran rugosidad de la superficie.

En ellas se puede observar la formación de islas, y que esta forma prevalece aún cuando el espesor de la película de Co varía en cada una de las muestras. Al parecer el depósito de Ag es el que determina la morfología final de la tricapa, ya que la morfología de todos los depósitos de Ag son muy similares, esto se puede observar en al Fig. 3.8

En la Fig. 3.9 se muestra una imagen obtenida por AFM representativa de toda la serie, y un perfil topográfico de la muestra con 3.5 nm de Co. Como se puede observar la superficie presenta una rugosidad característica lo que nos indica un crecimiento o depósito de los materiales en forma bidimensional.

En la Fig. 3.9 se puede apreciar que la superficie es cubierta por estructuras cónicas de 50 nm de diámetro y 10 nm de profundidad. Esto provoca que; como se mencionó anteriormente, el espesor total de las estructuras fabricadas oscile en un rango entre 25 y 32 nm. Podemos concluir que esta morfología se debe a la primer capa de Ag, la cual propaga su rugosidad característica a las siguientes capas de Co, Ag y Pt depositadas.

3.3.3. Caracterización magnética.

Para todas las muestras se obtuvieron lazos de histeréisis mediante la medición del efecto Kerr rotacional, en configuración transversal y polar, esto, para determinar su anisotropía magnética. El bajo campo de saturación y la alta magnetización de

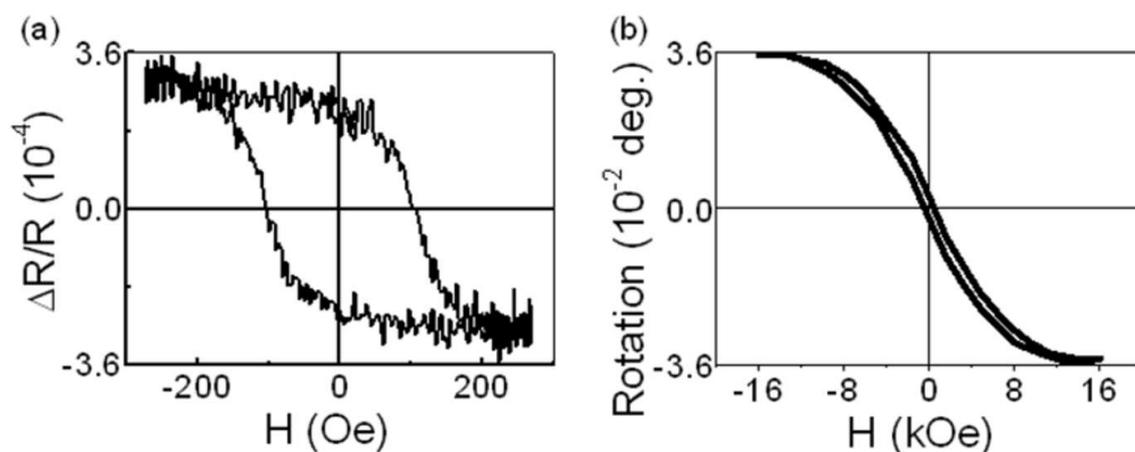


Fig. 3.10: Caracterización magnética del sistema Ag/Co/Ag. Lazos Kerr de una muestra representativa (4.5 nm de Co) medida en (a) Configuración transversal; (b) Configuración polar.

remanencia observada para los lazos obtenidos en configuración transversal, comparado con los obtenidos en configuración polar, evidencian anisotropía magnética en un plano para todas las muestras (se pueden observar los lazos de histéresis de una muestra representativa en la Fig. 3.10).

Hemos verificado que los lazos son similares en todas las direcciones del plano como se esperaba debido a las montañas isotrópicas observadas por AFM. Tomando en cuenta tal morfología y la estructura policristalina de las muestras, podemos concluir que las propiedades de anisotropía están definidas por la forma de la topografía de los depósitos.

3.3.4. Caracterización magneto-óptica

La respuesta magneto-óptica fué estudiada usando el efecto Kerr en configuración polar, aplicando un campo magnético de 1.6 T perpendicular a la muestra y midiendo la luz reflejada por la muestra magnetizada, en particular midiendo la rotación del plano de polarización y el cambio en el estado de elipticidad con respecto a la luz polarizada incidente.

La figura 3.11 muestra los espectros de rotación y elipticidad para todas las muestras. El espectro de elipticidad (Fig. 3.11 (a), arriba) muestra un pico negativo característico alrededor de 3.75 eV, esto puede ser atribuido a la resonancia del

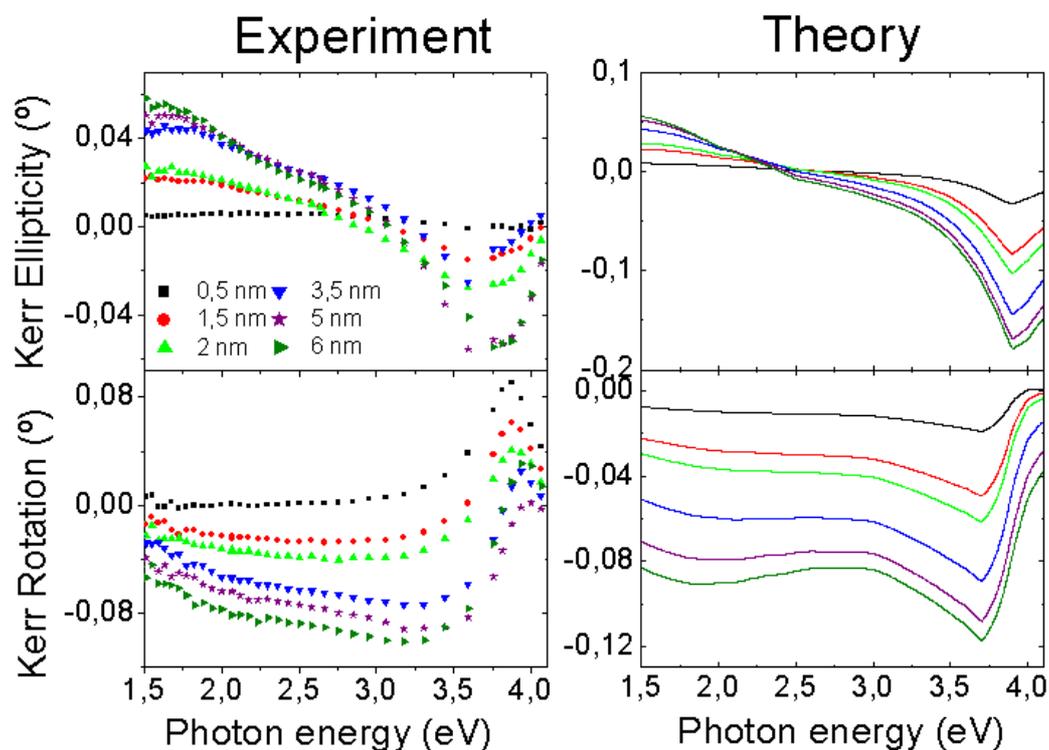


Fig. 3.11: Resultados experimentales y teóricos de los espectros elípticos y de rotación de las muestras del sistema Ag/Co/Ag. Espectros de elipticidad y de rotación experimentales (a) y teóricos (b) (arriba y abajo respectivamente) de las muestras. Se puede observar el desplazamiento y comportamiento de los picos cuando la cantidad de Co incrementa. La simulación teórica se realizó mediante un software basado en el formalismo de matriz de dispersión. Imagen tomada de [9].

plasmón de Ag en bulto. El espectro rotacional Kerr (Fig. 3.11 (a) abajo) también cambia de forma gradual al incrementarse la cantidad de Co, con un mínimo de 3.4 eV, lo que se observa claramente para la muestra con 6 nm de Co así como un máximo bien definido alrededor de 3.9 eV.

La variación gradual de los espectros magneto-ópticos de elipticidad y rotación con respecto al espesor de Co se realizó de forma cualitativa, usando simulaciones hechas mediante el método de transferencia de matriz, sin embargo, se observaron algunas diferencias: en el caso del espectro de elipticidad teórico, el cruce de cero ocurre a energías fotónicas más bajas; 2) la posición del mínimo ocurre alrededor de 3.75 eV y depende principalmente de la cantidad de Co, 3) en el caso experimental el cruce de cero ocurre a altas energías y la posición del mínimo cambia con el espesor del Co a altas energías.

Por otro lado, el espectro Kerr rotacional muestra un cambio mínimo a 3.75 eV junto con un máximo alrededor de 4 eV, mientras el mínimo es difícilmente observado además el máximo ocurre a bajas energías. Adicionalmente, los valores calculados de elipticidad y rotación son sistemáticamente más grandes que los que corresponden experimentalmente. Todas estas discrepancias se deben a la morfología rugosa de las estructuras, lo que no está considerado en el modelo teórico (en el cual se consideran superficies planas) y por lo tanto se manifiesta en una discrepancia, debido a que para la simulación fue considerada una interfase plana. Además, hay posiblemente oxidación del Co en la estructura, inducida por la deficiente protección del Pt.

3.4. Análisis magnetoplasmónico

Las mediciones del efecto Kerr transversal (cuando el campo magnético está en el plano de la película y es perpendicular al plano de luz incidente) se realizaron usando un láser polarizado de 633 nm con y sin excitación del plasmón polaritón superficial usando el mismo montaje experimental. Para excitar el SPP hemos usado la configuración de Kretschmann (ver Fig. 3.12(a) con la luz incidiendo del lado derecho), donde el rayo de luz incide sobre la interface metal-dieléctrico a través de un prisma de vidrio semi-cilíndrico que permite la igualación entre la componente del plano del vector de onda de la luz y la de la SPP. La excitación del SPP se manifiesta a sí misma como una reducción en la reflectividad a un ángulo de incidencia específico respecto al ángulo crítico para la reflexión total interna. Para mejorar las mediciones sin excitación de SPP, el rayo de luz se hace incidir en el lado aire-metal de la muestra y no se perturba por luz proveniente del lado izquierdo.

La figura 3.12(b) muestra la dependencia angular de la reflectividad (R), y la variación de la reflectividad, debido al campo magnético normalizado con ayuda de la reflectividad total ($\Delta R/R$), para la muestra de 2 nm de Co con excitación SPP. La variación angular de la reflectividad muestra primeramente que la reflexión total interna esta alrededor de 41° y entonces la excitación de SPP con el mínimo observado claramente alrededor de 44° . Por otro lado, para el campo magnético

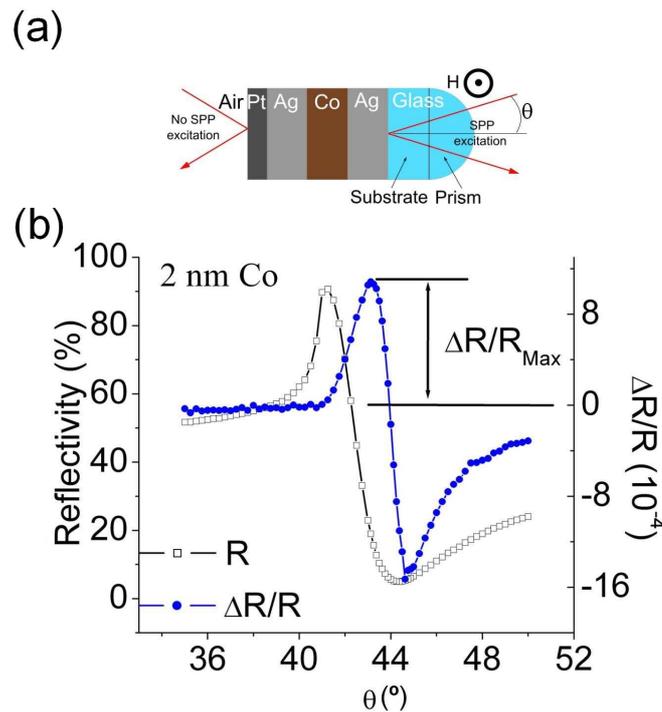


Fig. 3.12: Vista esquemática de la configuración de Kretschmann.(a) Vista esquemática de una tricapa de Ag/Co/Ag, colocada en la configuración de Kretschmann para la medición de su señal magneto-óptica (MO). Si la luz incide por la izquierda, no ocurre excitación del plasmón polaritón superficial; si la luz incide por la derecha el prisma permite la excitación del plasmón polaritón superficial (configuración de Kretschmann). (b) Medición de la reflectividad y de la señal magneto óptica para la muestra de espesor de 2 nm de Co. Se puede apreciar la señal magneto óptica cuando el SPP es excitado (pico de absorción de la reflectividad).

aplicados también presentan un máximo en esta región angular. Como consecuencia, el efecto Kerr tranversal definido como $\Delta R/R$ es caracterizado por una resonancia aguda como comportamiento angular alrededor de 44° , como por ejemplo, cuando el SPP está excitado. Cuando el SPP no está excitado, R y $\Delta R/R$ son básicamente constantes en el mismo rango angular. Definiendo la máxima variación de la reflectividad, $\Delta R/R_{Max}$, como su valor máximo positivo (ver Fig. 3.12b) podemos estudiar la dependencia del espesor de Co, de esta magnitud, y compararla con su contraparte obtenida sin resonancia de excitación del plasmón. En la Fig. 3.13(a) mostramos la señal Kerr transversal obtenida experimentalmente, con y sin excitación de SPP, como función del espesor de Co. Como puede observarse, cuando no está presente una excitación de SPP, la señal muestra el comportamiento esperado, es decir, incrementa monotonamente con la cantidad de Co. De cualquier forma, cuando se excita la resonancia de SPP, se observa un máximo alrededor de 2 nm de espesor de Co y decrece de forma gradual para espesores más delgados de Co.

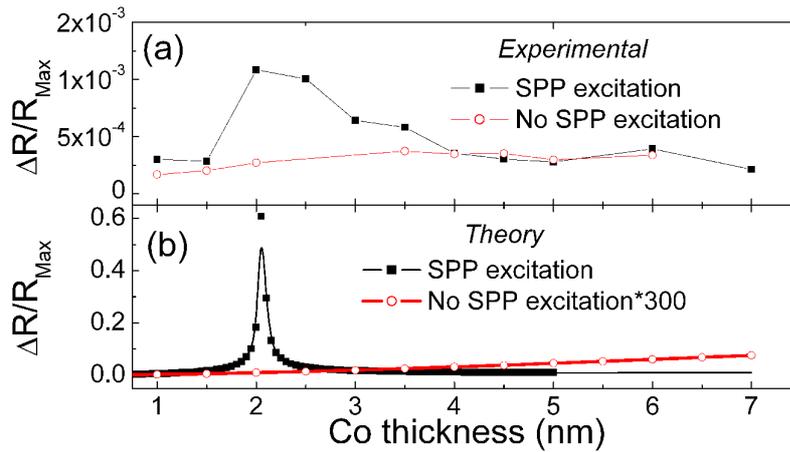


Fig. 3.13: Excitación del plasmón polaritón superficial (SPP). El espesor de Co depende de la señal magneto-óptica transversal con y sin excitación SPP. (a) Curva experimental para luz de 633 nm. (b) Simulación usando el formalismo de transferencia de matriz. Podemos observar una fuerte dependencia del pico de Co alrededor de 2 nm cuando el SPP es excitado, contrario al caso cuando no es excitado, donde la señal MO incrementa de forma gradual con el espesor de Co. Imagen tomada de [9].

Esto es debido a la excitación óptima del SPP en este específico espesor de Co y de la subsecuente maximización del campo electromagnético en la capa activa (Co) magneto-ópticamente.

Para pequeños espesores de Co, el gran valor de la absorción óptica del sistema hace que la excitación de SPP no sea más óptima, es importante mencionar que este comportamiento es similar al obtenido en tricapas Au/Co/Au [10, 11], donde el máximo fué obtenido para espesores aproximados de 6 nm de Co. La diferencia de este espesor de Co para provocar una excitación óptima del SPP y por lo tanto una señal magneto-óptica máxima de señal Kerr, es debido principalmente a la diferencia en las constantes ópticas de Au y Ag.

La señal transversal Kerr, con y sin excitación de SPP para estas estructuras de Ag/Co/Ag, fué calculada mediante simulaciones usando el método de transferencia de matriz usando valores de constantes ópticas de los materiales en bulto. En la figura 3.13 se pueden observar los resultados obtenidos. Como se puede ver, en la ausencia de excitación SPP, $\Delta R/R$ incrementa su valor gradualmente cuando aumenta la cantidad de Co. Para el caso de la muestra de 2 nm de Co se observa un máximo para 2 nm de Co cuando el SPP es excitado, esto es congruente con los resultados experimentales. El efecto de la magnitud y la forma de la curva son más grandes en los cálculos que de forma experimental. Esto se debe probablemente

a la diferencia entre las condiciones ideales y las experimentales, por ejemplo, el modo de crecimiento teórico considerado, dista de ser bidimensional, de esta forma la morfología rugosa. También, la ausencia de cambios interfaciales en las áreas laterales las cuales en el caso experimental son del orden de cientos de nanómetros. Se debe tomar también en cuenta que el recubrimiento de Pt, no garantiza que no se oxide la estructura. Tomando en cuenta todos los aspectos anteriores, es muy probable que las constantes ópticas y magneto-ópticas de las películas difieran de las constantes usadas (de materiales en bulto) para los cálculos teóricos. En este sentido, es necesario que los experimentos se perfeccionen, haciendo un análisis químico de las estructuras fabricadas para determinar el estado actual de oxidación de las distintas películas que constituyen la estructura, por otro lado hacer un estudio sistemático variando las condiciones de depósito con la finalidad de mantener el crecimiento bidimensional y mejorar la superficie planar de las películas, lo cual parece crítico en los cálculos teóricos.

3.5. Tricapas Ag/Co/Ag con recubrimiento protector de Au.

Con la finalidad de mejorar la señal magneto-óptica del sistema Ag/Co/Ag y tomando en cuenta los resultados obtenidos, se realizó nuevamente un análisis teórico, pero en este caso usando un recubrimiento protector de Au. Para este nuevo sistema se creó una serie de muestras por magnetron *sputtering* sobre sustratos de vidrio (BK7) cuya estructura multicapa fue 5 nm de Ag / X nm de Co / 7 nm de Ag cubierta con 5 nm de Au (para proteger la multicapa de la oxidación), y en las que se varió el espesor de Co. Un estudio sistemático de la señal transversal Kerr, medida usando la configuración de Kretschmann, nos permitió realizar una caracterización magneto-óptica mientras se localizaba la excitación óptima de la resonancia del plasmón polaritón superficial.

En la figura 3.14 se muestran los resultados experimentales obtenidos de la señal Kerr transversal al rotar el ángulo de incidencia para diferentes espesores de Co.

Para todos los espesores de Co, se puede observar claramente una resonancia

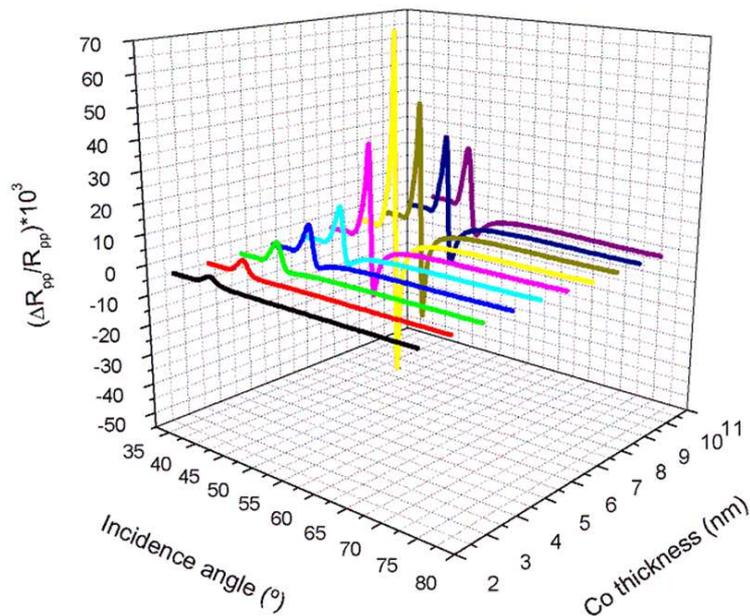


Fig. 3.14: Señal Kerr transversal vs el ángulo de incidencia para diferentes espesores de Co. En la gráfica se muestra de forma tridimensional la respuesta magneto-óptica del sistema tricapa Ag/Co/Ag con recubrimiento de Au en función del espesor de Co. Se observa un máximo en la señal MO para un espesor de 8 nm de Co.

característica en una región de incidencia angular entre 40 y 45 (excitación óptima del plasmón).

La figura 3.15 describe la magnitud de la señal magneto-óptica (experimentos y simulaciones usando el formalismo de transferencia de matriz [12]) de la resonancia de plasmón vs el espesor de Co, junto con su valor a un ángulo de 60 °, donde no ocurre excitación de plasmón (SPP off)

En contraste con el incremento gradual de la señal Kerr con el espesor de Co obtenido en el caso de SPP off, se obtiene un máximo en el caso de SPP on: alrededor de 8 nm para los experimentos y de 6.5 nm para las simulaciones. La diferencia se debe principalmente a la rugosidad superficial de las muestras. El orden de magnitud de la señal, es obtenida como consecuencia de una óptima excitación de plasmón.

3.6. Conclusiones.

En este capítulo explicamos brevemente las ventajas del uso de la técnica de deposición de materiales nanoestructurados mediante magnetron *sputtering*, específicamente presentamos algunas caracterizaciones realizadas a películas delgadas de

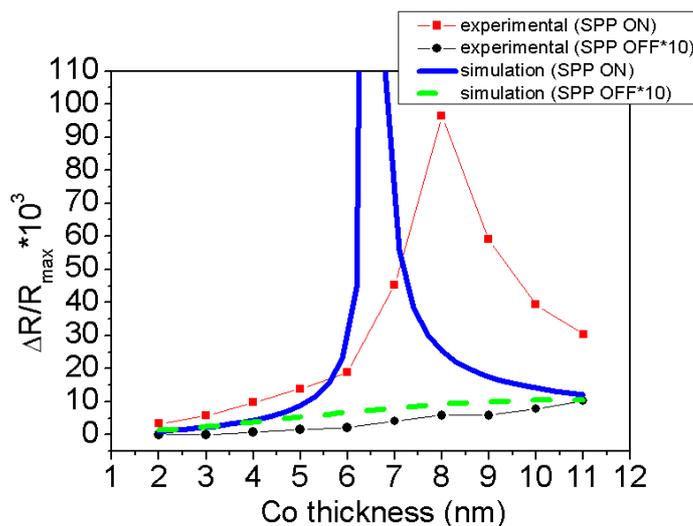


Fig. 3.15: Señal Kerr transversal (experimental y teórica) vs espesor de Co con excitación óptima de SPP y sin excitación de SPP. Se muestra una gráfica de variación de la reflectancia en función de espesor de Co, de forma experimental y teórica con y sin excitación del plasmón superficial. Se puede observar que para espesores pequeños de Co, la resonancia también es pequeña, sin embargo para espesores de entre 7 y 9 nm de Co, se observa que la señal magneto-óptica crece, registrando su máximo valor en 8 nm de Co.

algunos materiales que se usaron en la fabricación de las tricapas de Ag/Co/Ag para aplicaciones magneto-ópticas. Se mostró como la inclusión de material ferromagnético en forma de película nanoestructurada en medio de dos películas de plata incrementa la señal magneto-óptica. Se observó como el efecto de la excitación del plasmón superficial en la actividad magneto-óptica del sistema Ag/Co/Ag.

Los resultados experimentales obtenidos al analizar el efecto de la excitación del plasmón superficial sobre el comportamiento magneto-óptico del sistema Ag/Co/Ag, se asemejan de forma cualitativa a los resultados teóricos. La razón de esto posiblemente se deba a que el recubrimiento de Pt depositado en la superficie de la tricapa; para evitar su oxidación, no cubrió por completo la superficie. Al realizar las mediciones magneto-ópticas se presentó un poco de efecto Faraday en la superficie de la muestra. Sin embargo, si se realizara un recubrimiento de Au, tal vez mejore la respuesta.

De acuerdo a los resultados obtenidos se ha propuesto la fabricación de un nuevo sistema utilizando Au en lugar de Pt, y mejorando la estructura de la tricapa, esto para encontrar una mejor señal magneto-óptica.

Referencias

- [1] L. Esaky and R. Tsu. “Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors”. *IBM J. Res. Devel.*, **14**:61, 1970.
- [2] D. Granados and J. M. García. “Customized nanostructures MBE growth: from quantum dots to quantum rings”. *J. Cryst. Growth*, **251**:213, 2003.
- [3] C. Martínez Boubeta, E. Navarro, A. Cebollada, F. Briones, F. Peiró and A. Cornet. “Epitaxial Fe/MgO heterostructures on GaAs(0 0 1)”. *J. Cryst. Growth*, **226**:223, 2001.
- [4] F. Cebollada, A. Hernando-Mañeru, A. Hernando, C. Martínez-Boubeta, A. Cebollada, and J. M. González. “Anisotropy, hysteresis, and morphology of self-patterned epitaxial Fe/MgO/GaAs films”. *Phys. Rev. B*, **66**:174410, 2002.
- [5] E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, A. Cebollada, and G. Armelles. “Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization”. *Phys. Rev. B*, **69**:224419, 2004.
- [6] C. Hermann et al. “Surface-enhanced magneto-optics in metallic multilayer films”. *Phys. Rev. B*, **64**:235422, 2001.
- [7] V.I. Safarov et al. “Magneto-optical Effects Enhanced by Surface Plasmons in Metallic Multilayer Films”. *Phys. Rev. Lett.*, **73**:3584, 1994.
- [8] J. B. González et al. “Surface-magnetoplasmon nonreciprocity effects in noble-metal/ferromagnetic heterostructures”. *Phys. Rev B*, **76**:153402, 2007.

-
- [9] E. Ferreiro Vil, X. M. Bendaña Sueiro, J. B. González-Díaz, A. García-Martín, J. M. García-Martín, A- Cebollada Navarro, G. Armelles Reig,íguez, and E. Muñoz Sandoval. “Surface Plasmon Resonance Effects in the Magneto-Optical Activity of AgCoAg Trilayers”. *IEEE Trans. Magn.*, **44**:3303, 2008.
- [10] J. B. González-Díaz, A. García-Martín, G. Armelles, J. M. García-Martín, C. Clavero, A. Cebollada, R. A. Lukaszew, J. R. Souza, D. Kumah and R. Clarke. “Surface magnetoplasmon non-reciprocity effects in noble-metal/ferromagnetic heterostructures”. *Phys. Rev. B*, **76**:153402, 2007.
- [11] V.I. Safarov, V. A. Kosobukin, C. Hermann, G. Lampel, J. Peretti and C. Marlière. “Magneto-optical effects enhanced by surface plasmons in metallic multilayer films”. *Phys. Rev. Lett.*, **73**:3584, 2007.
- [12] S. Pereira and G. Armelles A. García-Martín. “Light transport in photonic crystals composed of magneto-optically active materials”. *Phys. Rev. B*, **71**:205116, 2005.

Capítulo 4

Propiedades magnéticas de Fe encapsulado en MWNTsCN_x-SiO_x

4.1. Introducción

Recientemente se ha reportado que los nanotubos de carbono de varias capas MWCNTs (por sus siglas en inglés) o de una capa (SWCNT) pueden ser usados para contener nanopartículas ferromagnéticas o nanoalambres de diferentes tamaños, formas y composición química. Este tema ha generado mucho interés en la investigación de los nanomateriales, en particular en lo referente a propiedades magnéticas. Adicionalmente, a las técnicas que usualmente se utilizan para la producción de nanotubos de carbono rellenos de material ferromagnético tales como: descarga por arco eléctrico químicas [1], ablación láser [2], o la técnica de deposición de por medios químicos, algunos grupos de investigación han logrado producir nanopartículas magnéticas dentro de los CNTs usando técnicas alternativas como: i) CVD-modificado [2], ii) pirólisis asistida por agua [3], iii) aleaciones híbridas de nanopartículas como catalizador en la técnica CVD [4]; iv) Fe(CO)₅ como precursor para fabricar materiales compuestos magnéticos, por ejemplo: nanotubos de carbono rellenos de Fe con fase maghemita [5]; v) una nueva secuencia durante el crecimiento catalítico [6], por MPCVD [7]; vi) por MPECVD [8, 9], usando el protocolo de tres pasos que involucra CVD y substratos de alumina [10], etc.

En los últimos años se han realizado estudios teóricos sobre las propiedades magnéticas de materiales nanoestructurados [11, 12], en particular se ha mostrado el comportamiento de las propiedades magnéticas de los nanoalambres dentro de los nanotubos de carbono [12]. Desde el punto de vista experimental, las propiedades magnéticas de estos sistemas presentan campos coercitivos más grandes que los sistemas en bulto a temperatura ambiente. Por ejemplo, los nanoalambres de Fe dentro de los MWCNTs presentan campos coercitivos altos a temperatura ambiente lo que implica que pueden ser usados para el desarrollo de dispositivos magnéticos [13–15]. Sin embargo, los MWCNTs tienen la desventaja de que el radio del nanowire de metal produce campos coercitivos pequeños debido a las interacciones dipolares cuando están muy cerca unos de otros [16, 17]. Con la finalidad de permitir las interacciones de efecto dipolar y medir el comportamiento de las propiedades magnéticas de las nanopartículas ferromagnéticas, el grupo de nanociencias de este instituto, ha sintetizado pequeños nanoalambres de Fe encapsulados en nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno [11, 18]. Estos nanoalambres tienen entre 50 y 200 nm de longitud y diámetros entre 20 y 100 nm. La magnetización, el campo coercitivo y la anisotropía de estos nanoalambres encapsulados ha mostrado un comportamiento que puede ser interesante desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas [11].

Es importante resaltar que las nanopartículas ferromagnéticas encapsuladas en nanotubos alineados son hasta el momento uno de los nanomateriales más favorables para la producción de dispositivos de grabación de alta densidad y los nanotubos de carbono el mejor material para reforzamiento y producción de materiales compuestos. Los investigadores que trabajan en este campo de la nanotecnología, concuerdan en la importancia que tienen las nanopartículas de Fe al incorporarse a distintas nanoentidades como los nanotubos u otros nanomateriales. Este es un tema muy interesante y que aún se encuentra abierto [19].

Por otro lado, es bien sabido que los nanotubos de carbono presentan excelentes propiedades mecánicas [20–22], eléctricas [23] y térmicas [24]. Por esta razón se ha pensado que las propiedades de los nanotubos de carbono podrían transferirse

a otros materiales; insertando o incorporando los nanotubos dentro de matrices cerámicas, metálicas o poliméricas, con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas y químicas [25–28].

Actualmente se han fabricado algunos sistemas, tales como: CNTs/ Al_2O_3 [29–34], SiO_x usando MWCNTs (en los cuales es difícil crear cargas positivas sobre su superficie) [35–39] u otros compuestos usando óxidos [40–42], con la finalidad de mejorar la dureza y la estabilidad a altas temperaturas en los cerámicos. También se ha mostrado que los nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados en ácido y posteriormente cubiertos con SiO_x , presentan mejores propiedades de emisión [43]. Gavalas y colaboradores reportaron la fabricación un material compuesto usando la técnica sol-gel, ellos incorporaron nanotubos de carbono dentro de un material matriz, con el objetivo de aprovechar las propiedades electroquímicas de los nanotubos [44]. Bajo este contexto, los nanotubos de carbono de pared simple han sido recubiertos usando sílica-dopada con fluorina y sílica [45] y también han sido encapsulados en cápsulas de silicio tubular de espesor controlado [46], con espesores de tamaños nanométricos [35] y un recubrimiento delgado de SiO_2 [47]. En la misma línea de investigación, Ning y colaboradores fabricaron un material compuesto, reforzando la matriz de SiO_2 con nanotubos usando surfactantes, mediante una técnica de proceso, todo esto para fabricar vidrio borosilicato reforzado con MWCNTs [48, 49]. Por otro lado usando el método de fase-vapor [50] también se han recubierto MWCNTs de forma covalente con nanopartículas de sílica.

Desde hace algunos años, se han logrado incorporar MWCNTs o SWCNTs a matrices de SiO_2 [35, 45, 47, 51–53] para fabricar nanocompuestos en bulto. Los principales objetivos para la producción de estos nanocompuestos han sido, en primer lugar proteger a los nanotubos de carbono; evitando así, que sus propiedades físicas (como el módulo de Young) se vean afectadas y por otro lado evitar la oxidación de los mismos.

Entre las rutas más usadas para recubrir la superficie de los nanotubos con SiO_x existen: la combinación de la técnica sol-gel con la aplicación de tratamientos térmicos a altas temperaturas [38, 51], el sonogel [39], la deposición fase líquida [45]

y la deposición de SiO_x usando láser pulsado [53].

También se han fabricado compuestos de CNT/ SiO_2 usando el método de mezclado directo [54]. Éste, en general ha mostrado que los nanotubos de carbono son recubiertos con una película muy delgada de silica, sin embargo, aún con perturbaciones mecánicas débiles, las propiedades de ambos componentes (silica y nanotubos) se ven afectadas, esto se debe principalmente a que no existe una buena interacción entre el silicio y los CNTs [55]. Desde el punto de vista químico, al incorporar MWCNTs a una matriz altamente resistente a la oxidación; como el SiO_2 , éstos adquieren una alta resistencia a la oxidación, esto es importante debido a que la oxidación representa una desventaja para todos los materiales de carbono [38].

Al producir estos materiales compuestos, es crucial modificar la superficie de los CNTs [56]. Para evitar que la superficie de los nanotubos de carbono sufra daño alguno debido a los tratamientos ácidos u otros tipos de tratamientos, Terrones y colaboradores, han producido nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x) [57, 58]. En este tipo de nanotubos los átomos de nitrógeno se encuentran inmersos en toda la superficie del nanotubo de carbono, esto provoca que este tipo de nanotubos sean químicamente activos y por lo tanto es posible anclar partículas metálicas u otra clase de partículas en la superficie del CN_x , las cuales a su vez pueden servir como catalizadoras para el crecimiento de nuevos nanotubos [59]. Esta característica en particular es muy importante, por que da la pauta para producir nuevos materiales compuestos con aplicaciones electrónicas o magnéticas.

Aunque es importante mencionar que los CN_x , sin tratamiento ácido, han sido funcionalizados sucesivamente usando radicales para sintetizar materiales compuestos nanoestructurados de manera uniforme [60]. Esta situación abre la posibilidad de fabricar materiales compuestos usando MWNTs- CN_x en lugar de MWNTs (sin dopar) para mejorar sus propiedades mecánicas, eléctricas y fisico-químicas.

Recientemente Müller et al. [19] investigaron el comportamiento magnético de un material compuesto de nanotubos de carbono alineados, rellenos de Fe e inmersos en óxido de silicio; fabricado mediante el método TCVD (*Thermal Chemical Vapor Deposition*). Encontraron que los cambios de coercitividad están relaciona-

dos con los cambios en la geometría de los nanoalambres. Para este estudio ellos utilizaron MWCNTs rellenos de Fe.

Como se ha mencionado una de las técnicas utilizadas ampliamente para obtener materiales compósitos es la de sol-gel [61, 62] debido a que es económica, sencilla y no requiere de grandes y costosos equipos. Aplicando ésta técnica se han logrado sintetizar nanoestructuras metálicas dentro de matrices cerámicas [63] y poliméricas. En el caso de nanoestructuras de carbono, se han logrado sintetizar in situ a partir de esta técnica [64], aunque también se han incorporado dentro de matrices cerámicas y poliméricas [38, 39, 65, 66].

Tomando en cuenta las ventajas de las propiedades químicas y físicas de la superficie de los CN_x , en este capítulo se presentan los resultados obtenidos al incorporar MWNTs- CN_x parcialmente rellenos de Fe a una matriz cerámica de SiO_x usando la técnica sol-gel y sus respectivas caracterizaciones, morfológica, estructural, térmica y magnética.

Se realizaron diferentes tratamientos térmicos para analizar y aclarar el mecanismo involucrado de las propiedades magnéticas de los nanoalambres dentro de los MWNTs- CN_x . De acuerdo a los resultados obtenidos creemos que las propiedades magnéticas y electrónicas de este material compuesto, atraerán nueva investigación en nanocompuestos de materiales magnéticos. Se observó que las propiedades magnéticas del material compuesto, fueron modificadas drásticamente debido a los cambios en forma de las nanoparículas de Fe tratadas térmicamente.

Un parámetro importante es la estructura del material con que se rellena a los nanotubos, pues éste, determina las propiedades magnéticas del material compuesto.

En particular, el tratamiento térmico aplicado a los nanotubos de carbono (los cuales fueron crecidos usando técnicas de CVD) les genera propiedades magnéticas interesantes. Sin embargo, vale la pena mencionar que ha sido reportado que los tratamientos térmicos causan que los nanotubos de carbono se rompan, aún cuando estos tratamientos se lleven a cabo bajo una atmósfera controlada de Ar.

4.2. Incorporación de MWNTs-CN_x a una matriz de SiO_x

En esta sección se describe el procedimiento seguido para la introducción de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a una matriz de SiO_x. Primeramente se describe el desarrollo experimental de la producción de nanotubos MWNTs-CN_x. Se utilizaron los parámetros que generalmente se usan para la producción de las nanoestructuras de carbono.

4.2.1. Metodología experimental

Los MWNTs-CN_x utilizados en esta tesis fueron sintetizados por pirólisis de una solución de ferroceno/ben na (2.5 % de ferroceno por peso en bencilamina) a 850 °C en una atmósfera de Ar [18]

Como ya se mencionó anteriormente, los nanotubos utilizados tienen la característica de que contienen sitios activos en su superficie; debido a su dopaje con nitrógeno, lo que los hace muy reactivos. Por esta razón no es necesario someterlos a ningún tratamiento para funcionalizarlos. Hay evidencia en resultados reportados por nuestro grupo de investigación que los MWNTs-CN_x pueden ser utilizados para la fabricación e nanocompuestos, sin someterlos previamente a un proceso de funcionalización agresivo con ácidos, para tener mejores resultados de adhesión. Esta característica es importante pues se observó que facilitaba la dispersión e incorporación de los nanotubos dentro de la matriz cerámica.

La técnica utilizada para la síntesis del material cerámico (SiO_x) fue la del sol gel (los fundamentos de esta técnica se mencionaron anteriormente). Los soles fueron preparados a partir de la gelación de una suspensión acuosa, la cual se preparó mediante la mezcla del alkóxido precursor tetraetil ortosilicato [Si(OC₂H₅)₄], etanol (C₂H₅OH) y agua destilada. Para determinar la relación molar que se iba a utilizar, se analizó el diagrama de Klein [62] de la Fig. 4.2(a). En ella se muestra el diagrama ternario del sistema TEOS–Et–OH–H₂O, en el que se pueden observar las relaciones molares a las cuales se puede obtener una solución para una aplicación definida tal como para la producción de películas delgadas, fibras ó monolitos.

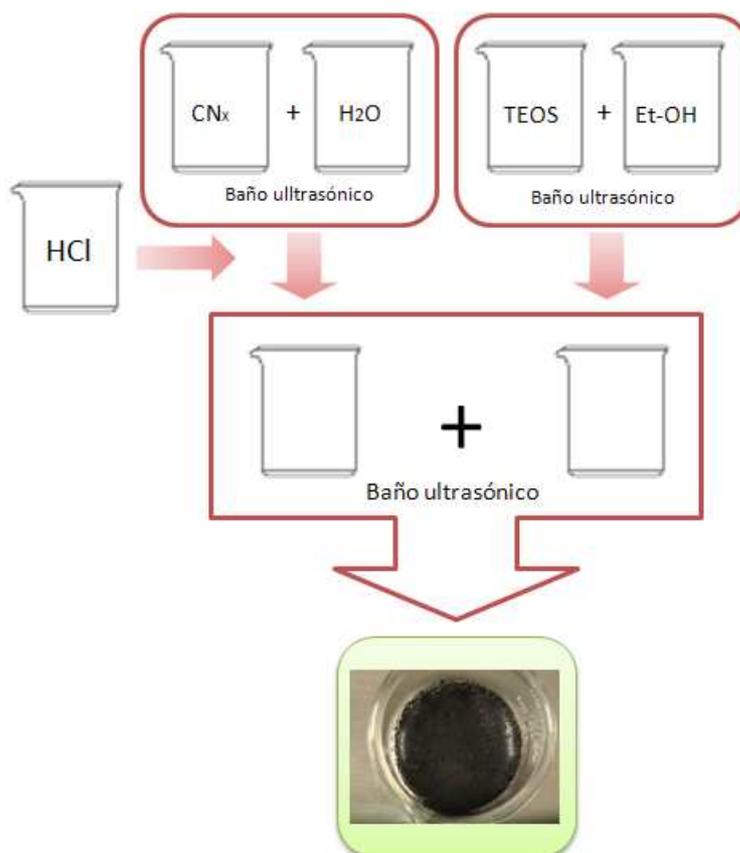


Fig. 4.1: Ruta experimental utilizada para la fabricación de los compuestos. En la Fig. se muestra de forma esquemática la ruta experimental seguida para la síntesis de los compuestos usando el método sol-gel. Inicialmente se mezclan los nanotubos de carbono con H_2O y HCl usando un sonicador ultrasónico durante 15 min, al mismo tiempo se mezclan el TEOS y el etanol. Una vez mezclados de forma independiente, se mezclan ambos y se sonica durante 15 min. Finalmente se permite reposar la mezcla. El material obtenido presenta una apariencia lodososa y dependiendo de la relación molar usada se puede controlar la rapidez de gelación.

Se propuso una nueva ruta durante el proceso de formación del material, con la finalidad de mejorar la dispersión de las nanoestructuras, por lo que el compuesto formado por MWNTs-CN_x/SiO₂ fué producido de la siguiente manera.

En la figura 4.2(b) se observa el diagrama ternario sobre el cual se basó este trabajo, para la obtención de una solución cuyas características eran deseables para su aplicación en el desarrollo de películas delgadas. De acuerdo al diagrama la relación molar ideal [67] para la obtención de películas delgadas es $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{Et-OH}$ 4:11.6:1.

Sin embargo se probó con otras relaciones molares para observar el tiempo de gelación y sobre todo el comportamiento de los nanotubos. Finalmente se decidió trabajar con la relación molar ideal descrita en [67] para obtener películas delgadas.

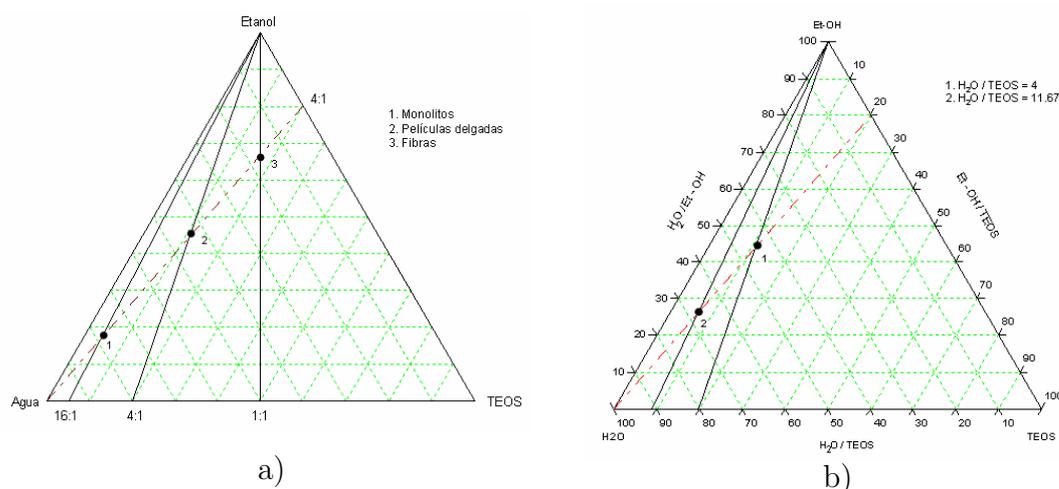


Fig. 4.2: Diagramas ternarios del sistema TEOS–Et–OH–H₂O. (a) En este se muestran tres líneas a partir del vértice del etanol al binario de H₂O:TEOS. A lo largo de estas líneas las razones molares de H₂O:TEOS son 1:1, 4:1 y 16:1. Una línea punteada se traza a partir del vértice del agua hasta el binario de Et–OH–TEOS, a lo largo de ésta la razón molar Et–OH:TEOS es 4:1. Experimentalmente se ha encontrado que los puntos de intersección de las líneas constantes de H₂O:TEOS con las de Et–OH–TEOS corresponden a las composiciones con las cuales se puede obtener, películas delgadas, fibras y monolitos. (b) diagrama ternario estudiado en el presente trabajo de investigación, donde se tomó la razón molar de Et–OH constante e igual a 4 y se definieron dos puntos de trabajo con diferentes razones molares de H₂O/TEOS: el punto 1 con relación molar de 4:1 y el punto 4 con relación molar de 11.67:1

En la tabla 4.1 podemos observar los datos empleados para la síntesis de la de la solución.

El compuesto de MWNTs-CN_x-SiO_x fué producido de la siguiente forma: Se pesaron los MWCNTs-CN_x y se agregaron a la solución compuesta con 6.26 ml de H₂O, 6.78 ml de TEOS (la relación molar fue $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}} = 11.64$) y 6.96 ml de etanol, La mezcla fué sonicada usando un baño ultrasónico durante 15 minutos, a fin de alcanzar una buena dispersión de los CN_xMWCNT's en la solución. La mezcla final, presenta una apariencia lodosa de color negro. Una vez obtenida la



Fig. 4.3: Materiales compuestos obtenidos por sol-gel. (a) Muestra de SiO_x de alta pureza sin incorporar MWNTsCN_x. (b) Muestra de SiO_x con 50mg de MWNTsCN_x. (c) Muestra de SiO₂ con 50mg de CN_x sinterizado.

Tabla 4.1: Composición utilizada para la síntesis de material cerámico. En la tabla se muestran los datos de las cantidades de TEOS, Et-OH, H₂O y MWNTs-CN_x usadas de acuerdo a la relación molar obtenida en 4.2, para preparar muestras de 20 ml de solución. Como se observa el único elemento que cambia es la cantidad de MWNTs-CN_x que se incorporan a la solución.

Muestra	TEOS (ml)	Et-OH (ml)	H ₂ O (ml)	MWNTs-CN _x (mg)	MWNTs/SiO ₂ (Wt %)
M1	6.78	6.96	6.26	0	0
M2	6.78	6.96	6.26	5	
M3	6.78	6.96	6.26	10	0.63
M4	6.96	6.78	6.26	50	1.25

mezcla se deja reposar, y la solución comienza a gelar. Una vez que se solidifica el material, es sometido a un tratamiento térmico (sinterizado) durante 24 horas a 60 °C. El material que se obtiene es un sólido y de color negro, (ver Fig. 4.3). De todas las muestras preparadas usando la relación molar descrita anteriormente, sólo se tomaron tres representativas, a las cuales se les incorporaron 5, 10 y 50 mg de nanotubos. Es decir, la cantidad de SiO_x obtenida, siempre fué constante, solo se varió la cantidad de CN_x que se incorporaron.

4.2.2. Estructura y morfología

Una vez obtenido el material compuesto, se procedió a aplicarle tratamientos térmicos (*annealing*) a distintas temperaturas. Al mismo tiempo y de manera paralela también fueron tratados térmicamente los MWNTs-CN_x (el mismo tipo de nanotubos incorporados a la matriz de SiO_x) incorporados bajo una atmósfera controlada de Ar durante 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 2 h, 4h, 8h y 16 h. Esto se realizó con la finalidad de hacer un estudio sistemático sobre la transformación los MWNTs-CN_x inmersos dentro de la matriz cerámica. En muchos de los casos fué complicado analizar las muestras de material compuesto mediante microscopía electrónica por el carácter no conductivo del SiO_x (efectos de carga).

Todas las muestras fueron caracterizadas morfológicamente por microscopía electrónica de barrido y de transmisión por barrido, usando un SEM marca Philips FEG-XL30. La Fig. 4.4 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión por

barrido (STEM) en campo obscuro y campo claro de los MWNTs-CN_x sin tratamiento térmico 4.4 (a-c) y con tratamiento térmico 4.4 (d-r). Se observa claramente la forma cónica de las nanopartículas de Fe en los MWNTs-CN_x utilizados (aún sin tratamiento térmico). Estas nanopartículas (o nanoalambres cortos) generalmente presentan una alta cristalinidad y una orientación en la dirección (100) en el plano paralelo al eje de los nanotubos. Sus diámetros oscilan entre los 20 nm y los 100 nm, y sus longitudes entre los 50 nm y los 200 nm, además en la mayoría de los casos están localizados en las puntas de los nanotubos. Es posible observar pequeñas nanopartículas de Fe de forma casi esférica adheridas a las superficie o dentro de los nanotubos [ver Fig. 4.4(c)]. Estas partículas, debido a su tamaño, generalmente presentan un comportamiento superparamagnético, que generalmente no contribuye ni al campo coercitivo ni a la magnetización de remanencia, pero si afecta el valor de la magnetización de saturación.

En cambio, las nanopartículas más grandes de Fe; con forma cónica que se muestran en la misma figura y en las figuras 4.4(a) y 4.4(b), si contribuyen al comportamiento magnético. La Fig. 4.4(d) muestra un daño parcial producido en el nanotubo de carbono debido a que fué tratada térmicamente durante 1h a 1000 °C.

Al parecer este daño se presenta como consecuencia de la interacción interna y muy posiblemente externa que tiene la partícula con las paredes del nanotubo de carbono. Esta situación produce una gran tensión en las paredes de los nanotubos y debido a la que se puede dar una reacción química con la partícula de hierro y el carbono de los nanotubos, las paredes van cediendo poco a poco hasta que se rompen y permiten que las nanopartículas de Fe salgan del nanotubo.

Las imágenes mostradas en 4.4(e)-(f) (de STEM en campo claro y campo obscuro, respectivamente) muestran como las nanopartículas de Fe encapsuladas en el nanotubo de carbono rompen las paredes del tubo y salen al exterior. Se puede observar que la forma de la nanopartícula es diferente a la que típicamente se ha observado dentro de este tipo de nanotubos. Después de someter a los MWNTs-CN_x

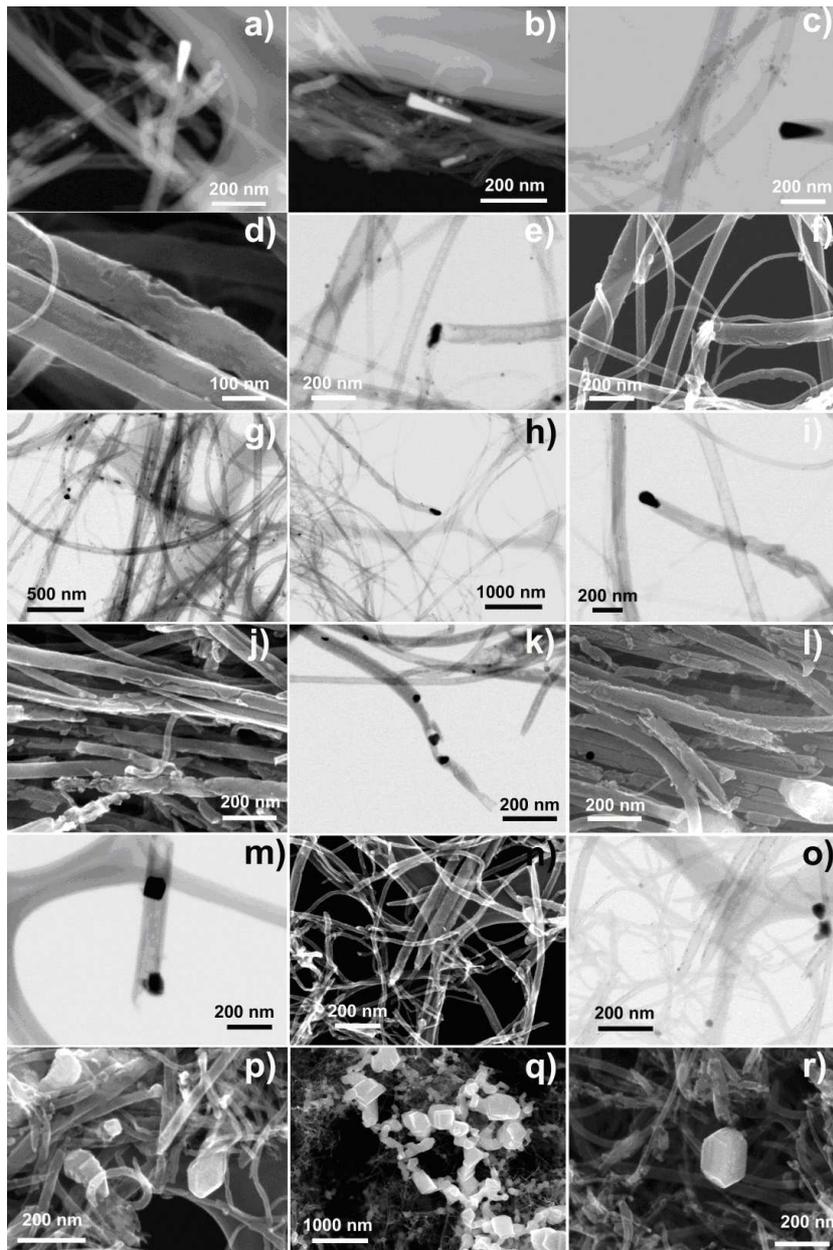


Fig. 4.4: Imágenes obtenidas por STEM de MWNTs-CN_x tratados térmicamente a 1000 °C durante distintos tiempos. (a-c) son MWNTs-CN_x sin tratamiento térmico; (d-f) con tratamiento térmico de 1 h; (g-i) con 2 h de tratamiento térmico; (j-l) 4 h de tratamiento térmico; (m-o) 8 h de tratamiento térmico, y (p-r) 16 h de tratamiento térmico. Como el tiempo expuesto a tratamiento térmico es grande, la morfología de la nanopartícula catalizadora se transforma sistemáticamente y rompe las paredes de los MWNTs-CN_x. Los MWNTs-CN_x sin tratamiento tienen una forma cónica como se muestra en las figuras (a-c); con una hora de TT las partículas catalíticas se comienzan a modificar y esto hace posible encontrar formas irregulares con algunas nanopartículas (ver inicisos (d-f)); Observamos en las figuras (g-i) que las nanopartículas comenzaron a modificar su forma. En las figuras (j-l) se muestran algunos nanotubos de carbono dañados; muchas de las nanopartículas son relativamente más pequeñas que en el caso de 2 horas y tienen una forma regular, sin embargo es posible observar nanopartículas grandes aparentemente oxidadas (200 nm de longitud); las figuras (m-o) muestran algunos nanotubos de carbono con reducción de diámetro en algunas partes, algunas de estas nanopartículas presentan morfología cúbica (m). Se observan cambios drásticos después de 16 h de tratamiento térmico, muchas de las nanopartículas se encuentran fuera de los MWNTs-CN_x y sus formas presentan un grado de cristalinidad, posiblemente debido a estas son Fe₂O₃ cristalino.

a un tratamiento térmico por 2 horas, es posible observar cambios significativos en la morfología de la nanopartícula, como por ejemplo en la Fig. 4.4(g), en donde se observan nanopartículas con forma circular con diámetro similar al de los nanotubos de carbono. Mientras que en las figuras 4.4(h)-(i) pueden observarse formas ovaloides.

En general es evidente que el tratamiento térmico aplicado a los MWNTs-CN_x modifica la morfología de las nanopartículas de Fe encapsuladas.

Las figuras 4.4(g)-(i) muestran a los MWNTs-CN_x tratados térmicamente a 1000 °C por 2 h, mientras que en las figuras 4.4(j)-(l), han sido tratados térmicamente a la misma temperatura pero por 4 h. A esta temperatura los nanotubos de carbono presentan aberturas laterales y algunas nanopartículas comienzan a exponerse al ambiente. Después de 8 h de tratamiento térmico, se observa que las nanopartículas toman una forma más regular, inclusive se han observado nanopartículas de forma cúbica (ver Fig. 4.4(m)). En estas condiciones, es visible que los nanotubos de carbono han sufrido severas transformaciones (ver Fig. 4.4 (n)-(o)).

Los cambios observados en los MWNTs-CN_x con 16 h de tratamiento térmico son muy drásticos pues muchas de las nanopartículas se encuentran fuera de los nanotubos y además, de acuerdo a los resultados de los rayos X, con fase cristalina Fe₂O₃. Estos resultados se han estudiado con mas detalle y se puede encontrar una explicación más detallada en el trabajo de Meneses-Rodríguez, et al. [68]

La situación presentada en la figura 4.4, donde los nanotubos sufren daños considerables al estar expuestos a calentamientos distintos, es una situación que hay que considerar en las posibles aplicaciones ya que esto puede ser una desventaja en algunas de ellas. En este sentido, la idea de usar nanotubos de carbono para confinarlos en diversos materiales con la finalidad de mejorar las propiedades de los materiales que sirven de anfitriones o también con el propósito de protegerlos de agentes químico-físicos externos debe ser profundizada en este sentido, ya que esta idea se ha utilizado repetidamente en investigaciones de nanociencias y nanotecnología. En particular, el encapsulado de metales de transición ferromagnéticos en nanotubos de carbono es un tema que ha sido estudiado ampliamente debido al comportamiento magnético de estos materiales. Sin embargo, los nanotubos de carbono y en particular las nanopartículas incrustadas, como hemos visto, son afectados por los efectos

térmicos, tal y como lo mostramos en la Fig. 4.4.

Con esta situación en mente, se preparó un compuesto formado por una matriz de SiO_x preparada mediante la técnica de sol-gel a la cual se le introdujeron los nanotubos de carbono en el proceso de fabricación de esta matriz. La figura 4.5 muestra diferentes aspectos de este compuesto al cual también se le sometió. La figura 4.5 (a) corresponde a el material tal como fue producido. En la imagen, se presenta una parte de material después de realizar una fractura en ella. Como puede observarse algunos nanotubos sobresalen de la superficie, lo cual indica que no hubo una interacción lo suficientemente fuerte entre el nanotubo de carbono y la matriz de silicio, no obstante que individualmente se ha reportado que son cubiertos por una película de SiO_x, como se podrá apreciar en la figura 4.6 que más adelante describiremos. En la figura 4.5 (b) se presentan también MWNTs-CN_x en la que es posible apreciar que hay más densidad de estos nanotubos de carbono si lo comparamos con la Fig.4.5 (a). En la Fig. 4.5 (c) se muestra otro aspecto de este material consistente en nanotubos aislados y sueltos posiblemente ubicados en la región de la fractura. A medida que el material es tratado térmicamente, la interacción entre la matriz de SiO_x y los nanotubos de carbono se incrementa y hay más adherencia a la matriz. Las figuras 4.5(d-e) muestran partes de una muestra de ese compuesto que ha sido tratado térmicamente durante una hora. Cabe mencionar que para el análisis de microscopía electrónica realizado las muestras fueron molidas con un mortero para su observación. En las figuras 4.5 (g-i), que son micrografías de STEM de campo claro (g) y oscuro (h), se muestra algunas partes de muestras que fueron tratadas durante 4 horas. En estas figuras es fácil apreciar el cambio que se presenta debido a este tratamiento. Por una parte existen pequeñas partículas de SiO_x que se están adheridas a los nanotubos de carbono y por otra hay partículas metálicas que están fuera de los nanotubos. Esta última situación debida probablemente por algunos rompimientos que se pudieron presentar debido a que las partículas de hierro hicieron presión en lugares con defectos y dañaron las capas de grafito donde se pudo escapar el material ferromagnético.

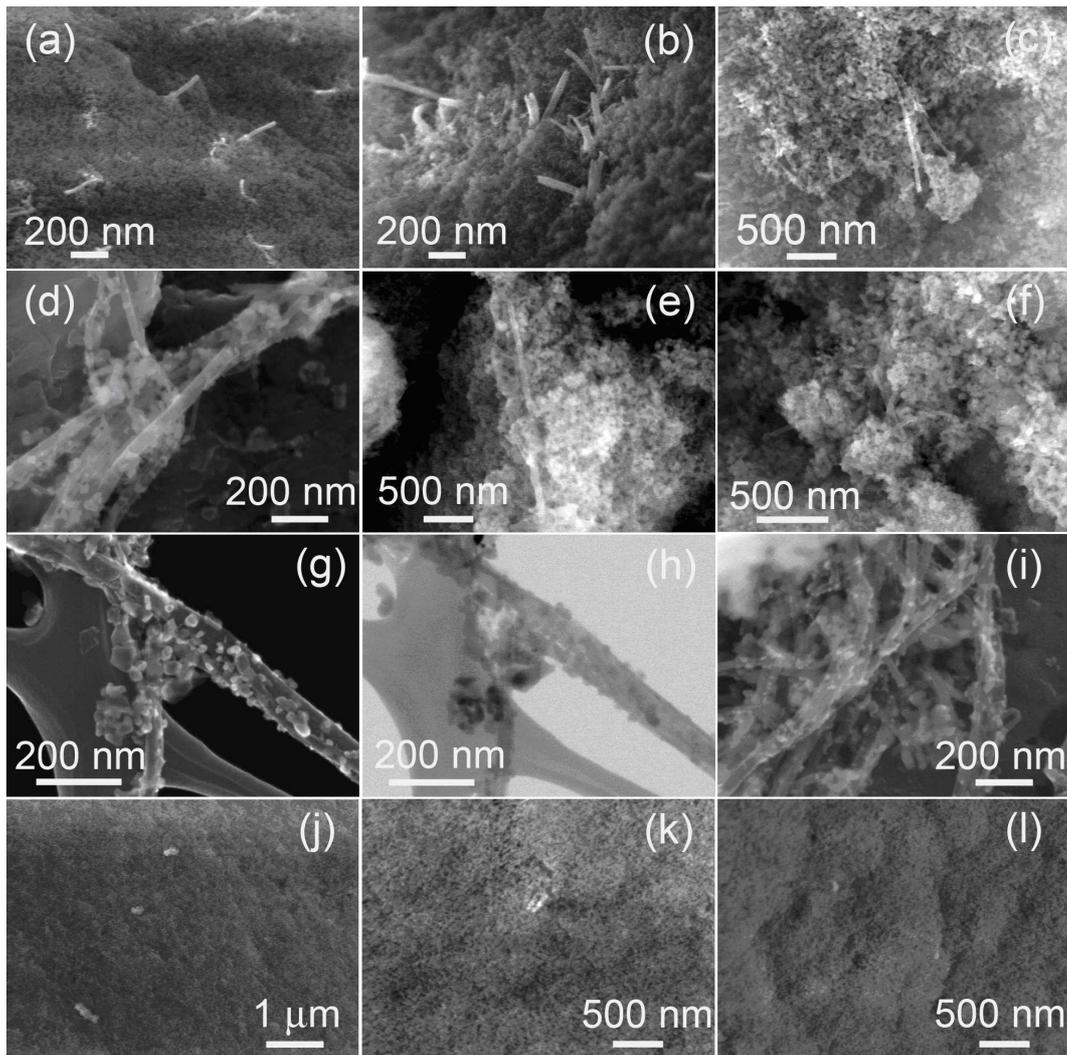


Fig. 4.5: Imágenes de SEM y STEM de MWNTs-CN_x inmersos en una matriz cerámica de SiO_x tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Las Figs. (a-c) muestran tres regiones del material antes del tratamiento térmico (descrito en el texto); Las Figs. (d-f) muestran MWNTs-CN_x-SiO_x molido después de 2 h de TT; en las imágenes de STEM de MWNTs-CN_x-SiO_x después de 4 h de TT es posible observar pequeñas nanopartículas de SiO_x adheridas a la superficie de los nanotubos de carbono mostrando buena interacción entre la matriz de silicio y los MWNTs-CN_x; en las Figs. (j-i) se muestran imágenes de SEM de una superficie fracturada del compuesto MWNTs-CN_x-SiO_x después de 8 hrs de TT, las imágenes muestran MWNTs-CN_x casi imperceptibles saliendo de la matriz de SiO_x, lo cual es un indicativo de que existe una fuerte intracción entre matriz-nanotubos.

La figura 4.5 (i) muestra también la presencia de manojos de nanotubos MWNTs-CN_x donde sucede este aglomeramiento de nanopartículas de distinto tipo. En las figuras 4.5 (j-l) se presentan micrografías de la superficie de material tratado térmicamente por 8 horas bajo una atmósfera de argón. En esta claramente se aprecia la diferencia que existe en la fractura relacionado con la adherencia de los nanotubos de carbono a la matriz de silicio. Los nanotubos son difíciles de observar debido a que están inmersos dentro de la sílice y además completamente adheridos ya que

esta situación no permite que se produzca que los nanotubos sean jalados de la matriz y exhibidos. Al contrario de esto, los nanotubos de carbono son fragmentados quedando al descubierto solo una pequeña parte de ellos.

Es importante presentar resultados de microscopía electrónica de alta resolución para poder explicar que es lo que le está pasando al material que se esta investigando. La figura 4.6 corresponde a imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de nanotubos de carbono tratado térmicamente durante 16 horas. La imagen (a) de esta figura muestra la parte lateral de un nanotubo de carbono. En ella posible observar los planos grafiticos (002) bien definidos. Poniendo especial atención a la parte superficial, es posible distinguir que hay un recubrimiento muy delgado (de 1-2 nm), al parecer, sin un orden de largo alcance, que lo asociamos a la sílice. La Fig. 4.6 (b) a un nanotubo MWNTs-CN_x en el que se puede observar, por una parte, una partícula bien adherida a la superficie (ver parte superior derecha de la imagen) y por otra una nano partícula interna de forma esférica ubicada al parecer en la región que divide a las cavidades características de los MWNTs-CN_x. Cabe indicar aquí que estas partes donde se da esta situación son las partes que presentan la posibilidad de que se dé el rompimiento. La Fig. 4.6 (c) presenta otro fenómeno interesante. Al parecer, debido a que el material sol-gel tiende a sufrir un proceso de constricción, los nanotubos de carbono se ven afectados en su estructura por tal situación. Nótese en la Fig. 4.6(c) como el nanotubo fue comprimido, muy posiblemente en la parte donde las cavidades son formadas. Otro de las características que podemos encontrar cuando los nanotubos son tratados térmicamente, se presenta en la Fig. 4.6(d) donde es posible apreciar como los que antes eran cavidades cónicas definidas por apilamientos ahora las divisiones entre estos están rotas y debido a que algunas de las partículas de Fe, tienen la tendencia de formar estructuras cubicas, muy seguramente una de ellas estaba alojada en este nanotubo. La Fig. 4.6 (e) se muestra claramente que en la superficie del nanotubo MWNTs-CN_x se forma una capa bastante gruesa de material que de acuerdo algunos trabajos publicados [37] aparentemente es SiO_x amorfo. En estos materiales es posible también encontrar el tipo de formaciones mostradas en la Fig. 4.6(f). Los grandes esfuerzos a que es sometido el nanotubo de carbono debido al tratamiento térmico promueve

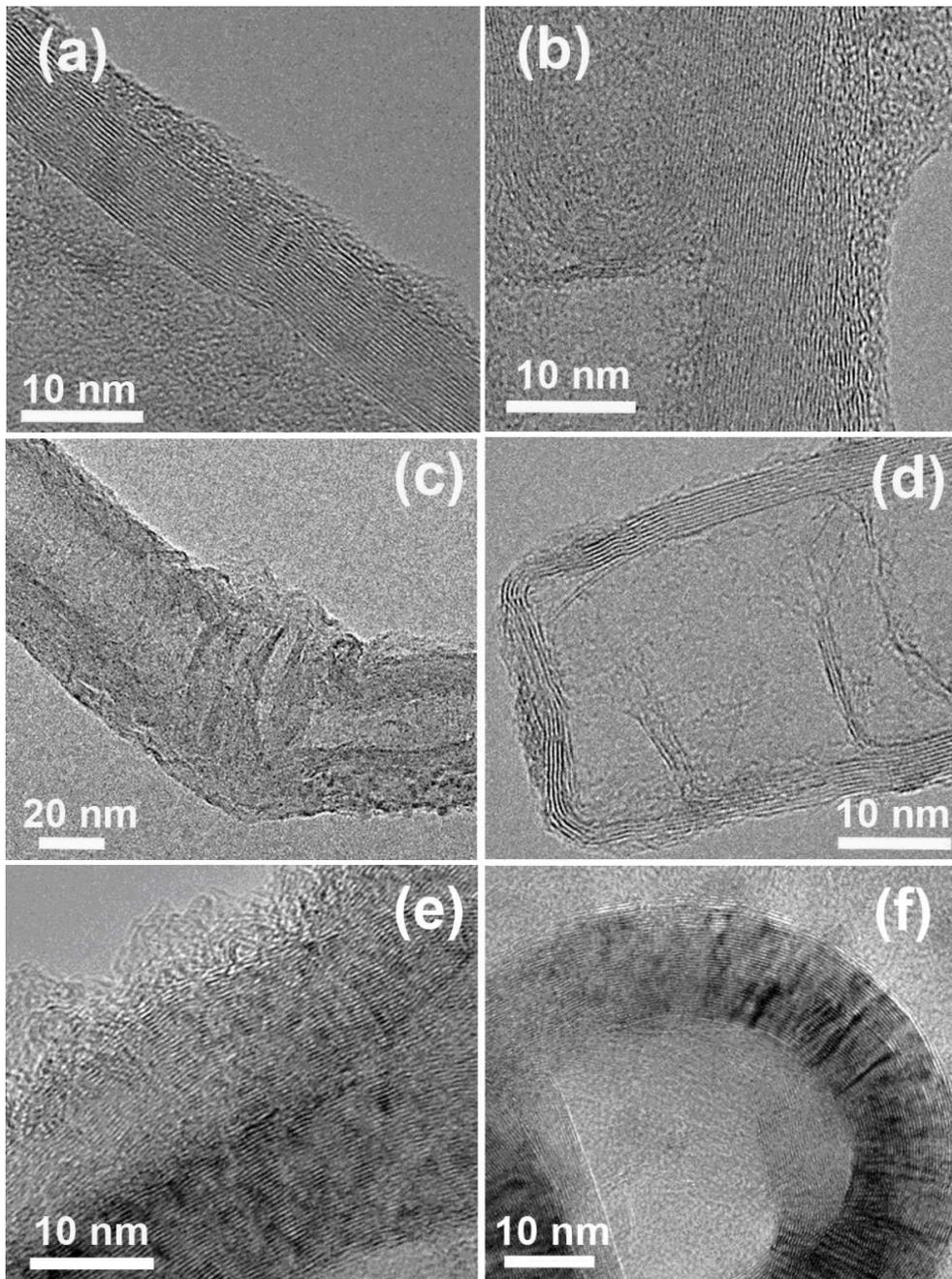


Fig. 4.6: Imágenes de TEM de los MWNTs-CN_x tratados térmicamente. (a) Se observa que la cristalinidad del nanotubo está bien definida y se logra apreciar un recubrimiento muy delgado de SiO_x sobre la pared del nanotubo; (b) Se observa un cúmulo de SiO_x en la superficie de un nanotubo de carbono, principalmente en el nivel de conos apilados; (c) se pueden observar fuertes deformaciones en los nanotubos de carbono debido al tratamiento térmico; (d) deformación cúbica de la punta de un nanotubo de carbono transformación del metal de transición; (e) se puede observar una película delgada y amorfa de SiO_x adherida a la superficie de un nanotubo de carbono; y (f) muestra una deformación circular del nanotubo de carbono la cual genera la formación de *wrinkles* sobre la superficie del nanotubo.

un doblamiento en los mismos, esto a su vez puede afectar sus propiedades físicas de alguna manera, sobre todo si se están formando especies de arrugas o dobleces en su superficie.

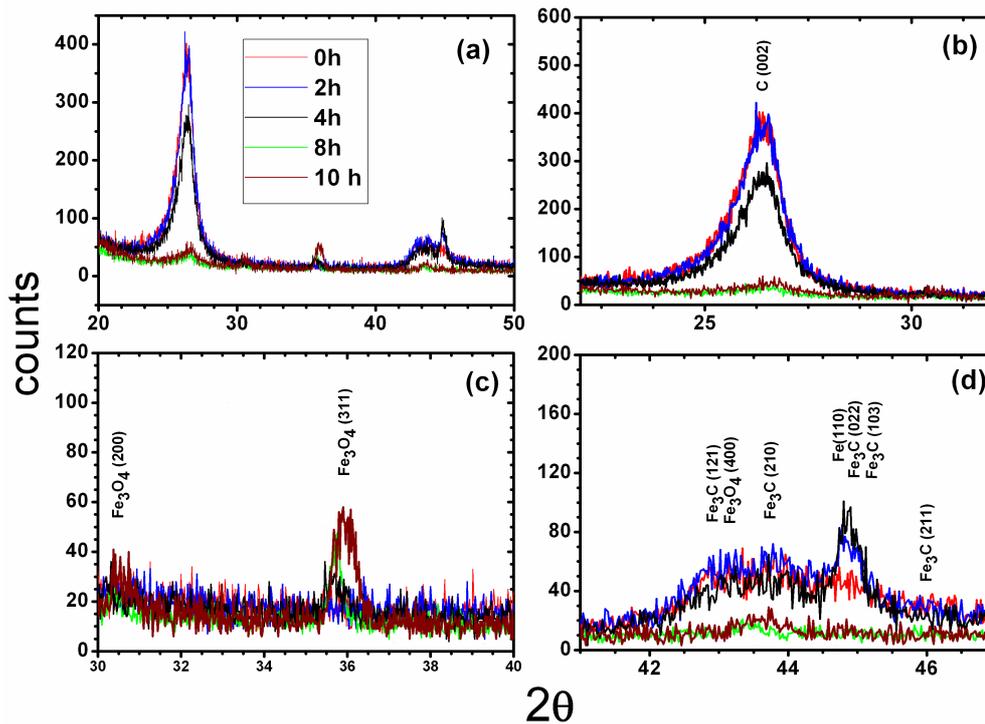


Fig. 4.7: Patrones de difracción de rayos X de algunas muestras de MWNTs-CN_x incorporados a una matriz de SiO_x. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 1000 °C y fueron variados los tiempos de exposición como esta indicado en el recuadro. (a) $2\theta = 30$ -37 grados y (b) $2\theta = 42$ -46 grados. Noté que el tratamiento térmico promueve cambios estructurales en las nanopartículas ferromagnéticas. Las curvas demuestran que las fases de α -Fe y la cementita (Fe_3C) dominan para tiempos de *annealing* menores o iguales a 4 horas [ver el plano (100) de α -Fe y los planos (103) de la cementita], la estructura de la magnetita (Fe_3O_4) comienza a aparecer para tiempos mayores o iguales a 8 horas [ver los planos (121) y (210)]

A manera de introducirse en el tema de las propiedades magnéticas, vale la pena señalar que se observaron cambios en las propiedades magnéticas del material obtenido para diferentes tratamientos térmicos y estos pueden estar relacionados con algunos aspectos que hemos enfatizado en esta parte. Estos aspectos pueden ser los siguientes: a) la estructura cristalina del material encapsulado, estas pueden ser α -Fe baja temperatura, γ -Fe alta temperatura; b) los cambios de la forma de las partículas; y 3) la composición química de las nanopartículas, por ejemplo pueden ser de Fe_3C o Fe_2O_3 .

Para analizar los cambios en la estructura cristalina que sufren las nanopartículas, se realizó una caracterización estructural a partir de difracción de rayos X. En la Fig. 4.7 se muestran los espectros de rayos X obtenidos divididos en varias regiones. En la Fig. 4.7 (a) se presenta el patrón obtenido en el intervalo de 2θ que va desde 20 a 50 grados. En este se puede observar diferencias en algunas regiones por lo que

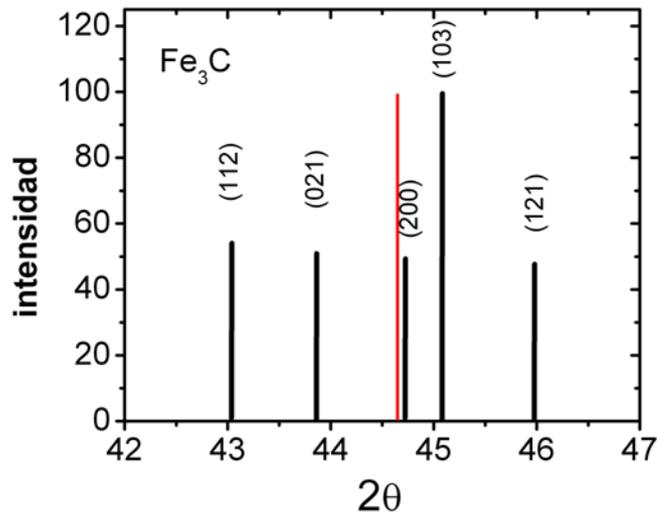


Fig. 4.8: Simulación del patrón de difracción de rayos X de Fe₃C. Intensidades relativas de la la cementita en el intervalo de 2θ comprendido entre 42 y 47 grados. La intensidad máxima está en reflexión del plano (103) ($2\theta = 45.083$), las otras reflexiones son importantes ya que están alrededor del 50 % de esta reflexión. Simplemente por comparación, la línea roja está marcando la reflexión mxima del α -Fe (44.671 grados)

presentamos un acercamiento a las más importantes.

La caracterización por rayos X de estas muestras muestran cambios cuando el tiempo de exposición al tratamiento térmico incrementa. Los patrones de difracción de rayos X revelan la presencia de las reflexiones típicas del grafito (002), las cuales están asociadas a los nanotubos de carbono. Sin embargo, la intensidad de esta reflexión se reduce cuando el tiempo de tratamiento térmico incrementa. La Fig. 4.7(c)-(d) se muestran los patrones de difracción de rayos X de dos rangos de las reflexiones. En 4.7(c) se puede observar un incremento de la intensidad de los planos (220) y (311) relacionados con la magnetita (Fe₃O₄), conforme aumenta el tiempo de de tratamiento térmico. Se puede observar que para 8 y 10 horas de tratamiento térmico la intensidad muestra intensidades mayores. La Fig. 4.7(d) muestra los patrones de difracción en otro rango de reflexiones. En éste, es interesante observar que para tiempo de tratamiento térmico menores o iguales a 4 horas, domina la fase de la cementita (Fe₃) y del α -Fe. En este caso, las intensidades presente podrían corresponder a los planos (121) y (210) asociados a la cementita (ver Fig. 4.8) y probablemente al plano (400) de la magnetita.

Podemos decir que el proceso de cristalización es favorecido para el plano (100)

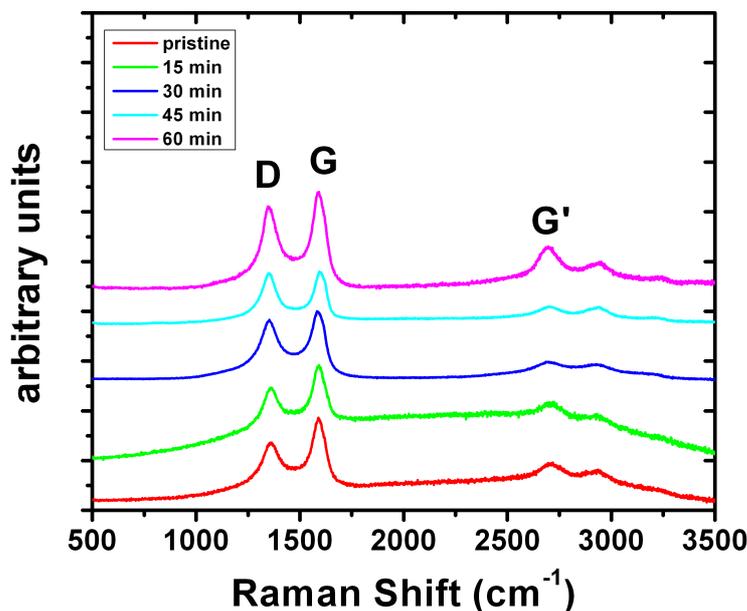


Fig. 4.9: Espectro Raman del compuesto de nanotubos de carbono y SiO_x. En este espectro se observan las bandas que se encuentran típicamente en los nanotubos CN_x, sin ser cubiertos con sílice. En la figura es posible ver que las bandas D y G se vuelven más intensas para el caso de tratamientos térmicos de 30 y 40 minutos. El espectro Raman de segundo orden, que es más sensible a desorden localizado en pequeñas regiones se observa a la derecha de la Fig. , en esta parte se ven pequeñas bandas anchas. La de mas altura es la banda G'(en 2700 cm⁻¹) y aparece en todos los casos. Otras dos bandas alrededor de 2900 cm⁻¹ y de 3200 cm⁻¹ también pueden ser observadas. Se sabe que a medida que tenemos estructuras gráficas mas ordenadas la banda Gés menos ancha asi como la banda que está colocada en 3220 cm⁻¹. [69] Es difícil percibir algún indicio de este comportamiento pueda presentarse aquí, salvo el hecho de que para 60 minutos de tratamiento térmico hay un relativo crecimiento de la banda G'.

correspondiente a α -Fe y a los planos (002) y (103) correspondientes a la cementita.

De esta manera vemos que hay en todo el proceso hay posiblemente tres fases importantes, por una parte el hierro que a medida que hay tratamiento térmico se vuelve más cristalina y por otra aparece la fase de la magnetita. Por los resultados vistos, es muy probable que la fase de la cementita está desde la fabricación de los nanotubos de carbono y en este estudio no fue posible distinguir cambios importantes en su fase debido a los tratamientos térmicos.

A fin de tener un conocimiento más profundo de las características químico-físicas del material aquí presentado, se realizaron estudios mediante espectroscopía Raman. La Fig. 4.9 muestra los resultados obtenidos al realizar estos experimentos. En general los MWNTs-CN_x inmersos presentan una estructura con defectos y también se puede apreciar un pequeño cambio cuando son tratados térmicamente. Esto

básicamente se observa en el comportamiento de la banda D, localizada alrededor de 1340 cm⁻¹, la cual da razón del desorden dentro de los dominios grafiticos y que se presenta regularmente en nanotubos multipared que son el caso de los CN_x que utilizamos en este trabajo. Se observa que esta banda tiene valores grandes si la comparamos con el valor obtenido para la banda G, la cual corresponde a vibraciones de estrechamiento en el enlace C-C presente en los planos de grafito. Este modo se localiza alrededor de 1580 cm⁻¹. La relación entre las bandas D y G nos da una idea del grado del desorden que se presentan en nuestro sistema. En nuestros resultados encontramos que esta relación aumenta con el tratamiento térmico pero al llegar a una hora disminuye considerablemente (ver Fig.4.10). Esto nos da un indicativo que en las primeras etapas del tratamiento térmico existe un aumento del desorden en los MWNTs-CN_x, pero en un cierto tiempo comienza a haber un proceso de cristalización. Esto puede estar asociado a los rompimientos de los tubos.

En la Fig.4.10 se muestra el comportamiento de la razón entre las intensidades D y G con respecto al tratamiento térmico llevado a cabo en los materiales MWNTs-CN_x-SiO_x. Claramente se ve que a medida que este tratamiento térmico es mayor esta razón aumenta. Lo cual puede indicar que hay una aparente pérdida de cristalinidad posiblemente debido a que hay rompimiento de las fronteras entre las cavidades las cuales son características de los nanotubos CN_x. La disminución de esta razón cuando el tratamiento térmico dura una hora es debido que hay una recuperación en la cristalinidad y los tubos tienden a transformarse eliminando su carácter de bambú.

Con el fin de estudiar la evolución de estos compuestos al ser sometidos a un calentamiento y cual es su respuesta ante una oxidación, se procedió a hacer un análisis termogravimétrico, el cual se presenta en la Fig. 4.11 junto con la gráfica de su primera derivada. En estas gráficas se aprecia muy bien como la muestra sin ningún tratamiento térmico contiene una buena cantidad de moléculas de agua y de residuos orgánicos (primera y segunda caída de pérdida de peso).

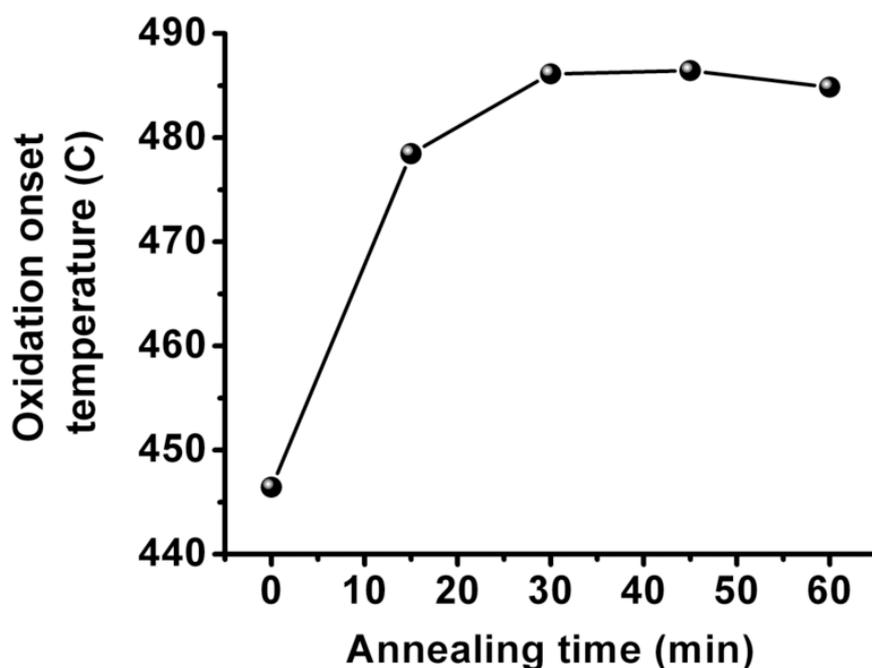


Fig. 4.10: Análisis termogravimétrico (TGA) del compuesto de nanotubos de carbono y SiO_x. En análisis termogravimétrico muestra la oxidación muestra la temperatura inicial (0 °C) contra tiempo de *annealing* (minutos). Las muestras consisten de nanopartículas ferromagnéticas encapsuladas en MWNTs-CN_x y estos a su vez incorporados a una matriz de SiO₂. Antes de introducir las muestras en el TGA, fueron tratadas térmicamente a 1000 °C por algunos minutos (tiempos de *annealing*) Se observa que durante los primeros minutos del tiempo de *annealing* incrementa la temperatura por la oxidación (la muestra parece ser menos reactiva). Sin embargo, para 60 minutos de *annealing* la muestra inicial se vuelve mas reactiva ya que la temperatura de inicio de oxidación disminuye ligeramente

La tercera disminución corresponde claramente a la oxidación de los nanotubos de carbono. A medida que las muestras han sido tratadas térmicamente se reduce la pérdida de peso por humedad o por sustancias orgánicas. La muestra sometida a un calentamiento de 1000 °C durante una hora presenta una menor pérdida de material, sin embargo, la mayor pérdida se lleva a cabo a una temperatura menor que la correspondiente en el caso de 30 minutos de tratamiento térmico (ver Fig. 4.11 b). Esto tiene relación con los cambios morfológicos que sufren los nanotubos al estar sometidos a temperaturas tan altas, donde las partículas internas a los nanotubos comienzan a sufrir grandes transformaciones que generan rompimientos de tubos y posiblemente que el material ferromagnético escape de los nanotubos de carbono. También es cierto que hay también nanotubos en los que esto no se puede dar ya que hay un mejor cubrimiento de sílice en los nanotubos de carbono.

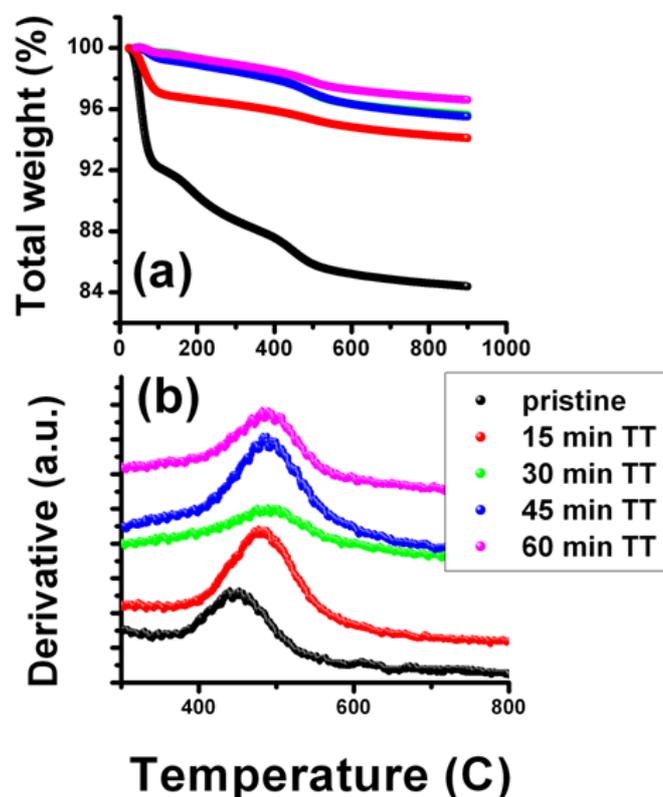


Fig. 4.11: Análisis termogravimétrico. (a) su primera derivada (b) versus temperatura de varias muestras del compuesto de MWNTs-CN_x-SiO_x tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

4.2.3. Propiedades magnéticas

Como se dijo al principio de este trabajo, la caracterización magnética se llevó a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante, incluido en el equipo de mediciones de propiedades físicas (PPMS por sus siglas en inglés). La Fig. 4.12 muestra los ciclos de histéresis de MWNTs- CN_x con diferentes tratamientos térmicos, a saber, (a) MWNTs-CN_x prístinos; (b) MWNTs-CN_x con un tratamiento térmico de 1 hora a 600 °C; (c) CN_x con un tratamiento térmico de 800 °C y (d) con uno de 1000 °C por una hora también. En la muestra prístina se observa un campo coercitivo relativamente grande (2100 Oe) cuando es medido a 2 K. Existe una disminución de este campo coercitivo cuando los nanotubos son tratados térmicamente a 600 °C (Fig. 4.12 b) muy posiblemente por los cambios morfológicos que sufren las partículas ferromagnéticas debido a la interacción química que tienen con las paredes de los nanotubos de carbono.

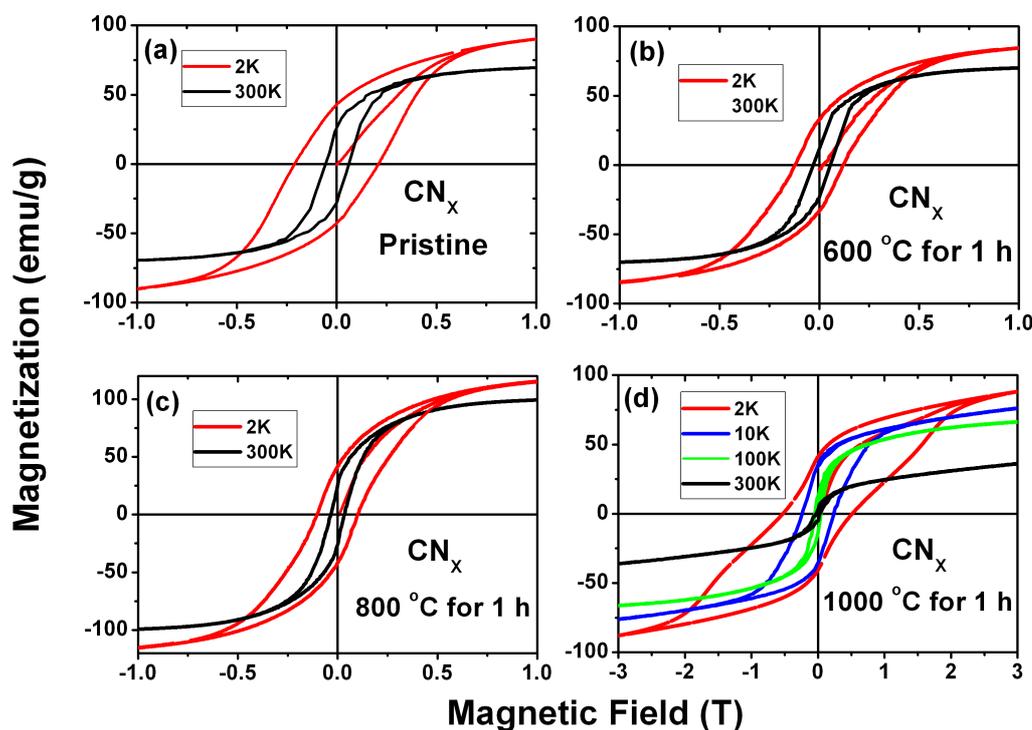


Fig. 4.12: Ciclos de histéresis de muestras de MWNTs-CN_x tratados térmicamente a diferentes temperaturas.: (a) prístinos; (b) 600 °C; (c) 800 °C; y (d) 1000 °C. Básicamente el proceso de desmagnetización es similar en los casos presentados en (a), (b) y (c); sin embargo, en el caso (d) aparentemente existen dos fases involucradas: una de baja temperatura con alta coercividad y otra de alta temperatura de baja coercividad.

La coercividad en muestras tratadas por una hora a 800 °C disminuye aun más como puede ser observado en la Fig. 4.12(c). Un cambio importante en el comportamiento magnético de las nanopartículas ferromagnéticas inmersas en nanotubos de carbono se observa en el caso de tratamientos térmicos a 1000 °C donde las coercividades a bajas temperaturas se incrementan considerablemente. El cambio químico que experimenta la nanopartícula ferromagnética se manifiesta aquí. De acuerdo a la difracción de rayos X, este cambio corresponde muy posiblemente a la aparición de la fase de hematita (Fe₂O₃) y de la fase de la cementita (Fe₃C). No se encontró en la literatura el reporte de este comportamiento. La hematita en bulto tiene un ordenamiento antiferromagnético por lo que se espera que no tenga contribución en el campo coercitivo a bajas temperaturas.

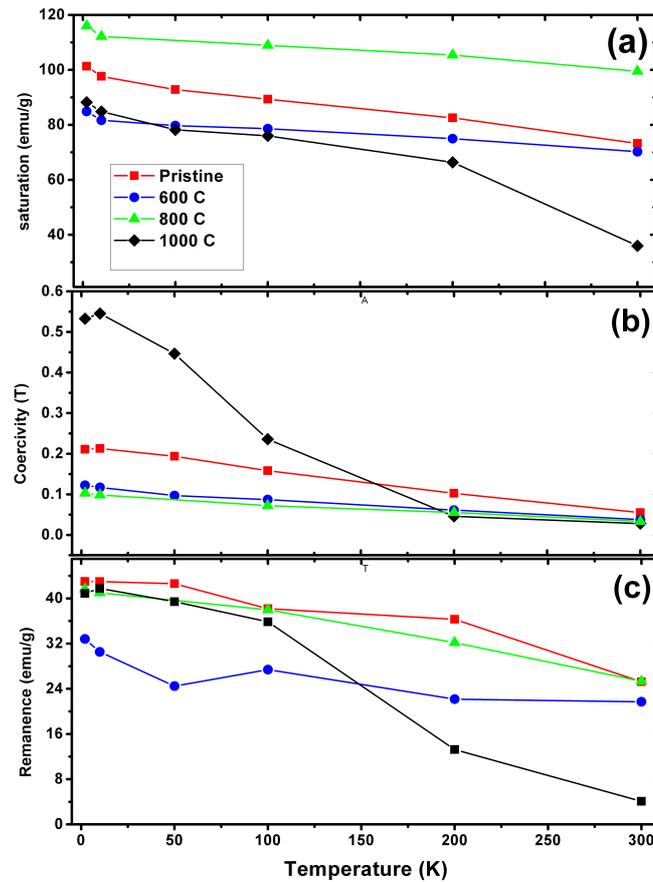


Fig. 4.13: Comportamientos de la magnetización de saturación, coercividad y la remanencia de los MWNTs-CN_x. La gráfica muestra el comportamiento de la magnetización de saturación (a), la coercividad (b) y la remanencia (c) de las muestras de nanotubos de carbono tratado térmicamente a diferentes temperaturas señaladas en el recuadro.

Se ha sugerido por Lipert, et al. [70] una coercividad muy grande, cerca de 2000 Oe, para nanopartículas de Fe₃C preparadas mediante una carbonización de Fe en etileno. Esto nos sugiere que el crecimiento del pico en el espectro de rayos X que aparece alrededor de 45 grados pudiera ser debido al crecimiento de la fase de carburo de hierro y no al hierro.

Se requiere un estudio más profundo para dilucidar esta situación. La Fig. 4.13 cuenta de la evolución de los diferentes parámetros involucrados en la caracterización magnética. Tanto la coercividad, la remanencia y la magnetización de saturación disminuyen con la temperatura aproximadamente lineal, salvo el caso de 1000 °C. En este caso encontramos nanopartículas fuera de los nanotubos, por lo que nos hace pensar que estas son las causantes de este comportamiento. Sin embargo, la hematita es antiferromagnética lo cual contradice la aparición de coercividades grandes.

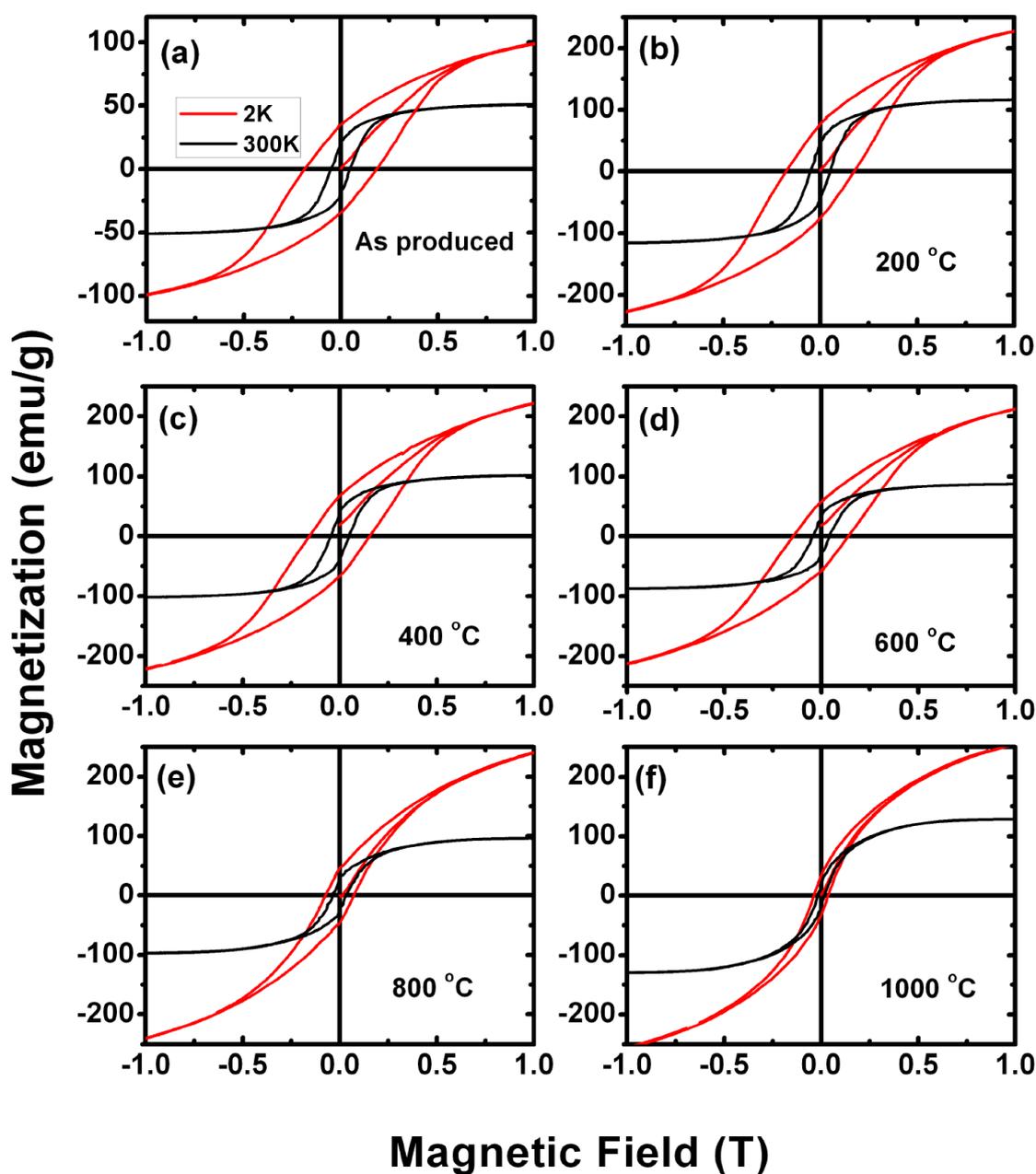


Fig. 4.14: Lazos de histéresis para nanopartículas ferromagnéticas encapsuladas en MWNTsCN_x incorporados en una matriz de SiO_x. Lazos de histéresis para nanopartículas ferromagnéticas encapsuladas en MWNTsCN_x y a su vez incorporados en SiO_x tratados térmicamente a diferentes temperaturas con un tiempo de exposición de de 1 h. (a) Muestra sin tratamiento térmico, “As produced”. En (b), (c), (d) (e) y (f) las muestras han sido tratadas térmicamente a 200, 400, 600, 800 y 1000 °C respectivamente. Las mediciones de las propiedades magnéticas fueron realizadas a 2 y 300 K. Un lazo muy delgado de histéresis es obtenido cuando la temperatura de *annealing* incrementa, lo cual puede estar relacionado con la estructura y composición de las nanopartículas ferromagnéticas.

En la Fig. 4.14 se presentan los ciclos de histéresis que se obtuvieron en las muestras del compuesto de nanotubos CN_x y SiO_x, tratados durante una hora a diferentes temperaturas: (a) sin tratamiento; (b) a 200 °C; (c) a 400 °C; (d) a 600

°C; (e) a 800 °C y (f) a 1000 °C . La Fig. 4.14(a) da cuenta del material sin ningún tratamiento térmico. Nótese que los campos coercitivos que presentan las curvas de histéresis son menores que los que se encontraron en el caso de los nanotubos CN_x prístinos. Al parecer la diferencia entre el ciclo de histéresis a 2K y el correspondiente a 10K es relativamente grande y esto se manifiesta en la magnetización de saturación. La cual difiere bastante de la de 5K. Por otra parte, se ve claro que el cambio de los campos coercitivos no se manifiesta a medida que aumentamos el valor de la temperatura de calentamiento. Es posible que a 600 °C (Fig. 4.14 (d)) exista una pequeña reducción. Sin embargo, para el caso de 800 °C, el cambio es evidente. Aquí, al parecer la formación de magnetita es la causante de este comportamiento, lo cual está en concordancia con los resultados de los rayos X. Sin lugar a dudas, los ciclos de histeresis de la Fig. 4.14(f) corresponden a un material ferrimagnético. La magnetita cumple con ese requisito y las reflexiones encontradas alrededor de 30 y 36 grados se deben a este material.

A partir de los análisis de XRD y TGA, es claro que las nanopartículas ferromagnéticas contenidas en las muestras sufren transformaciones estructurales. En la muestra inicial, tal cual fue producida; las nanopartículas de Fe, muestran las fases del α -Fe y de la cementita (Fe₃C), las cuales son protegidas por la paredes de los nanotubos de carbono. Existen dos posibles configuraciones *core shell* estructurales para la nanopartícula para estas fases: Fe₃C@ α -Fe or α -Fe@Fe₃C.

Hemos encontrado con el tiempo de *annealing* la fase α -Fe comienza a presentar mejor cristalinidad y la otra permanece sin cambios. Para mayor tiempo de *annealing* aparece la fase de la magnetita (Fe₃O₄) la cual es difícil de explicar en terminos de los elementos químicos contenidos dentro de los nanotubos de carbono debido a que no existen átomos de oxígeno dentro de los nanotubos de carbono. Por lo tanto la fuente de átomos de oxígeno para formar la magnetita podría venir de la matriz de SiO_x o de las impurezas del gas Ar.

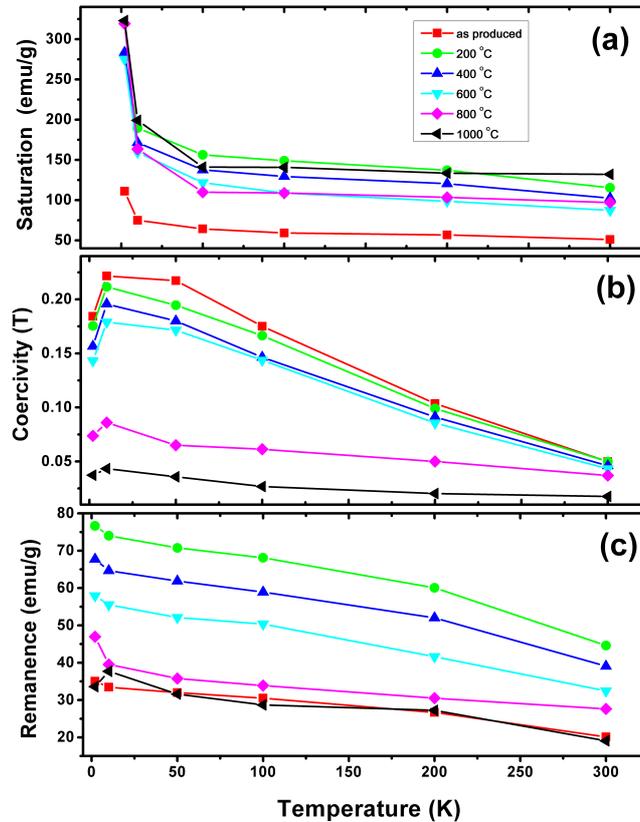


Fig. 4.15: Comportamientos de la magnetización de saturación, coercividad y remanencia de las muestras de MWNTs-CN_x-SiO_x. Comportamientos de la magnetización de saturación (a), la coercividad (b) y la remanencia (c) de las muestras de nanotubos de carbono tratado térmicamente a diferentes temperaturas señaladas en el recuadro. En (b) se observa un comportamiento aparentemente anómalo: la coercividad es menor a 2 K que a 10 K o 50 K. Este comportamiento se ha observado en otros trabajos sin embargo aún no existen comentarios al respecto [19].

En la Fig. ?? se muestran a manera de resumen los resultados para la (a) magnetización de saturación, (b) la coercividad y (c) la remanencia en función de la temperatura. Se grafican los casos para diferentes tratamientos térmicos, desde el caso de la muestra de MWNTs-CN_x-SiO_x, tal como fue producido, hasta la muestra que fue tratada térmicamente a 1000 °C. En todos los casos las muestras fueron calentadas por el período de 1 hora. En general el comportamiento de los tres parámetros mencionados disminuye gradualmente con la temperatura a partir de 50 °C. para la magnetización de saturación hay una disminución considerable de su valor de 2K a 10K y esta disminución es mayor a medida que el valor de la temperatura de tratamiento aumenta. Esta situación puede deberse a dos cosas: 1) la morfología de las partículas ferromagnéticas está modificándose de tal manera que se convierten en partículas mas alargadas o la composición química se ve afectada a medida que

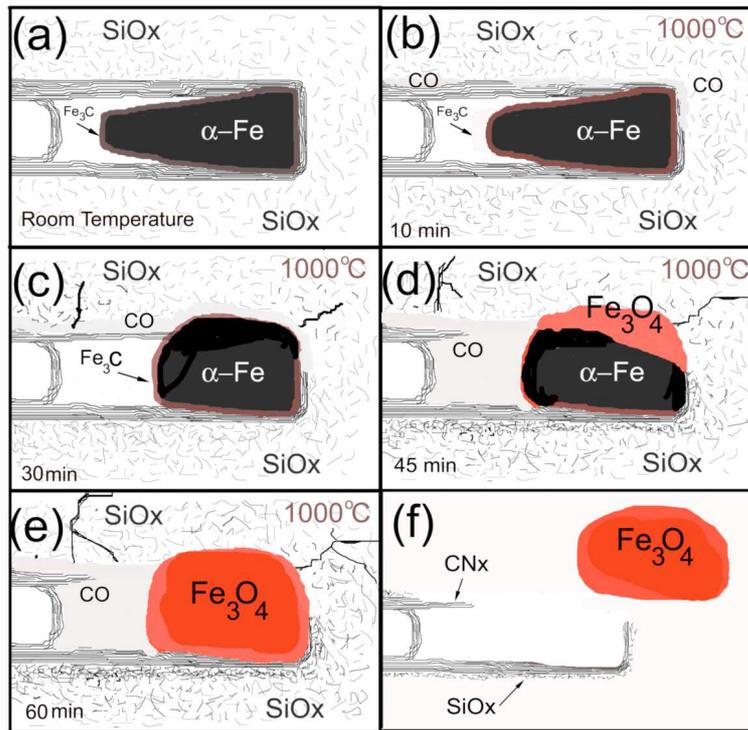


Fig. 4.16: Gráfica esquemática del mecanismo propuesto de la transformación estructural durante el tratamiento térmico de las nanopartículas ferromagnéticas encapsuladas en MWNTs-CN_x incorporados en SiO_x. (a) Muestra las nanopartículas de Fe en la fase α -Fe con una forma cónica encapsulada en el nanotubo de carbono, esto corresponde a la muestra antes del tratamiento térmico (“As produced”). En (b) la muestra ha sido calentada durante 10 min, produciendo un decremento del aspecto de las nanopartículas de Fe, manteniendo la fase α -Fe y se presenta fragmentación en la superficie de los nanotubos de carbono. Si el tiempo de exposición incrementa las nanopartículas de Fe comienzan a adquirir una forma esférica, lo cual rompe las paredes del nanotubo de carbono como se muestra en (c), (d), (e) para 30, 45 y 60 min respectivamente. Finalmente (f) muestra la nanopartícula de Fe₃O₄ saliendo del nanotubo de carbono. Los tiempos de TT se han supuesto de acuerdo a los resultados experimentales.

aumentamos la temperatura de tratamiento. Correspondiendo a esto, en el caso de la coercividad vemos como la coercividad es menor a 2 K que en el caso de 10 K y en algunos casos hasta de 50 K. Esto aparentemente es un efecto que se observa por el hecho de introducir los nanotubos en SiO_x, ya que a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento este efecto comienza a disminuir por los cambios tanto morfológicos como químicos de las nanopartículas. En el caso de la remanencia, ésta disminuye a medida que la temperatura de tratamiento aumenta lo cual indica un carácter más ferrimagnético de la muestra.

En la Fig. 4.16, se muestra un posible mecanismo para la formación de la fase de la magnetita. Inicia con la configuración de las fases α -Fe@Fe₃C (ver la Fig. 4.16a). Aquí durante el tiempo de *annealing* la superficie de los nanotubos de carbono

sufre algunos daños debido a la oxidación del carbono (CO) causada por los átomos de oxígeno, los cuales provienen de la matriz de SiO_x . Como consecuencia puede suceder una reducción en la forma de la nanopartícula $\alpha\text{-Fe@Fe}_3\text{C}$ (Fig. 4.16b). Para mayores tiempos de *annealing*, las paredes de los nanotubos de carbono se rompen, y las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe@Fe}_3\text{C}$ muestran una morfología casi esférica, y se encuentran en contacto de forma parcial con la matriz de SiO_x (Fig. 4.16c).

Después del tiempo de *annealing*, suponemos que la coexistencia de tres fases en la estructura de las nanopartículas ($\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C , y Fe_3O_4), (ver Fig. 4.16d). Finalmente, la fase de la magnetita domina toda la estructura de las nanopartículas (Fig. 4.16e). Cuando el sistema es pulverizado, aparecen nanopartículas de Fe_3O_4 en la muestra (Fig. 4.16f).

4.3. Conclusiones

En este capítulo se ha investigado la transformación de las propiedades estructurales y magnéticas de las nanopartículas ferromagnéticas encapsuladas en MWNTs- CN_x incorporados a su vez en una matriz de SiO_x usando el método del so-gel cuando el material compuesto es sometido a un tratamiento térmico. Se ha demostrado que la composición química y morfología estructural de las nanopartículas ferromagnéticas dependen fuertemente del tratamiento térmico y de los tiempos de exposición. La caracterización por rayos X demuestra que la transición estructural de la fase $\alpha\text{-Fe}$ a la fase Fe_3O_4 , emerge cuando la temperatura de *annealing* y el tiempo de exposición incrementan. También se ha propuesto un mecanismo que explica los cambios estructurales de las nanopartículas ferromagnéticas, el cual está basado en la ruptura de los nanotubos de carbono ocasionada por los tratamientos térmicos. Con los nanotubos de carbono abiertos, los átomos de oxígeno proporcionados por la matriz de SiO_2 comienzan a interactuar con los átomos de Fe, para formar la fase de la magnetita (Fe_3O_4). Estos cambios estructurales modifican las propiedades magnéticas de las muestras. Fijando el tiempo de exposición y variando la temperatura del tratamiento térmico, se observa una reducción del campo coercitivo y de la remanencia. Finalmente, cuando la temperatura del tratamiento térmico es fija,

y se varía el tiempo de exposición, se observa una remanencia grande a bajo tiempo de exposición. Se realizó una caracterización por microscopía electrónica de barrido a las muestras mencionadas en este capítulo para fundamentar nuestros resultados.

El uso de estos materiales compuestos, por tanto, quedaría tal vez restringido a temperaturas menores de 600 °C, en el mejor de los casos, posiblemente menos. Sin embargo, esta investigación ha abierto la posibilidad de producir nuevas nanoestructuras mediante el uso de nanotubos de carbono. También hemos podido estudiar transformaciones de fase cristalina debido a calentamientos mayores o iguales a 800 °C en estos compuestos de MWNT_x-SiO_x.

Referencias

- [1] T. W. Ebessen and P. M. Ajayan. “Large-scale synthesis of carbon nanotubes”. *Nature*, **356**:220, 1992.
- [2] A. Tess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, G. S. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. Scuseira, D. Tomanek, J. E. Fisher, R.E. Smalley. “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”. *Science*, **273**:483, 1996.
- [3] R. Lv, F. Kang, W. Wang, J. Wei, X. Zhang, Zh. Huang, J. Gu, K. Wang and D. Wu. “Soft magnetic performance improvement of Fe-filled carbon nanotubes by water-assisted pyrolysis route”. *Phys. Stat. Sol.*, **204**:867–873, 2007.
- [4] A. L. M. Reddy, M. M. Shaijumon and S. Ramaprabhu. “Alloy hydride catalyst route for the synthesis of single-walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes and magnetic metal-filled multi-walled carbon nanotubes”. *Nanotechnology*, **17**:5299–5305, 2006.
- [5] X. Fan F. Tan and F. Zhang G. Zhang. “Coating and filling of carbon nanotubes with homogeneous magnetic nanoparticles”. *Mat. Lett.*, **61**:1805–1808, 2007.
- [6] V. Jourdain, ET Simpson, M. Paillet, T. Kasam, RE Dunin-Borkowski, P. Poncharal, A. Zahab, A. loiseau, J. Robertson and P. Bernier. “Periodic inclusion of room-temperature-ferromagnetic metal phosphide nanoparticles in carbon nanotubes”. *J. Phys. Chem. B*, **110**:9759–9763, 2006.
- [7] Y. Hayashi, T. Fujita, T. Tokunaga, K. Kaneko, T. Butler, N. Rupesinghe, J. D. Carey, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga. “Encapsulation of Co and

- Pd multi-metal nanowires inside multiwalled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition”. *Diam. Relat. Mat.*, **16**:61200–1203, 2007.
- [8] T. Fujita, Y. Hayashi, T. Tokunaga and K. Yamamoto. “Cobalt nanorods fully encapsulated in carbon nanotube and magnetization measurements by off-axis electron holography”. *Appl. Phys. Lett.*, **88**:243118, 2006.
- [9] T. Fujita, Y. Hayashi, T. Tokunaga, T. Butler, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, and G. A. J. Amaratunga. “Encapsulation of segmented Pd-Co nanocomposites into vertically aligned carbon nanotubes by plasma-hydrogen-induced demixing”. *Appl. Phys. Lett.*, **90**:133116, 2007.
- [10] D. Mattia1, G. Korneva, A. Sabur, G. Friedman and Y. Gogotsi. “Multifunctional carbon nanotubes with nanoparticles embedded in their walls”. *Nanotechnology*, **18 (15)**:155305, 2007.
- [11] F. López Urías, E. Muñoz Sandoval, M. Reyes Reyes, A. H. Romero, M. Terrones, J. L. Morán López. “Creation of Helical Vortices during Magnetization of Aligned Carbon Nanotubes Filled with Fe: Theory and Experiment”. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:216102, 2005.
- [12] V. V. Ivanovskaya, C. Köhler and G. Seifert. “3d metal nanowires and clusters inside carbon nanotubes: Structural, electronic, and magnetic properties”. *Phys. Rev. B*, **42**:075410, 2007.
- [13] C. N. R. Rao, R. Sen, B.C. Satishkumar and A. Govindaraj. “Large aligned – nanotube bundles from ferrocene pyrolysis”. *Chem. Commun.*, **15**:1525, 1998.
- [14] N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales. “Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires”. *Appl. Phys. Lett.*, **75**:3363, 1999.

- [15] S. Y. Chou, M. S. Wei, P. R. Krauss and P.B. Fischer. “Single – domain magnetic pillar array of 35 nm diameter and 65 Gbits/in² density for ultrahigh density quantum magnetic storage”. *J. Appl. Phys.*, **76**:6673, 1994.
- [16] M. Terrones, W. K. Hsu, A. Schilder, H. Terrones, N. Grobert, J. P. Hare, Y. Q. Zhu, M. Schwoerer, K. Prassides, H. W. Kroto, D. R. M Walton. *J. Appl. Phys. A* , **66**:307, 1998.
- [17] C. Prados, P. Crespo, J. M. González, A. Hernando, J. F. Marco, R. Gancedo, N. Grobert, M. Terrones, R. M. Walton, H. W. Kroto. “Magnetic and hysteretic properties of Fe-filled nanotubes”. *IEEE Trans. Magn.*, **37**:2117, 2001.
- [18] M. ReyesReyes, N. Grobert, R. Kamalakaran, T. Seeger, D. Golberg, M. Rühle, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones. “Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis”. *Chem. Phys. Lett.*, **396**:167, 2004.
- [19] C. Müller, D. Elefant, A. Leonhardt and B. Büchner. “Incremental analysis of the magnetization behavior in iron-fille carbon nanotube arrays”. *J. Appl. Phys.*, **103**:034302, 2008.
- [20] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson. “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes”. *Nature*, **381**:678–680, 1996.
- [21] E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber. “Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes”. *Science*, **381**:1971–1975, 1997.
- [22] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn and R. superfine. “Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain”. *Nature*, **389**:582–584, 1997.
- [23] K. Anazawa, K. Shimotani, C. Manabe, H. Watanabe and M. Shimizu. “High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field”. *Appl. Phys. Lett.*, **81**:739–741, 2002.

- [24] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar and P. L. McEuen. “Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.* **87**, paper **215502**, 2001.
- [25] E. T. Thostenson, Z. F. Ren and T. W. Chou. “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review”. *Compos. Sci. Technol.*, **61**:1899–1912, 2001.
- [26] K. T. Lau and D. Hui. “The revolutionary creation of new advanced materials - carbon nanotube composites”. *Compos. Pt. B-Eng.*, **33**:263–277, 2002.
- [27] P. J. F. Harris. “Carbon nanotube composites”. *Int. Mat. Rev.*, **49**:31–43, 2004.
- [28] P.M. Ajayan and j.M. Tour. “Materials science - Nanotube composites”. *Nature*, **447**:1066, 2007.
- [29] A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon and A. Rousset. “Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method”. *J. Mater. Res.*, **12**:613–615, 1997.
- [30] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel and A. Rousset. “Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: Microstructure, electrical conductivity and mechanical properties”. *Acta Mater.*, **48**:3803–3812, 2000.
- [31] A. Peigney, E. Flahaut, C. Laurent, F. Chastel and A. Rousset. “Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion”. *Chem. Phys. Lett.*, **352**:20–25, 2002.
- [32] J. W. An and D. S. Lim. “Effect of carbon nanotube additions on the microstructure of hot-pressed alumina”. *Ceram. Process. Res.*, **3**:201–204, 2002.
- [33] G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, J.L. Wan and A. K. Mukherjee. “Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites”. *Nat. Mater.*, **2**:38–42, 2003.

- [34] G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, J. E. Garay and A. K. Mukherjee. “Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes”. *Appl. Phys. Lett*, **83**, 1228-1230.
- [35] T. Seeger, Th. Köhler, Th. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert. “Nanotube composites: novel SiO₂ coated carbon nanotubes ”. *Chem. Commun.*, 1:34, 2002.
- [36] T. Seeger, T. Köhler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Terrones, G. Seifert and M. Rühle. “SiO₂ – coated carbon nanotubes: theory and experiment”. *Z. Metallkd.*, **93(5)**:455–458, 2002.
- [37] T. Seeger, Ph. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto and M. Rühle. “SiO_x-coating of carbon nanotubes at room temperature”. *Chem. Phys. Lett.*, **339**:41–46, 2001.
- [38] M. Rühle, T. Seeger, Ph. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto,. “Novel SiO_x – coated carbon nanotubes”. *J. Ceram. Proces. Res.*, **3**:1–5, 2002.
- [39] N. Grobert, T. Seeger, G. Seifert, and M. Rühle. “Processing, characterization and theory of carbon nanotubes containing SiO_x based nanocomposites”. *J. Ceram. Proces. Res.*, **4**:1–5, 2003.
- [40] H. Han, S. Vijayalakshmi, A. Lan, Z. Iqbal, H. Grebel, E. Lalanne and A. M. Jonson. “Linear and nonlinear optical properties of single-walled carbon nanotubes within an ordered array of nanosized silica spheres”. *Appl. Phys. Lett.*, **82**:1458–1460, 2003.
- [41] P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S. T. Purcell, J. Le Brusq and J. C. Plenet. “Modelization of resistive heating of carbon nanotubes during field emission ”. *J. Non-Cryst. Sol.*, **311**:130–137, 2002.
- [42] J. S. Sakamoto and J. D. Dunn. “Vanadium oxide-carbon nanotube composite electrodes for use in secondary lithium batteries”. *Electrochem. Soc.*, **149**:A26–A30, 2002.

- [43] J. S. Moon, P. S. Alegaonkar, J. H. Han, T. Y. Lee and J. B. Yoo, J. M. Kim. “Enhanced field emission properties of thin-multiwalled carbon nanotubes: Role of SiO_x coating”. *J. Appl. Phys.*, **100**:104303, 2006.
- [44] V.G. Gavalas, R. Andrews, D. Bhattacharyya and L.G. Bachas. “Carbon nanotube sol – gel composite materials”. *Nano Lett.*, **1(12)**:719–721, 2001.
- [45] “E. A. Whitsitt, V. C. Moore, R. E. Smalley, A. R. Barron. LPD silica coating of individual single walled carbon nanotubes”. *J. Mater. Chem.*, **15**:4678, 2005.
- [46] M. Grzelczak, M. A. Correa-Duarte, and L. M. Liz-Marzán. “Carbon nanotubes encapsulated in wormlike hollow silica shells”. *Small*, **10**:1174–1177, 2006.
- [47] Q. Fu, C.G. Lu, J. Liu. “Selective coating of single wall carbon nanotubes with thin SiO₂ layer”. *Nano Lett.*, **2**:329, 2002.
- [48] J. W. Ning, J.J. Zhang, Y.B. Pan et al. “Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO₂ matrix composites”. *Ceram. Int.*, **30**:63–67, 2004.
- [49] A. R. Boccaccini, B. J. C. Thomas, G. Brusatin, P. Colombo. “Mechanical and electrical properties of hot-pressed borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes”. *J. Mater. Sci.*, **42**:2030–2036, 2007.
- [50] Fan WG, L. Gao. “Silica nanobeads-decorated multi-walled carbon nanotubes by vapor-phase method”. *Chem. Lett.*, **34 (7)**:954–955, 2005.
- [51] T. Seeger, Th. Köhler, Th. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert. “Nanotube composites: novel SiO₂ coated carbon nanotubes”. *Chem. Commun.*, **1**:34, 2002.
- [52] T. Seeger, Th. Köhler, Th. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert and Rühle. *Z. Metallkd.*, **93 (5)**:455, 2002.

- [53] T. Ikuno, M. Katayama, K. Kamada, S. Honda, J.G. Lee, H. Mori, K. Oura. “Insulator-coated carbon nanotubes synthesized by pulsed laser deposition”. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **42**:L1356, 2003.
- [54] J.W. Ning, J. J. Zhang , Y. B. Pan et al. “Fabrication and mechanical properties of SiO₂ matrix composites reinforced by carbon nanotube”. *Mater. Sci. Eng.*, **A357**:392–396, 2003.
- [55] J.C. Wojdel and S.T. Bromley. “Interaction of SiO₂ with single-walled carbon nanotubes”. *J. Phys. Chem. B*, **109**:1387–1391, 2005.
- [56] S.B. Sinnott. “Chemical functionalization of carbon nanotubes”. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**:113–123, 2002.
- [57] M. terrones. *Ann. Rev. Mater.*, **33**:419, 2003.
- [58] R. Czerw, M. Terrones, J. Chaerlier, X. Blasé, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. terrones, D. Takleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle and D. L. Karoll. “Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes”. *Nano Lett.*, **1**:457–460, 2001.
- [59] A. Zamudio, et al. “Efficient anchoring of silver nanoparticles on N-doped carbon nanotubes”. *Small*, **2**:346–350, 2006.
- [60] M. Dehonor, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, C. Gauthier,é,@ H. Terrones and M. Terrones. “Nanotube brushes: Polystyrene grafted covalently on CN_x nanotubes by nitroxide-mediated radical polymerization. *Chem. Commun.*, **14**:5349–5351, 2005.
- [61] L.L. Hench and J.K. West. “The Sol – Gel Process”. *Chem. Rev.*, **90**:33–72, 1990.
- [62] L. C. Klein. “Sol-gel procesing of silicates”. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**:227–248, 1985.
- [63] R. W. Siegel. “Nanophase materials assembled from atomic clusters”. *MRS Bull.*, **15**:60–67, 1990.

- [64] L. Ji, J. Lin and H.C. Zeng. "Formation route of carbon nanotubes in a gel matrix". *Chem. Mater.*, **12**:3466–3471, 2000.
- [65] P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S.T. Purcell, J. Le Brusq, J.C. Plenet. "Inclusion of carbon nanotubes in a TiO₂ sol – gel matrix". *J. Non-Cryst. Solids*, **311**:130–137, 2002.
- [66] T. Liua, C. Burgerb, and B. Chu. "Nanofabrication in polymer matrices". *Prog. Polym. Sci.*, **28**:5–26, 2003.
- [67] J. González Hernández et al. "Vidrios de SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel:revisión ". *Superficies y vacío*, **11**:1–16, 2000.
- [68] D. Meneses et. al. "Thermal Transformations of Encapsulated Ferromagnetic Nanoparticles in Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Embedded in SiO_x Matrices: A Magnetic Study". *por enviarse*, , 2009.
- [69] A. Jorio et. al. "Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy". *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**:2311–2336, 2004.
- [70] K. Lipert et al. "Magnetic properties of cementite (Fe₃C) nanoparticle agglomerates in a carbon matrix". *Mater. Sci. Pol.*, **25(2)**:399–404, 2007.

Capítulo 5

Microestructuras de nanotubos de carbono alineados

5.1. Introducción

Existen diferentes métodos de modelado que han sido utilizados para fabricar nanoensambles en distintos tipos de sustratos. Uno de ellos es la litografía, perfeccionada para usarse mediante un microscopio de fuerza atómica. Este proceso ha sido utilizado para crear nanoestructuras metálicas sobre sustratos de Si [1–3]. Un método alternativo para generar patrones es la nanolitografía, en la cual se forman estructuras de dióxido de Si sobre sustratos de Si [4, 5]. Otros autores han reportado la formación de patrones espontáneos de nanoestructuras cristalinas autoorganizadas durante el crecimiento epitaxial o por erosión iónica de obleas semiconductoras [6]. Recientemente, se han utilizado tecnologías más sofisticadas, como “*focused ion beams*” [7, 8] o “*electron beam*” [9] que llegaron a desplazar a la litografía, desafortunadamente la mayoría de estos nuevos métodos tienen la desventaja de ser muy costosos y difícil de utilizarlos para una producción masiva.

Sin embargo, existen métodos de grabado baratos, tales como la anodización de superficies de Si [10], en donde se usan diferentes tipos de mascarillas o templetes; esto permite controlar la periodicidad y las dimensiones de las nanoestructuras [11]. Estos templetes podrían ser utilizados para crecer arquitecturas de carbono [12], por ejemplo, se ha logrado crecer manojos de nanotubos de carbono de múltiples

paredes (MWNTs) sobre silicio y sobre substratos de silica usando películas de ITO (*Indium Tin Oxide*) como mascarilla [13]. Cao y colaboradores han fabricado arquitecturas tridimensionales de MWNTs en SiO₂-Si usando el método de substrato selectivo combinado con el uso de mascarillas pre grabadas [14]. Otros autores han usado litografía por haz de electrones para grabar patrones de líneas de Ni los cuales fueron empleados para el crecimiento de nanoestructuras de carbono [15, 16]. En este contexto, Hata y colaboradores han crecido estructuras de nanotubos altamente orientados usando CVD asistido por agua [17], por otro lado, Fan y colaboradores, lograron pregrabar substratos de silicio poroso y de silicio plano para crecer arreglos de nanotubos de carbono alineados [18]. Similarmente, el grupo del profesor Terrones también ha crecido MWNTs alineados sobre películas de Co grabadas por láser. [19]

Todos los métodos de grabado descritos, pueden ser eficientes. Sin embargo, es necesario explorar la posibilidad de generar patrones uniformes de nanopartículas usando rutas escalables y de bajo costo que permitan evitar el uso de técnicas de litografía sofisticadas y costosas. Con este objetivo en mente, se descubrió que las burbujas de hidrógeno pueden formar patrones homogéneos sobre superficies de silicio poroso durante un ataque químico [20, 21] En este capítulo se explora una técnica para oxidar de manera selectiva substratos de Si con el objetivo de crecer nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (MWNTs-CN_x). Debemos enfatizar que la fabricación de silicio poroso, involucra el crecimiento electroquímico de silicio cristalino (c-Si) usando ácido fluorhídrico (HF). En general, el silicio poroso consiste de una estructura que contiene redes de silicio nanocristalino rodeados de aire. Debido a este tipo de estructura, el silicio poroso podría presentar áreas superficiales con estas características y ser usadas en la fabricación de dispositivos fotónicos y optoelectrónicos.

5.2. Síntesis de micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados

En esta sección se presenta el método de crecimiento de nuevos microarreglos de MWNTs-CN_x en forma de cactus, flores, volcanes y pasteles, los cuales fueron

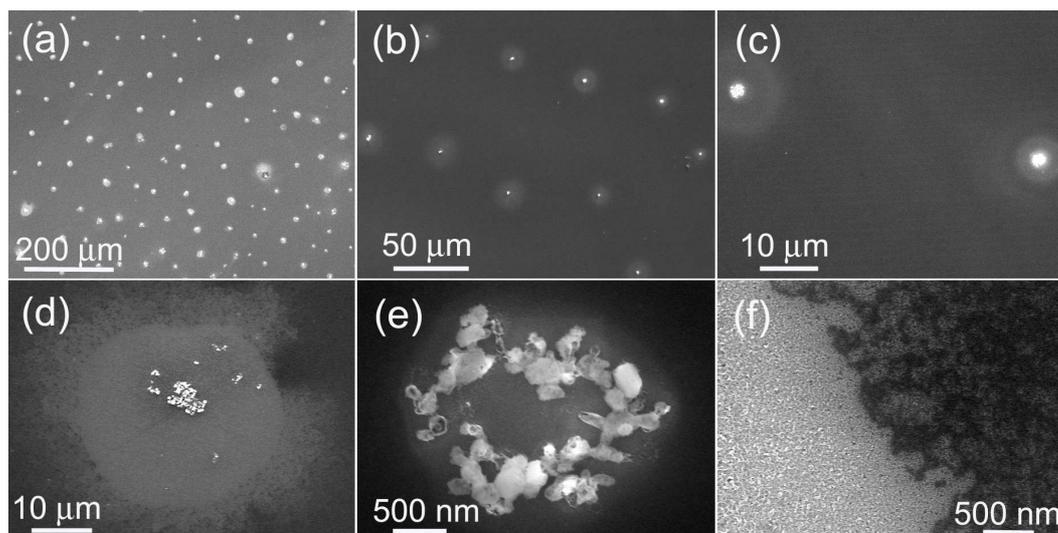


Fig. 5.1: Micropatrones circulares crecidos preferencialmente. Imágenes de SEM de micropatrones circulares crecidos preferencialmente en las zonas aledañas a la superficie del silicio poroso atacado químicamente, usando una densidad de corriente de 3 mAcm^{-1} durante 333 s. En (a) se observan micro anillos separados de 50 a $100 \mu\text{m}$ unos de otros; (b) y (c) los micro anillos son distribuidos de forma aleatoria en el sustrato de Si; (d) micro cristales de sales de fluoruro acumulados en el centro de la imperfección; (e) sales de Si/F/Na/Ca acumuladas en el centro de las regiones circulares; (f) al realizar una magnificación de la región alrededor de la zona circular, se observa que presenta diferentes tipos de porosidad.

crecidos por pirólisis de una solución de ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ /tolueno (C_7H_8) / bencilamina (PhCH_2NH_2) a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre sustratos de Si; atacados electroquímicamente con HF [22].

5.2.1. Proceso de ataque electroquímico de los sustratos de Si.

Los sustratos utilizados fueron obleas de Si cristalino tipo p^{++} , dopado con boro. Con resistividades eléctricas entre $.001$ y $.005 \Omega\text{cm}^{-1}$ con orientación (100). Estos sustratos fueron sometidos a un ataque químico mediante un proceso electroquímico en el cual se utilizó Pt como cátodo. Los sustratos de Si fueron inmersos en una mezcla de HF (48 wt %), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (98 %), y glicerol (99.9 %) con una relación volumétrica de 3:7:1.

La anodización comienza cuando se aplica una corriente constante entre el sustrato de Si y el electrolito mediante un circuito electrónico, el cual puede controlar el proceso de anodización. Las densidades de corriente usadas para el ataque de los sustratos fueron de entre 3 y 10 mAcm^{-2} . Se utilizaron altas y bajas densidades

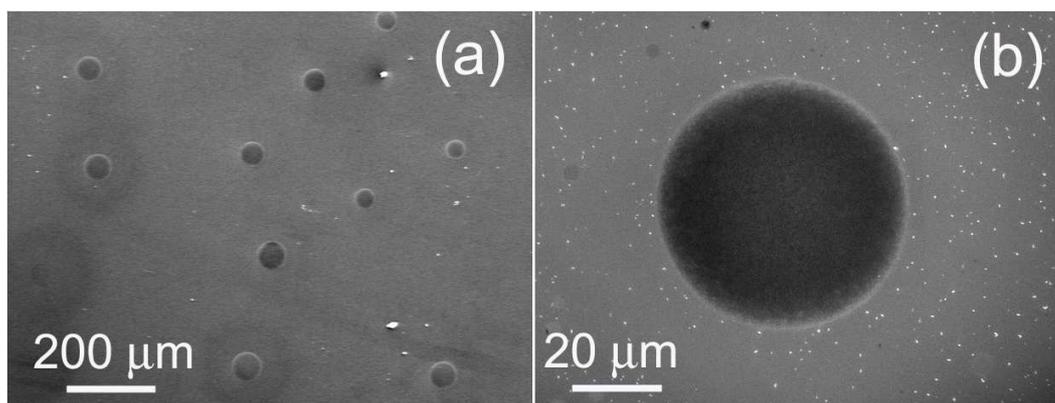


Fig. 5.2: Imagen de SEM de un micropatron circular. Este tipo de patrones se forma principalmente por los residuos dejados por la superficie porosa crecida usando una densidad de corriente de 4 mA^{-2} por 300 s manteniendo circulando el electrolito. (a) Imagen de resolución moderada en donde se observa que el diámetro de los micropatrones oscila entre 40 y $60 \mu\text{m}$ y se encuentran separados de 200 a $300 \mu\text{m}$; (b) aquí se observa que la zona central está libre de sales cristalinas, pero existen pequeñas nanopartículas que se encuentran distribuidas alrededor de la superficie.

de corriente para formar una segunda capa de silicio poroso bajo la primera capa, esto, para controlar la formación de patrones en el sustrato atacado. El tiempo de anodización osciló entre 20 y 350 s.

En la figura 5.1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de los patrones creados sobre la superficie de los sustratos los cuales se formaron al aplicar una corriente de 3 mA Cm^{-2} y un ataque químico durante 333s.

Es importante mencionar que durante el ataque químico, se puede controlar la creación de burbujas de H_2 en función del cambio de corriente y de la solución de HF. La combinación de la corriente y el flujo del electrolito en el sustrato, genera micropatrones ricos en SiO_x con diferentes formas y tamaños.

5.2.2. Crecimiento de arreglos de MWNTs- CN_x

Se preparó una solución de ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)/bencilamina (PhCH_2NH_2)/tolueno (C_7H_8) mezclada con una proporción en peso de 2.5:73:24.5. La solución se transfirió al generador de aerosol de la configuración del CVD. Las obleas de silicio atacadas químicamente (sustratos) se colocaron en el interior del tubo de cuarzo utilizado en el montaje experimental de la técnica CVD, el cual a su vez se coloca en los hornos tubulares para elevar la temperatura y de esta forma pirolizar la solución.

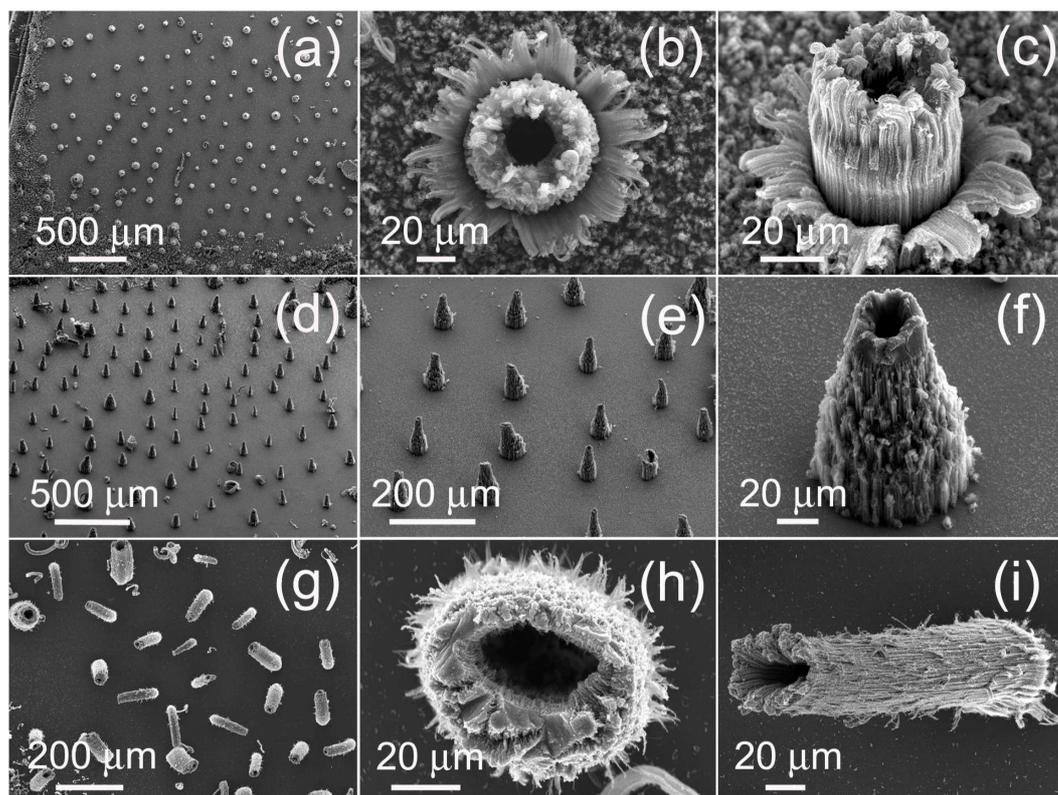


Fig. 5.3: Micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados. Imágenes de micro-arreglos de nanotubos de carbono crecidos con CVD, usando diferentes substratos con las mismas condiciones experimentales. (a-c) Diferentes magnificaciones de arreglos de micro-flores de CN_x , estas estructuras presentan un diámetro de 100 nm y un centro hueco circular de 30 nm, estos tubos fueron crecidos en substratos de Si poroso. (d-f) las nanoestructuras en forma de volcanes (micro) están formadas por CN_x alineados, lo cuales también fueron crecidos sobre substratos de Si poroso.

El flujo de gas (Ar) de arrastre (de $\approx 0.3 \text{ Lmin}^{-1}$) se hizo pasar dentro del tubo de cuarzo cuando se alcanzó una temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$. En este momento se activó el generador de aerosol por 15 minutos y el flujo de Ar se incremento a 2.5 Lmin^{-1} . Después de 15 minutos el flujo se cambió nuevamente a su valor inicial (0.3 Lmin^{-1}) y se espero a que el sistema llegara a temperatura ambiente. Una vez que el sistema se enfrió se retiraron los substratos y se analizaron por microscopía electrónica de barrido.

La Fig. 5.3 muestra diferentes micro-arreglos de MWNTs- CN_x formados después del proceso CVD sobre los substratos mostrados en las figuras 5.1 y 5.2. Aquí se muestran tres diferentes tipos de microestructuras: a) tipo flores, b) tipo volcán y c) tipo cactus.

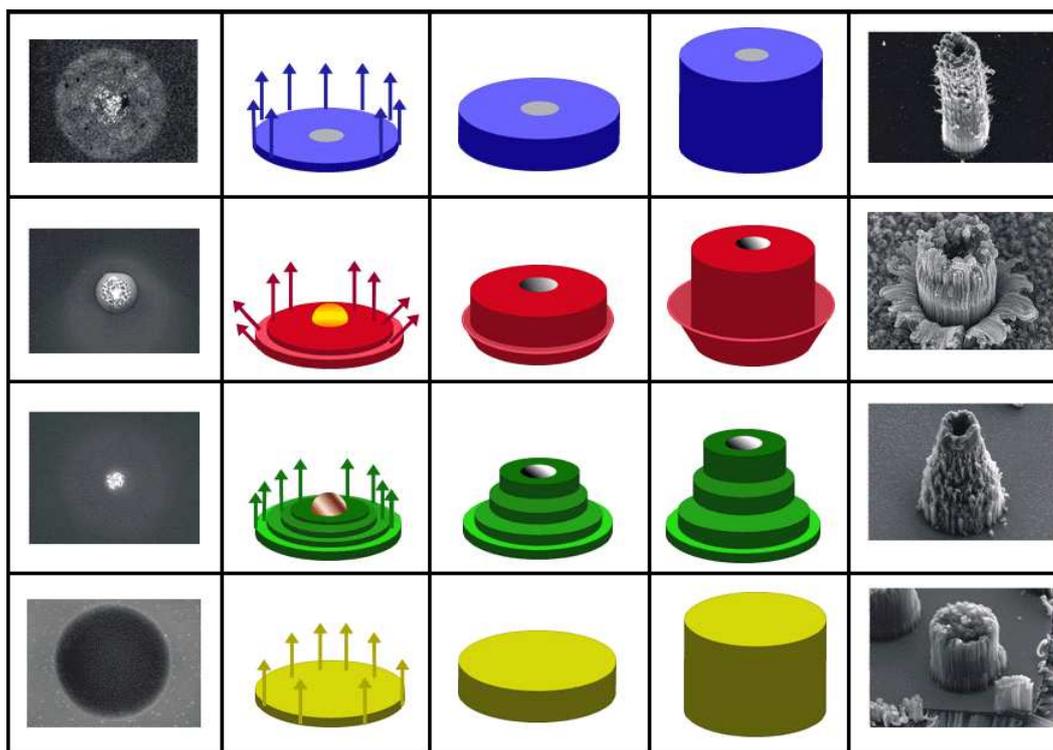


Fig. 5.4: Modelos de crecimiento. La columna del lado derecho corresponde a las imágenes de SEM de los patrones circulares típicos obtenidos después del proceso electroquímico para obtener silicio poroso de baja densidad. Las imágenes de la columna de la derecha muestran el crecimiento de las micro-arreglos de nanotubos alineados y el crecimiento de patrones después del proceso CVD. Las tres columnas centrales muestran los modelos propuestos para el crecimiento de los nanotubos en cada caso. Las flechas indican la dirección de crecimiento y su tamaño representa su velocidad de crecimiento.

5.2.3. Mecanismo de crecimiento propuesto.

El crecimiento de los nanotubos de carbono es de cuatro formas diferentes, las cuales se pueden ver en la Fig. 5.4. La primera columna muestra la morfología de los defectos circulares atacados electroquímicamente sobre sustratos de silicio poroso, y la última columna representa los arreglos de nanotubos de carbono producidos (cactus, flores, volcanes y pasteles) después del proceso CVD, sobre la superficie atacada electroquímicamente correspondiente. Las tres columnas centrales muestran el proceso de crecimiento de los nanotubos asociado a cada arreglo. Las flechas indican la dirección de la precipitación y aglomeración del carbono. El tamaño de las flechas representa la respectiva razón de crecimiento de carbono. Todos los defectos en los sustratos contienen una película delgada de SiO_x y es sabido que esto los hace excelentes sustratos para la producción de diferentes tipos de nanotubos de carbono por el método CVD (con soluciones de ferroceno/hidrocarburo a temperaturas de $800\text{-}900^\circ\text{C}$). En este contexto, Cao et al. [14] ha establecido que el tamaño y razón

de crecimiento de MWNTs-CN_x depende en gran medida del espesor de la película de SiO_x. Por lo tanto este es un factor muy importante que determina el crecimiento de estas nuevas morfologías de arreglos de nanotubos crecidas sobre defectos localizados sobre sustratos de silicio poroso. Por ejemplo, en el caso de los cactus, el crecimiento uniforme esta en forma de anillo que da como resultado esta microestructura, se debe principalmente a que la parte que conforma en anillo está oxidada uniformemente y en el centro existen impurezas que impiden el crecimiento de los nanotubos. En el caso de los volcanes la oxidación no es uniforme y disminuye a medida que nos alejamos del centro en el cual también tiene impurezas que impiden el crecimiento. En el caso de las flores, la oxidación es uniforme en una región y en otra muy pequeña colocada en la parte externa del anillo que forma la parte central de la flor esta ligeramente inclinada dando como consecuencia un crecimiento que asemeja a los pétalos de una flor. En el caso del pastel, la oxidación es uniforme en toda la región del círculo y no hay impurezas que impidan el crecimiento de los nanotubos de carbono.

Con la finalidad de eliminar lo más posible el carbono amorfo en la superficie de los micro-arreglos crecidos, se les aplicó un tratamiento térmico para oxidar un poco su superficie. La Fig. 5.5 muestra dos ejemplos de los microarreglos después de la oxidación. La Fig. 5.5 (a-c), muestra diferentes magnificaciones para los microarreglos tipo volcán después de 30 s de oxidación a 600 °C en aire. Se observa que la punta de las microestructuras tipo volcán se comprime debido a las reacciones químicas del carbono con el oxígeno. Cuando los microarreglos de flores son oxidados Fig 5.5 (d-f) el carbono amorfo que se encontraba en la puntas de las microestructuras alineadas es eliminado, y los manojos de nanotubos que se encontraban en la parte tubular central se curvan hacia adentro.

5.3. Síntesis de nanotubos de carbono alineados sobre micro lajas de cuarzo.

En esta sección se presentan un nuevo tipo de micro arreglo de nanotubos de carbono alineados (MWCNTs), lo cuales fueron crecidos sobre sustratos de cuarzo de

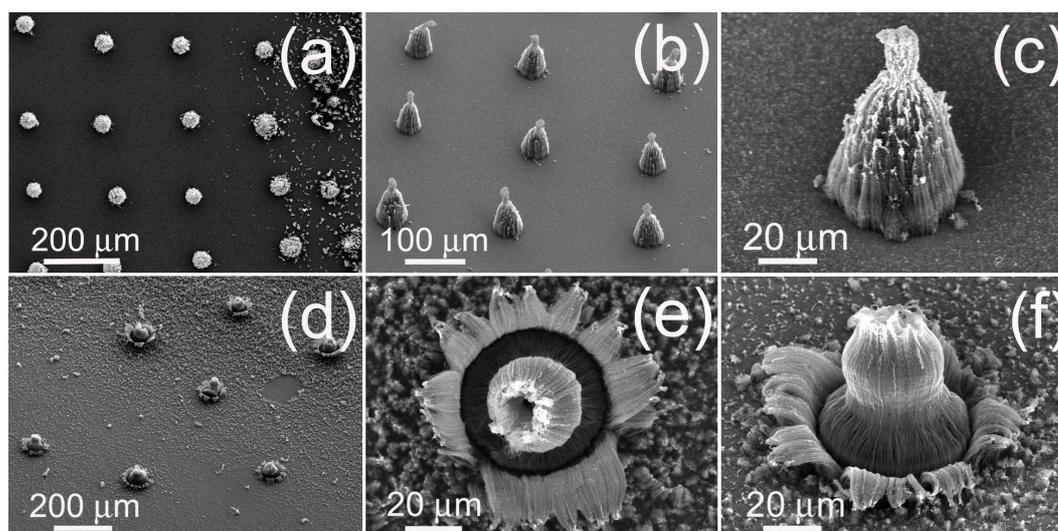


Fig. 5.5: Imagen de SEM de micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados después de someterse a un tratamiento de oxidación. (a-c) micro-arreglos tipo cactus y (d-e) micro-arreglos tipo flores. (c) Después del proceso de oxidación los huecos de los micro-arreglos en forma de cactus se cierran y se forma óxido de Fe en la parte superficial del arreglo. (f) para los arreglos tipo flor, los nanotubos de carbono centrales se curvan hacia el centro y los nanotubos externos se curvan hacia afuera.

forma irregular a los que hemos denominado “lajas”. Estas nanoestructuras alineadas fueron crecidas usando el método de CVD. Se muestran algunos de los resultados de la caracterización morfológica obtenidos. Cabe aclarar que este proyecto está en proceso y que solo se presenta una discusión preliminar que sin embargo merece una atención particular por la importancia del tema que se toca en este capítulo.

5.3.1. Micro-lajas de cuarzo

Las microlajas fueron obtenidas a partir de los residuos generados al cortar substratos de cuarzo, usando el lápiz con punta de diamante. Por el tipo de geometría y dimensiones de los substratos de cuarzo, se asemejan a una laja de piedra (ver Fig. 5.6), es por ellos que le hemos denominado micro-lajas de cuarzo.

Las micro-lajas fueron sometidas a un proceso de limpieza, la cual consistió únicamente en sonicarlas en presencia de alcohol durante 5 minutos y en acetona nuevamente 5 minutos.



Fig. 5.6: Lajas de piedra. En esta figura se muestran algunas lascas de piedra, comúnmente utilizadas para la construcción de bardas. La forma de estas estructuras, se asemeja a las que presentan los micro cortes de cuarzo utilizados como sustratos para el crecimiento de micro arreglos de nanotubos de carbono alineados. Se puede observar que las lascas son estructuras cuyo espesor generalmente no es constante y tienen geometrías irregulares.

5.3.2. Crecimiento de arreglos de MWNTs alineados por CVD

Se preparó una solución de 2.5% en peso de ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) y 97.5% en peso de tolueno (C_7H_8). La solución se transfirió al generador de aerosol de la configuración del CVD. Las micro lascas se colocaron en el interior del tubo de cuarzo utilizado en el montaje experimental de la técnica CVD, el cual a su vez se coloca en los hornos tubulares para elevar la temperatura y de esta forma pirolizar la solución.

El flujo de gas (Ar) de arrastre (de $\approx 0.3 \text{ Lmin}^{-1}$) se hizo pasar dentro del tubo de cuarzo cuando se alcanzó una temperatura de 850 °C. En este momento se activó el generador de aerosol por 15 minutos y el flujo de Ar se incrementó a 2.5 Lmin^{-1} . Después de 15 minutos el flujo se cambió nuevamente a su valor inicial (0.3 Lmin^{-1}) y se esperó a que el sistema llegara a temperatura ambiente. Una vez que el sistema se enfrió se retiraron los sustratos y se analizaron por microscopía electrónica de barrido.

5.3.3. Caracterización morfológica de arreglos de MWCNTs crecidos sobre micro-lascas de cuarzo.

Las muestras obtenidas del proceso CVD, fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (ver Fig. 5.7). Se observaron distintos tipos de micro-arreglos, pero todos con el mismo común denominador: presentaban arreglos de nanotubos de carbono visiblemente alineados.

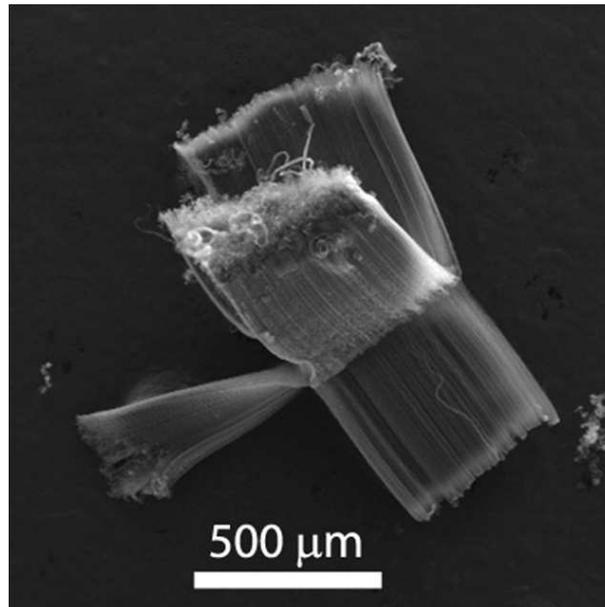


Fig. 5.7: MWCNTs alineados crecidos sobre micro-lajas de cuarzo. En la imagen se puede observar el crecimiento de MWCNTs alineados crecidos en direcciones preferenciales bien definidas, sobre un substrato muy delgado (micro-laja). Al parecer los arreglos de nanotubos crecen de forma alineada por que la micro-laja presenta una serie de superficies planas que favorece el crecimiento de esta forma. Se puede observar que la longitud de los arreglos de MWCNTs crecidos son del orden de micras.

En la Fig. 5.8 se muestra un tipo de micro-arreglo en el cual se observa el grado de alineación de los nanotubos crecidos. Además son nanotubos de carbono muy largos. Se necesita mas estudio para dilucidar si el tipo de crecimiento de estos nanotubos se debe a la morfología de las lajas o a otra causa.

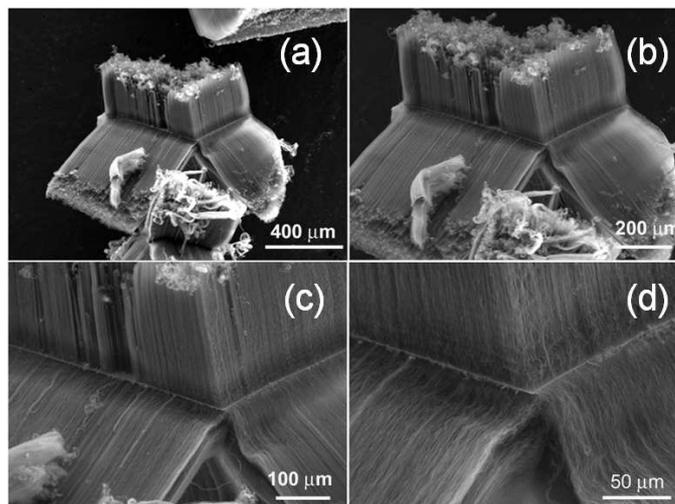


Fig. 5.8: Imagen de SEM de un micro-arreglo de MWCNTs alineados crecidos sobre micro-lajas de cuarzo. (a-d) Micro-arreglo de nanotubos de carbono alineados, crecidos por la técnica de CVD sobre un substrato tipo micro-laja de cuarzo. En (a) se puede observar completamente el micro-arreglo de MWCNTs alineados. Llama la atención la forma tan alineada de los nanotubos la cual se debe principalmente a la morfología del substrato. (f) Al realizar una magnificación se puede observar la micro-laja de cuarzo, sobre la cual crecen los nanotubos ordenados.

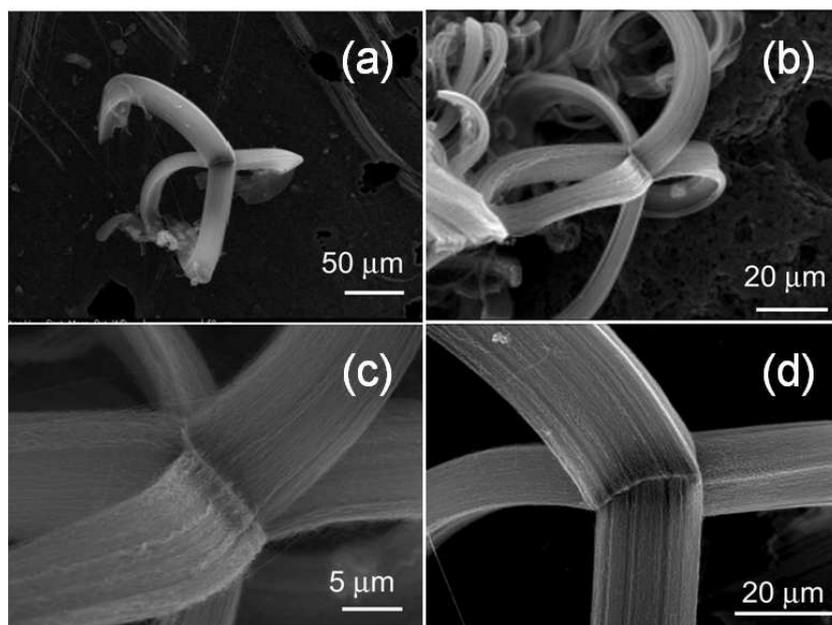


Fig. 5.9: Imagen de SEM de un micro-arreglo de MWCNTs alineados con morfología de multibrazos. (a-d) En esta imagen se observa un nuevo tipo de micro-arreglo de MWCNTs alineados, al que por su morfología hemos llamado pulpo. En (b) se puede observar claramente que los arreglos alineados de nanotubos de carbono, crecen en las caras superficiales (aparentemente planas) de la micro-laja. (d) Aquí se realizó una magnificación y se puede observar de forma mas clara la forma de la micro-laja de cuarzo donde crecen los arreglos de nanotubos de carbono ordenados.

Otro de los micro-arreglos característicos es como el que se muestra en la Fig. 5.9. Debido a la forma que presenta le hemos denominado “pulpo”. En esta imagen se observa que los nanotubos de carbono son muy largos. Al igual que las lajas, los nanotubos de carbono crecen alineados pero como la laja es muy delgada, crecen similares a los tentáculos de los pulpo. Desconocemos hasta el momento cual sea el mecanismo de este tipo de crecimiento.

Para realizar una caracterización mas completa se realizó un mapeo elemental para observar la cantidad de elementos presentes en el micro-arreglo. En la Fig. 5.10 se puede observar el mapeo elemental hecho a al micro-arreglo mostrado en la Fig. 5.9. En el podemos observar claramente que en su totalidad tenemos carbono, mientras que en la zona intermedia se onserva silicio y oxígeno, que son los elementos que forman las lajas.

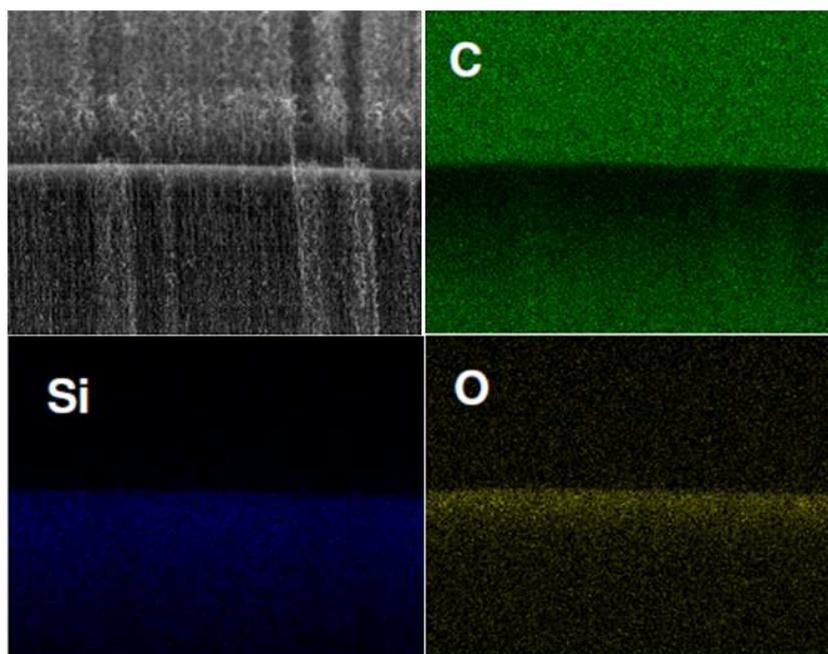


Fig. 5.10: Mapeo elemental de un micro-arreglo de nanotubos alineados con morfología de multibrazos. Se muestra un mapeo elemental hecho al micro-arreglo mostrado en la Fig. 5.9. con morfología de multibrazos.

5.4. Conclusiones

Con respecto a los Micro-arreglos crecidos sobre substratos de Si poroso, podemos concluir hasta el momento lo siguiente:

1) Se logró crecer por primera vez un nuevo tipo de micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados (MWNTs-CN_x), nombrados como: flores, volcanes y cactus. 2) Los substratos fueron atacados químicamente con un sistema electroquímico y ácido fluorhídrico (HF). 3) Los micro-arreglos crecieron sobre los substratos previamente atacados químicamente mediante CVD. 4) El cambio de la densidad de corriente y el tiempo de exposición podrían controlar la formación de patrones y por lo tanto la morfología de los micro-arreglos crecidos.

Con respecto a los micro-arreglos de nanotubos de carbono crecidos sobre micro-lajas de cuarzo podemos decir que:

1) Se crecieron nuevos tipos de micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados, utilizando micro-substratos de cuarzo en forma de lajas. 2) Los nanotubos crecidos fueron MWCNTs mediante el proceso CVD. 3) Una característica importante de este tipo de micro-arreglos es que la longitud de los nanotubos de carbono

alineados es muy grande. 4) Al parecer la morfología de los micro-substratos de cuarzo utilizados es la clave que favorece el tipo de crecimiento de los nanotubos de carbono. 5) Se realizó una caracterización morfológica de los micro-arreglos. 6) Consideramos que hace falta mas caracterización, sobre todo magnética, debido al grado de ordenamiento de los nanotubos de carbono. Sería interesante crecer otro tipo de nanotubos de carbono (MWNTs-CN_x) y observar si existe alguna diferencia en los micro-arreglos.

Referencias

- [1] S. Hoepfner, R. Maoz, S. R. Cohen, L. F. Chi, H. Fuchs, J. Sagiv. “Metal Nanoparticles, Nanowires, and Contact Electrodes Self-Assembled on Patterned Monolayer Templates - A Bottom-up Chemical Approach”. *Adv. Mater.*, **14**:1036–1040, 2002.
- [2] K. Wilder, C. F. Quate, D. Adderton, R. Bernstein, V. Elings. “Noncontact nanolithography using the atomic force microscope”. *Appl. Phys. Lett.*, **73**:25272529, 1998.
- [3] B. A. Wacaser, M. J. Maughan, I. A. Mowat, T. L. Niederhauser, M. R. Linford, R. C. Davis. “Chemomechanical surface patterning and functionalization of silicon surfaces using an atomic force microscope”. *Appl. Phys. Lett.*, **82**:808–810, 2003.
- [4] D. Wouters, R. Willems, S. Hoepfner, C. F. J. Flipse, U. S. Schubert. “Oxidation Conditions for Octadecyl Trichlorosilane Monolayers on Silicon: A Detailed Atomic Force Microscopy Study of the Effects of Pulse Height and Duration on the Oxidation of the Monolayer and the Underlying Si Substrate”. *Funct. Mater.*, **15**:938–944, 2005.
- [5] H. Iwasaki, T. Yoshinobu, K. Sudoh. “Nanolithography on SiO₂/Si with a scanning tunnelling microscope”. *Nanotechnology*, **14**:LVLXII, 2003.
- [6] C. Teichert. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **76**:653–664, 2003.
- [7] K. Arshak and M. Mihova. “State-of-the-art of focused ion beam nanolithography ”. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **7**:193–198, 2005.

- [8] M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register, R. H. Adamson. “Large area dense nanoscale patterning of arbitrary surfaces”. *Appl. Phys. Lett.*, **79**:257–259, 2001.
- [9] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, P. Legagneux, G. Pirio, L. Gangloff, D. Pribat, V. Semet, V. T. Bruenger, J. Eicholz, H. Hanssen, D. Friedrich, S. B. Lee, D. G. Hasko, H. Ahmed. “Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube-based microcathodes for use in a parallel electron-beam lithography system”. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**:693–697, 2003.
- [10] A. Oide, H. Asoh, S. Ono. “Natural Lithography of Si Surfaces Using Localized Anodization and Subsequent Chemical Etching”. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**:G172–G175, 2005.
- [11] H. Asoh, A. Uehara, S. Ono. “Nanopatterning of Si Substrate Using Nanospheres as a Mask for Localized Anodization”. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1-43*:5667–5668, 2004.
- [12] A. Spiegel, L. E. Erickson, P. Schmuki. “Selective Growth of Porous Silicon on Focused Ion Beam Patterns”. *J. Electrochem. Soc.*, **147**:2993–2998, 2000.
- [13] S. Agrawal, M. J. Frederick, F. Lupo, P. Victor, O. Nalamasu, G. Ramanath. “Directed Growth and Electrical- Transport Properties of Carbon Nanotube Architectures on Indium Tin Oxide Films on Silicon-Based Substrates”. *Adv. Funct. Mater.*, **15**:1922–1926, 2005.
- [14] A. Y. Cao, P. M. Ajayan, G. Ramanath, R. Baskaran, K. Turner. “Silicon oxide thickness-dependent growth of carbon nanotubes”. *Appl. Phys. Lett.*, **84**:109–111, 2004.
- [15] B. Q. Wei, Z. J. Zhang, G. Ramanath, P. M. Ajayan. “Lift-up growth of aligned carbon nanotube patterns”. *Appl. Phys. Lett.*, **77**:2985–2987, 2000.
- [16] K. B. K. Teo, M. M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, D. Pribat. “Uniform patterned

- growth of carbon nanotubes without surface carbon". *Appl. Phys. Lett.*, **79**:1534–1536, 2001.
- [17] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes". *Science*, **306**:1362–1364, 2004.
- [18] S. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T.W. Tomblor, A. M. Cassell, H. J. Dai. "Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties". *Science*, **283**:512–514, 1999.
- [19] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H.W. Kroto, D. R. M. Walton. "Controlled production of aligned-nanotube bundles". *Nature*, **388**:52–55, 1997.
- [20] L. Saraf, D. R. Baer, Z. M. Wang, J. Young, M. H. Engelhard, S.Thevuthasan. "Hydrogen bubbles and formation of nanoporous silicon during electrochemical etching". *Surf. Interface Anal.*, **37**:555–561, 2005.
- [21] F. S. Ou, L. V. Sarat, D. R. Baer. " ". *Appl. Phys. Lett.*, **88**:43113, 2006.
- [22] E. Muñoz Sandoval et al. "Architectures from Aligned Nanotubes Using Controlled Micropatterning of Silicon Substrates and Electrochemical Methods". *Small*, **3(7)**:1105–1280, 1997.

Capítulo 6

Conclusiones generales

En este trabajo de tesis hemos realizado un estudio experimental detallado de diferentes nanoestructuras con propiedades magnéticas utilizando para tal efecto diferentes técnicas de síntesis y de caracterización. En primer lugar, se presentaron los resultados del estudio del sistema tricapa Ag/Co/Ag fabricado con la técnica *sputtering* que tenemos en el laboratorio de películas delgadas de la División de Materiales Avanzados. Se encontró que en este sistema, no obstante que presenta una morfología superficial muy rugosa, se presenta un fenómeno magneto-óptico muy interesante, el cual consiste en que la excitación del plasmón-polaritón superficial debido a las capas de plata, aumenta la señal magneto-óptica del sistema.

En segundo lugar, se presentaron los resultados del estudio del sistema $\text{SiO}_x\text{-CN}_x$, producido mediante un proceso de sol-gel, y al cual se le midieron las propiedades magnéticas. Este sistema presenta varios comportamientos interesantes al ser tratado térmicamente a 1000 °C por una hora. Entre los que destaca es la síntesis de magnetita en el interior de la matriz de SiO_x . Se presentan también las propiedades magnéticas de estos compuestos entre las cuales se puede observar un comportamiento anómalo de coercividades extremadamente grandes a bajas temperaturas cuando se usan MWNTs- CN_x tratados térmicamente. Desconocemos hasta el momento a que se debe este efecto. Actualmente estamos realizando más investigaciones para encontrar la respuesta.

En tercer lugar se presentaron los resultados obtenidos de la fabricación de microarreglos de nanotubos de carbono alineados crecidos sobre sustratos de Si atacado

químicamente y sobre micro-substratos de cuarzo.

En general podemos decir que en este trabajo de tesis se tuvieron las siguientes contribuciones:

i) Se utilizaron diversas técnicas para fabricar tres sistemas nanoestructurados con propiedades magnéticas. Fundamentalmente la técnica de *sputtering* para las tricapas Ag/Co/Ag; la de CVD y de sol gel para la producción de compuestos de CN_x-SiO_x ; y la de CVD combinada con la electroquímica para producir micro-arreglos de nanotubos de carbono alineados; ii) se utilizó el estado del arte de la microscopía electrónica para la caracterización morfológica y química; iii) en el sistema Ag/Co/Ag se encontró que el efecto del cobalto ferromagnético es importante y mejora las propiedades magneto-plasmónicas de la plata en la estructura propuesta lo cual está de acuerdo a los resultados del análisis teórico; iv) en el sistema compuesto de CN_x-SiO_x se encontraron comportamientos magnéticos interesantes consistentes en el hecho de que en los nanotubos CN_x con tratamientos térmicos existe una fuerte interacción físico-química de las partículas ferromagnéticas con las paredes del nanotubo de carbono a tal grado que los corta. Además, aunque no hay evidencia de este hecho en el sistema CN_x-SiO_x es muy posible que suceda dado que a la temperatura de 800 °C y 1000 °C se presenta una fase magnética que muy posiblemente es la de la magnetita de acuerdo a los resultados de rayos X; v) los micro-arreglos de nanotubos de carbono fueron fabricados en diversas geometrías y formas, usando Si; atacado electroquímicamente, y micro-lajas de cuarzo; vi) En el caso de los micro-arreglos de nanotubos alineados crecidos sobre micro-lajas de cuarzo, se tiene como perspectiva, crecer otro tipo de nanotubos, para comparar los micro-arreglos; vii) Debido al alto ordenamiento de los micro-arreglos de nanotubos de carbono, sería interesante crecer nanotubos con nanoalambres en su interior y realizar una caracterización magnética. El efecto del campo magnético en nanoestructuras depende mucho de la estructura morfológica, cristalina y química. En este sentido es posible introducir nanopartículas en sistemas en bulto, cuyo comportamiento magnético no ofrece alguna perspectiva tecnológica, al introducirles nanopartículas ferromagnéticas los convierta en sistemas potencialmente apropiados para aplicaciones ópticas o de grabación magnética. Esto es uno de los aspectos importantes que muestra el

trabajo de investigación doctoral presentado en esta tesis.