

## FABRICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO MEDIANTE LA TÉCNICA DE PLASMA CVD CON SISTEMA DE CALEFACCIÓN INTERNA

C. Lasorsa<sup>1,2</sup>, M. Pérez<sup>1</sup>, I. Tropper<sup>1</sup>, A. Lamagna<sup>1</sup>, A. Boselli<sup>1</sup>, R. Versaci<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Gcia. Invest. y Aplic. no Nucleares. Comisión Nacional de Energía Atómica. ARGENTINA

<sup>2</sup>Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo. ARGENTINA

<sup>3</sup>Unidad Energía Nuclear. Comisión Nacional de Energía Atómica. ARGENTINA

E-mail (autor de contacto) lasorsa@cnea.gov.ar

### RESUMEN

*Las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono (CNTs), los convierten en elementos valiosos para su aplicación en microelectrónica, y por lo tanto, constituyen un aporte muy importante en el área de nano tecnología, en nuestro caso en particular, para la fabricación de nano sensores.*

*En el presente trabajo, se muestran los resultados experimentales, discusión, y conclusiones, referidos a su fabricación, mediante la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), en un reactor de tubo horizontal de pyrex, utilizando metano como gas precursor en forma aislada, y con el aporte de gases auxiliares como hidrógeno y argón, a presiones variables, y una descarga de R.F. de 1000w de potencia de salida actuando como medio ionizante, de esta manera, se logró la síntesis de nano tubos de carbono sobre un sustrato de hierro (AISI 316), calefaccionado con una resistencia eléctrica interna, variando la temperatura de proceso de 200°C a 700 °C, el mismo se utilizó recubierto con nitrato férrico  $Fe(NO_3)_3$ , hidróxido férrico  $Fe(OH)_3$ , y sin recubrir, los cuales cumplieron la función de catalizador y centro de nucleación.*

*Los resultados obtenidos dependieron de las diferentes condiciones de proceso, las cantidades producidas por proceso son de aproximadamente 0,1gr, la morfología y dimensiones de los mismos resultaron satisfactorias, siendo la longitud promedio de 8µm, el diámetro promedio de 40nm, resultando aptos para ser utilizados en la fabricación de nano sensores. Se observó que con el aumento de temperatura el diámetro del nanotubo tiende a disminuir, la disminución de potencia de radiofrecuencia y temperatura simultáneamente, favorece la aparición de estructuras esféricas, el uso de hidrógeno en el proceso inhibió la formación de nanotubos.*

Palabras clave: nano tubos, radiofrecuencia, descarga continua, carbono.

Tópico 6 Innovación (área A)

### 1. INTRODUCCIÓN.

Se han desarrollado nano sensores para la detección de especies químicas que constituyen herramientas básicas en nanotecnología. Cada sensor consiste en una nanoestructura cuyo núcleo está constituido por una red de nanotubos de carbono, y un par de electrodos como transmisores de señal. Éste es un tipo de sensor electroquímico que se basa en la transferencia de carga de un electrodo a otro, de modo que cualquier alteración en la estructura del nanotubo, producirá alteraciones en su resistencia eléctrica, lo que dará lugar a la modificación de la señal, brindando información sobre un cambio, que podrá ser de origen químico, como en el caso de sensores de gases, o biológico, en este último caso, registrando la alteración de anticuerpos ante la presencia de antígenos específicos a ellos, encontrándose estos sensores en etapa de investigación avanzada[1-2]. La enorme ventaja de estos nano dispositivos es que al utilizar nanotubos como elemento sensible, tienen una enorme superficie específica, que permite una gran exposición permitiendo la adsorción de especies

que se encuentren aún en concentraciones muy bajas, lo que convierte a estos sensores en elementos de alta sensibilidad, con extremada rapidez de respuesta[3].

A estas ventajas, se suma su pequeño tamaño, en algunos casos no alcanzan el centímetro, su poco peso, en el orden de gramos, y su bajo consumo de energía, en algunos casos se limitan a microwatios. Si bien los sensores de última generación tienen un costo relativamente alto, es lícito pensar que su estandarización en el uso los abaratará de manera significativa, permitiendo su utilización en forma masiva.

Estas posibilidades de respuesta encuentran su explicación en los cambios en la configuración electrónica en la superficie del nanotubo, que producen cambios en la corriente eléctrica o en el voltaje, al ser expuestos durante un proceso de detección a elementos específicos cuya identificación se busca. Aplicando esta tecnología a la microelectromecánica (MEMS), se pretende obtener sensores a escala micrométrica.

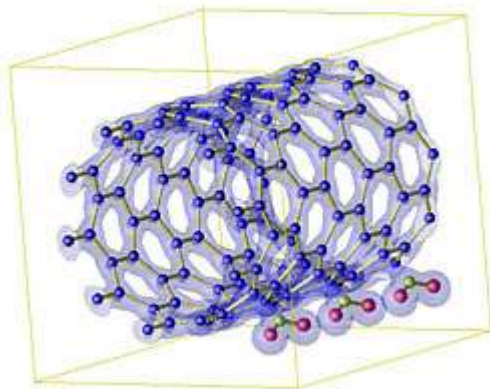


Figura 1 Izquierda estructura de un nanotubo de pared simple.

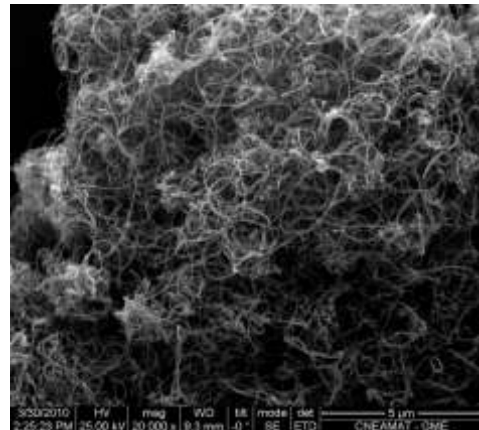


Figura 2. Conglomerado de nanotubos vistos por SEM.

El elemento fundamental de estos micro sensores son los **nanotubos** de carbono, los que están constituidos por estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden de uno a varios nanómetros, siendo los primeros de pared simple, y por ello de mayor sensibilidad, y aquellos que superan los cuatro o cinco nanómetros son generalmente de pared múltiple, pudiéndoselos considerar como el producto del arrollamiento de una lámina de carbono de estructura hexagonal (Fig. 1 izquierda) sobre si misma y en forma concéntrica. Los **nanotubos de carbono** son una forma alotrópica del carbono, como el grafito, el diamante, o los fullerenos. El diámetro y la geometría interna dependen del método de fabricación, y de las variables utilizadas en los mismos[4]. En nuestro caso se fabricaron por la técnica de plasma CVD. Y las variables se detallarán en el punto 2 del presente trabajo.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se utilizó un reactor de RPECVD con una fuente de radiofrecuencia de 13.56 MHz y potencia de salida de 1200 watts con acople inductivo y adaptación de impedancia, cuyas características están ilustradas en la Fig.3. Este equipo fue diseñado y construido expresamente para el presente trabajo. La cámara de vacío está formada por un tubo de vidrio pyrex de 90 cm de longitud y 15 cm de diámetro interno. En sus extremos tiene dos placas de cierre de bronce, con bocas de acceso correspondiente a la entrada y difusor de gases de proceso, porta muestras calefaccionado, y descarga de bomba de vacío.

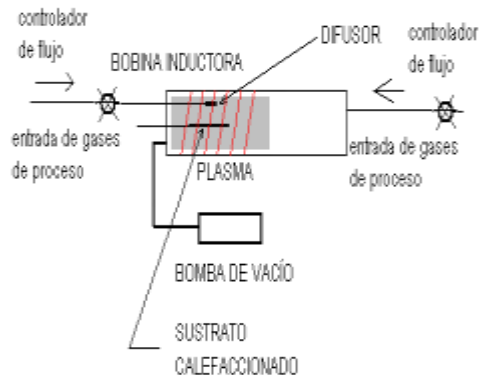


Figura 3. Izquierda esquema del equipo utilizado, Derecha fotografía en servicio

El flujo de metano se controló con un equipo mass flow controller M.K.S., se utilizó metano de UAP (ultra alta pureza), las presiones, inicial y de trabajo se midieron con un medidor capacitivo. Las características morfológicas y dimensiones fueron determinados usando un microscopio electrónico de barrido y transmisión marca Philips provisto de un equipo analizador Edax. [5], y caracterizados por espectrometría Raman [6].

La diferencia fundamental entre este proceso de fabricación, y los métodos convencionales, es que este proceso se basa en el calentamiento del electrodo interno por medio de una resistencia eléctrica ubicada en su interior, siendo este electrodo el lugar específico de formación de los nanotubos, sin necesidad de calefaccionar la totalidad del equipo, que es lo que habitualmente se hace, utilizando un horno externo que abraza la totalidad del mismo, si bien en este trabajo no se superaron los 800°C, esta configuración permitiría hacerlo, y son experiencias que están siendo estudiadas para futuros trabajos, esta posibilidad surge del calentamiento exclusivo del electrodo, lo que no afecta de modo significativo al tubo exterior de pirex en cuanto a la temperatura de trabajo, en los métodos de horno externo eso no sería factible. Tampoco es factible reemplazar el tubo de pirex, dado que cualquier tubo de material ferroso produciría la deposición de nanotubos en el mismo, en particular, por ser el elemento más próximo al horno exterior, y por lo tanto, ser el elemento ferroso de mayor temperatura del sistema. Otras variables del proceso que fueron investigadas son: potencia de radiofrecuencia, presión y caudal del metano durante el proceso, utilización de metano e hidrógeno simultáneamente en distintas proporciones y diferentes temperaturas de proceso. Los parámetros de trabajo se detallan en tabla 1.

Tabla 1 Parámetros de proceso

PRECURSOR (elemento nucleante)	Gases de proceso	Intensidad De corriente de plasma	Proceso previo	Temp. de proceso	Resultado Ø (promedio)
NITRATO FERRICO $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Metano 100 ccm	0,2A	Oxidación al aire en caliente	600 °C	Muestra 1 Ø 70 nm
HIDRÓXIDO FERRICO $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Metano 100 ccm	0,4A	Reducción con plasma de $\text{H}_2$	650 °C	Muestra 2 Ø 23,42 nm
NITRATO FERRICO $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Metano 30 ccm	0.2 A	Oxidación al aire en caliente	650 °C	Muestra 3 Ø 15,25 nm
NITRATO FERRICO $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Metano 30 ccm	0,4 A	Oxidación al aire en caliente	700 °C	Muestra 4 Ø 7,27 nm
NITRATO FERRICO $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Metano 30 ccm	0,1 A	Oxidación al aire en caliente	600 °C	Muestra 5 Microesferas

En todos los casos enunciados, la presión de proceso fue 700 torr (0,92 atm), en el presente trabajo solo se consignan aquellos procesos con resultados positivos.

### Metodología de trabajo

Sobre el electrodo central del equipo, se realiza la aplicación del precursor, a base de nitrato férrico en solución en alcohol isopropílico, ó hidróxido ferroso en solución acuosa, los cuales se aplican en forma líquida, en esta etapa del proceso, se puede dar temperatura al electrodo para producir la oxidación del precursor al aire a presión atmosférica, o cerrar el equipo y realizar un plasma de hidrógeno para realizar la reducción del compuesto, a una presión de 400Torr. Concluido el proceso previo, se produce un vacío de limpieza de 50 mTorr, durante cinco minutos, comenzándose el proceso con el plasma de metano a una presión de 650 Torr durante un tiempo que puede ser de dos horas y media a seis horas, el electrodo central se termaliza a una temperatura de 600/700°C durante todo el proceso. La entrada de los gases de proceso se realiza por dos medios, ingreso por un difusor ubicado sobre la muestra a una distancia del centro de nucleación de 8cm, ingreso desde el extremo del tubo mas alejado a una distancia del centro de nucleación de 70cm.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### Muestra N° 1

Buena producción de nanotubos en cantidad (0,1gr. aprox.), siendo sus características morfológicas y dimensionales las siguientes:

Pared múltiple. Longitud promedio 8µm. Diámetro promedio 70nm. Elemento constitutivo carbono.

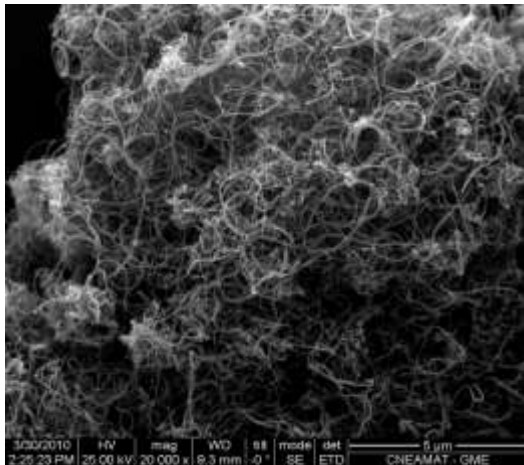


Figura 4 Vista de nanotubos por SEM.

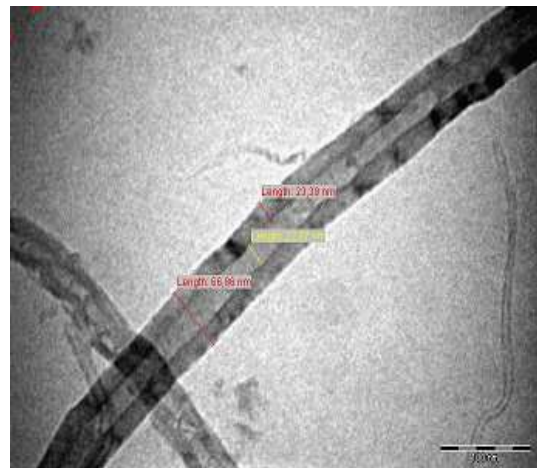


Figura 5 Vista de detalles por TEM.

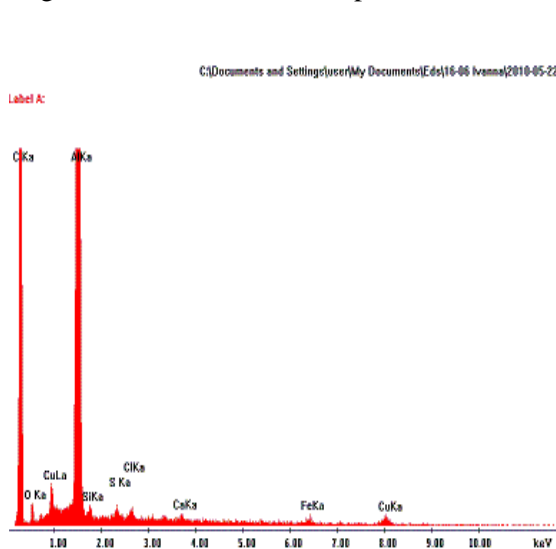


Figura 6 Análisis con EDAX.

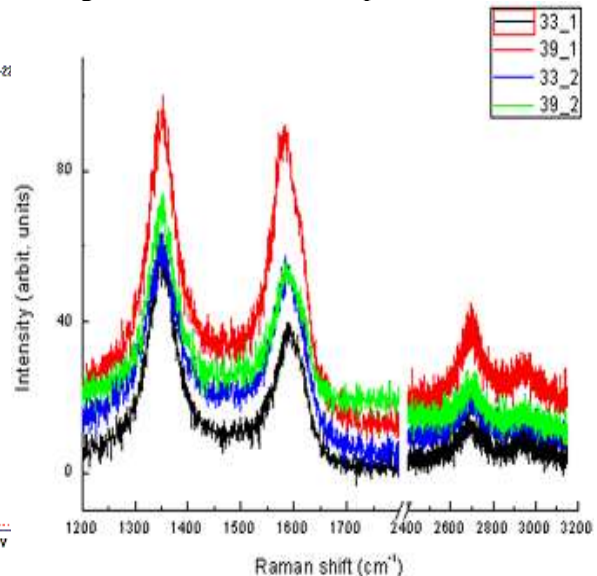


Figura 7 Espectrometría raman

Del estudio de los espectros raman surge que los nanotubos producidos son de pared múltiple[6], tal aseveración es compatible con el diámetro de los mismos. El análisis con edax confirma su composición química.

Muestra N° 2

Escasa producción de nanotubos en cantidad (0,1gr. aprox.), siendo sus características morfológicas y dimensionales las siguientes:

Pared múltiple. Longitud promedio 6µm. Diámetro promedio 23,42 nm. Elemento constitutivo carbono.

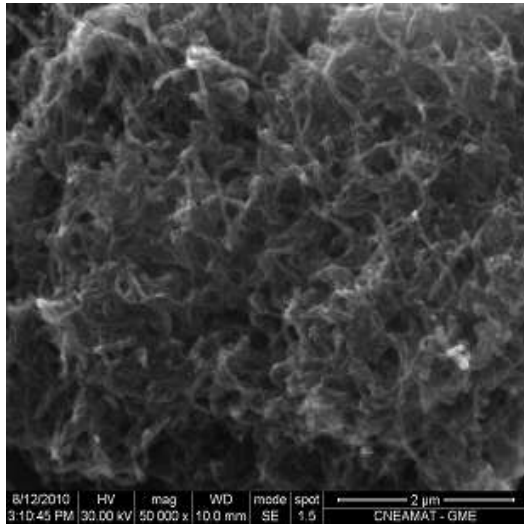


Figura 8 Vista de nanotubos por SEM.

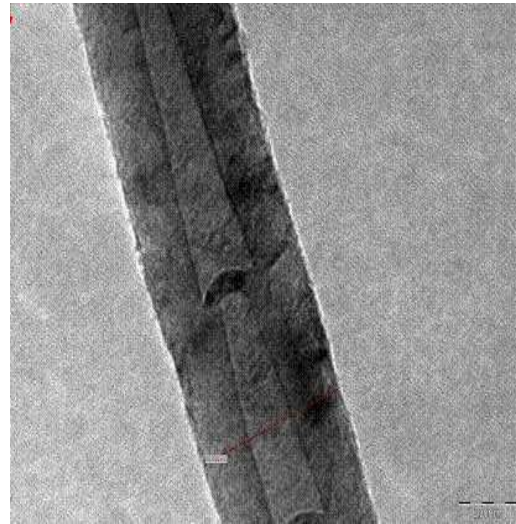


Figura 9 Vista de detalles por TEM.

Muestra N° 3

Buena producción de nanotubos en cantidad (0,1gr. aprox.), siendo sus características morfológicas y dimensionales las siguientes:

Pared múltiple. Longitud promedio 5µm. Diámetro promedio 15,25 nm. Elemento constitutivo carbono.

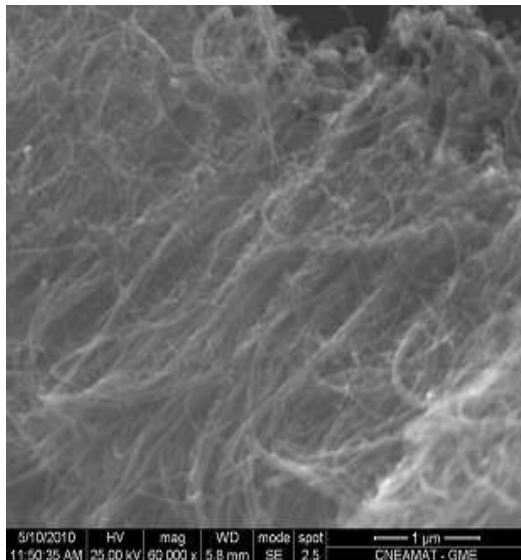


Figura 10 Vista de nanotubos por SEM.

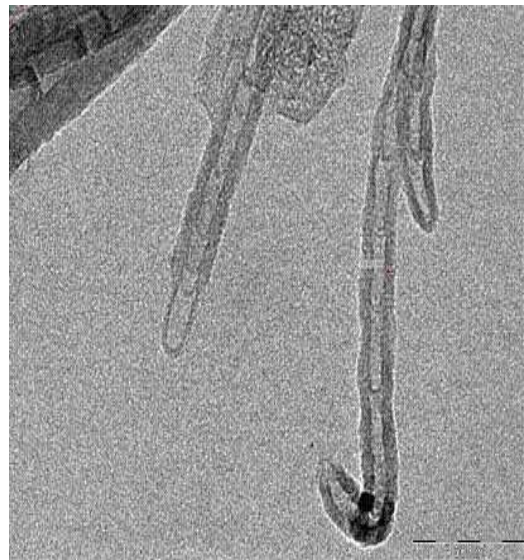


Figura 11 Vista de detalles por TEM.

Muestra N° 4

Buena producción de nanotubos en cantidad (0,1gr. aprox.), siendo sus características morfológicas y dimensionales las siguientes:

Pared múltiple. Longitud promedio 5µm. Diámetro promedio 7,27 nm. Elemento constitutivo carbono.

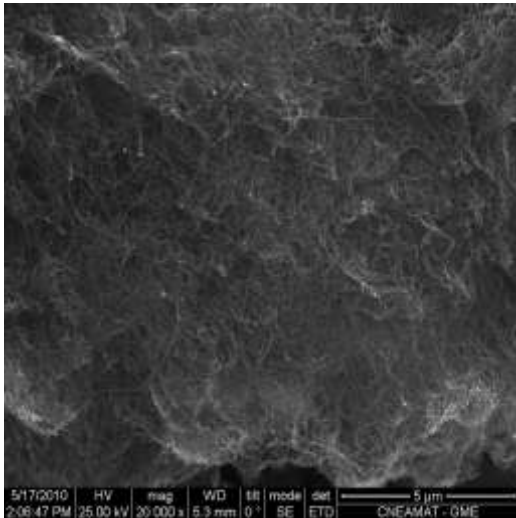


Figura 12 Vista de nanotubos por SEM.

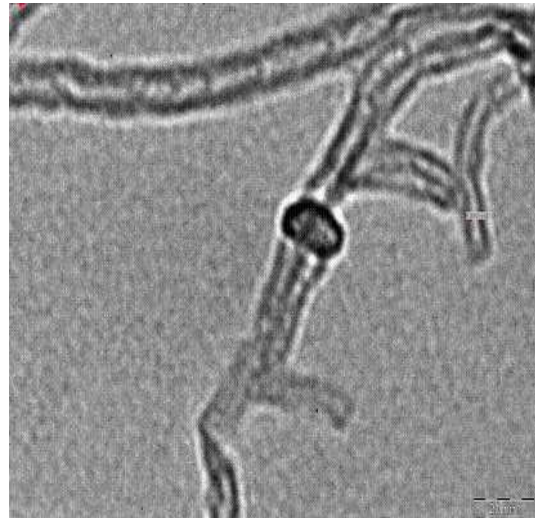


Figura 13 Vista de detalles por TEM.

Muestra N° 5

Producción de nanotubos casi nula, formándose micro esferas, siendo sus características morfológicas y dimensionales las siguientes:

Estructura hueca. Diámetro variable de 20µm a 40µm observándose algunas de 4µm y aún menores. Elemento constitutivo carbono.

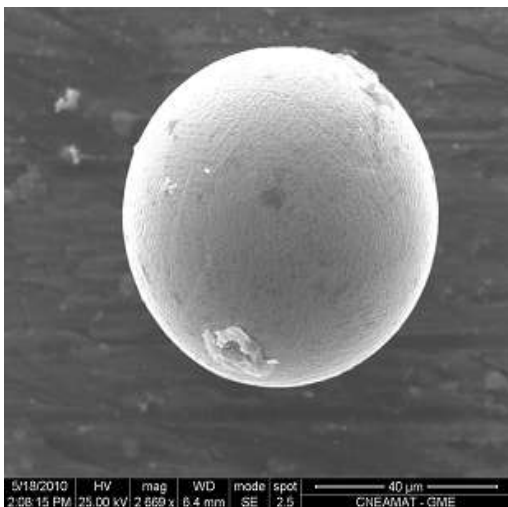
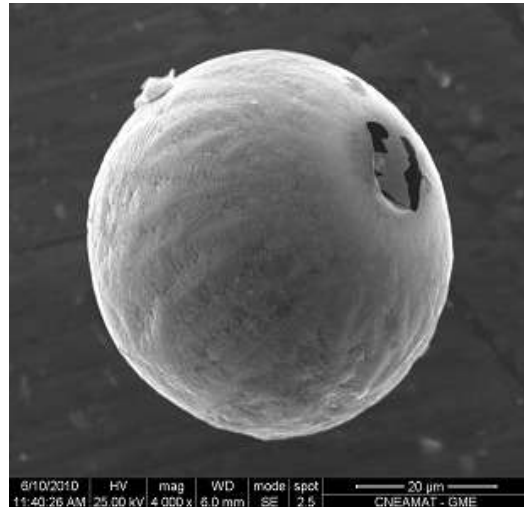


Figura 14 Vista de microesferas de carbono por SEM. Figura 15 Vista de microesferas de carbono por SEM.



#### 4. CONCLUSIONES

Por tratarse de un método de producción de nanotubos de carbono, no convencional, los resultados en cuanto a las cantidades producidas por proceso, de aproximadamente 0,1gr., así como morfología y dimensiones de los mismos, resultaron satisfactorios, siendo utilizables en la fabricación de nano sensores, que fue el motivo que dio origen a este proyecto. Se observó que con el aumento de temperatura el diámetro del nanotubo tiende a disminuir, lo que podría interpretarse como que, a una mayor cinética de las especies, la aglomeración de las mismas se hace más difícil, creándose estructuras menos masivas, por otro lado, los resultados hallados coinciden con otros trabajos consultados[7]. Por otro lado, la disminución de la intensidad de corriente de plasma y temperatura simultáneamente, favorece la aparición de estructuras

esféricas, lo que podría deberse a un fenómeno inverso al anterior, permitiendo una nucleación longitudinal y transversal, que daría origen a la formación de una estructura superficial, la que plegándose sobre si misma determinaría la configuración final de una microesfera.

Es necesario continuar las investigaciones con el cambio de variables de proceso, en particular, temperatura, para lo que este sistema es particularmente apto, y potencia de radiofrecuencia, variables que demostraron ser relevantes en los resultados obtenidos. La aparición de microesferas, lo que resulto casual, pues no fue lo buscado, abre un nuevo espectro de posibilidades, dado que podrían ser muy eficientes portadores de drogas para uso en nano medicina, así como buenos colectores de gases y otros agentes químicos para uso en nano sensores, esperamos que este trabajo, desde su modesta concepción, aporte otra posibilidad de encarar la producción de nanotubos de carbono, y alguna otra estructura, que este maravilloso elemento que es el carbono, quiera brindarnos.

## REFERENCIAS

- 1 **Carbon nanotube** based biomedical agents for heating .  
[www.carbio.eu/publications/.../review\\_hyperthermia\\_v11b.pdf](http://www.carbio.eu/publications/.../review_hyperthermia_v11b.pdf)
- 2 Perez, M.S.; Lerner, B.; Resasco, D.E.; Obregon, P.D.P.; Julian, P.M.; Mandolesi, P.S.; Buffa, F.A.; Boselli, A.; Lamagna, A. Carbon Nanotube Integration with a CMOS Process. Sensors 2010, 10, 3857-3867.
- 3 [PDF] Carbon Nanotube Chemical and Mechanical Sensors, people.nas.nasa.gov/~cwei/**Publication**/cnt\_sensor.pdf –
- 4 The Science and Technology of **Carbon Nanotubes**. Elsevier Science Ltd, 1999. P v. 4. Endo, Morinubo., Iijima, Sumio., et al. Carbon Nanotubes. Pergamon.
- 5 Multi-walled carbon nanotubes on amorphous carbon films R.F. Klie , D. Ciuparu , L. Pfefferle , Y. Zhu. <http://www.personal.rdg.ac.uk/~scsharip/Klie.pdf>
- 6 Carbon nanotubes Edit CRC Press Taylor y Francis, 6000 Broken Sound Parkway NW suite 300, 2006, chapter 6. pag. 154.
- 7 Growth of carbon nanotubes by the catalytic decomposition of methane over Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: effect of temperature on tube structure Jin-ling SONG, Li WANG, Shou-ai FENG, Jiang-hong ZHAO and Zhen-ping ZHU [xtcl.sxicc.ac.cn/EN/abstract/abstract8731.shtml](http://xtcl.sxicc.ac.cn/EN/abstract/abstract8731.shtml)

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Adriana Dominguez, Pablo Reynoso Peitsch, Patricia Bozzano y Francisco Lovey por las excelentes imágenes tomadas por SEM y TEM. Asimismo a Pedro Pineda Ramos, Juan Ignacio Morales Volosín, y Rocío Laferrara por su colaboración en los trabajos de laboratorio.