

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE SWCNTs SOBRE UN SUSTRATO FLEXIBLE

G. Ortega. Cervantez¹, A. Z. Martínez- Elena², G. L. Rueda- Morales¹, J. Ortiz-López¹

¹Instituto Politécnico Nacional-ESFM, Depto. de Física, U.P.A.L.M, CDMX, México

²Instituto Politécnico Nacional-ESIME, U.P.A.L.M, CDMX, México

Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55375 E-mail: gortegac@ipn.mx

Resumen — Se fabricaron películas delgadas de nanotubos de carbono de pared simple, SWCNTs sobre un acetato comercial flexible. Estas películas fueron caracterizadas por microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido, para conocer su morfología como cambia con el espesor de la película. La caracterización eléctrica fue hecha por el método de 4 puntas y espectroscopia de impedancias. Las medidas de resistencia por 4 puntas están entre 180 y 440 Ω y por el de espectroscopia de impedancias están entre 270 y 780 Ω . Se observa que la resistencia disminuye a medida que el número de depósitos aumenta (espesor de la película). Por el método de espectroscopia de impedancias también se vio que la resistencia para cada película se mantiene constante en todo el intervalo de frecuencias analizado. Estas películas pueden ser utilizadas como electrodos en dispositivos optoelectrónicos, de acuerdo a las propiedades eléctricas estudiadas.

Palabras Clave – Espectroscopía de Impedancias, Películas delgadas, SWCNTs.

Abstract — Thin films of single-walled carbon nanotubes, SWCNTs, were fabricated on a flexible commercial acetate. These films were characterized by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, to know their morphology as it changes with the thickness of the film. The electrical characterization was done by the 4-point method and impedance spectroscopy. The resistance measurements for 4 points are between 180 and 440 Ω and for the impedance spectroscopy they are between 270 and 780 Ω . It is observed that the resistance decreases as the number of deposits increases (film thickness). By the impedance spectroscopy method, it was also seen that the resistance for each film remains constant throughout the analyzed frequency range. These films can be used as electrodes in optoelectronic devices, in according to the electrical properties studied.

Keywords — Impedance Spectroscopy, Thin Films, SWCNTs.

I. INTRODUCCIÓN

Películas delgadas de nanotubos de carbono (CNTs), han venido siendo investigadas para ser usadas como sustratos conductores o electrodos ya sea para celdas solares híbridas u orgánicas, transistores de efecto de campo, diodos emisores de luz orgánicos, sensores, etc, debido a que los CNTs tienen excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, lo que los hace buenos candidatos para las aplicaciones antes mencionadas [1-4]. Estas películas pueden ser hechas usando varias técnicas de depósito de una solución de CNTs (goteo, sping coating, spray coating, etc) sobre algún sustrato o sintetizadas por CVD, descarga de arco y ablación laser [5, 6]. Las películas por depósito son comúnmente hechas sobre sustratos rígidos, flexibles, incluso sobre otros materiales que constituyan la arquitectura del dispositivo a fabricar. En cambio, las películas obtenidas por alguna de las síntesis mencionadas anteriormente se obtienen sobre sustratos rígidos y que aguanten altas temperaturas esto debido a que se necesitan temperaturas ≤ 700 °C para la síntesis de los CNTs. Las películas hechas por depósito se han venido empleando debido a que son relativamente más fáciles de obtener sobre sustratos flexibles y que sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas casi no cambian al doblar estos sustratos, lo que es conveniente para algunos dispositivos sobre todo en la parte electrónica. Las películas hechas sobre sustratos flexibles se les ha venido estudiando las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas a medida que cambia su espesor de la película como dimensiones superficiales de esta, para poder encontrar aplicaciones principalmente en dispositivos optoelectrónicos. En esta dirección nosotros en este trabajo presentamos la fabricación y estudio de las propiedades eléctricas de películas delgadas de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) sobre acetato comercial por espectroscopia de impedancias.

II. METODOLOGÍA

A. Fabricación de las películas delgadas de SWCNTs.

Para la fabricación de las películas delgadas de SWCNTs, se preparó una solución de SWCNTs (Sigma-Aldrich, diámetros

entre 1.3 a 2.3 nm, pureza $\geq 85\%$) en SDS (surfactante dodecilsulfato sódico al 1 % en peso en agua destilada, Sigma-Aldrich, 99+%) a una concentración de nanotubos de 0.1 mg/ml, la cual fue sometida a ultrasonido por 9 horas para asegurar una suficiente dispersión de los nanotubos. Esta solución fue depositada por la técnica de spray coating con una pistola comercial (aerógrafo) sobre acetato comercial de 3 pulgadas cuadradas (poliéster, espesor 100 μm) los cuales se colocan sobre una plancha caliente aproximadamente a 80°C. Las películas obtenidas se enjuagaron en agua destilada para quitarles el exceso de SDS y estas fueron secadas con gas nitrógeno [7, 8]. Se realizaron 3 conjuntos de muestras, que fueron nombradas como; 60 DP, 80 DP y 100 DP, las cuales corresponden a 60, 80 y 100 depósitos respectivamente. La figura 1, muestra la foto de la película de SWCNTs de 80 DP.



Figura 1, La foto muestra una película de SWCNTs de 80 depósitos sobre un sustrato de acetato comercial de 3 pulgadas cuadradas. El acetato se pegó en los extremos con cinta Diurex sobre un sustrato de vidrio para que el acetato no se curvara y fuera mejor el depósito de la solución empleada.

B. Técnicas de caracterización de las películas delgadas de SWCNTs

La morfología de las películas analizada por microscopía de fuerza atómica, MFA (Modelo diInnova, BRUKER) y microscopia electronica de barrido, MEB (FEI QUANTA DUAL BEAM), la resistencia fue medida por el método de cuatro puntas (Lucas Labs. Pro4 Keithley 2400-C Source Meter) y por espectroscopia de Impedancia Electrica con un analizador de impedancia HP 4284A y un test fixture Hp 16047A en un rango de frecuencia de 60 Hz a 1 MHz, las muestras se midieron en una configuración longitudinal.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A. Microscopía de Fuerza Atómica, MFA.

La figura 2, presenta la micrografía en 3D de la topografía de la muestra 60 DP, 80 DP y 100 DP, ver figura

2a, 2b y 2c respectivamente. En ella se pueden ver una especie de hilos que constituyen una red aleatoria que es la que forma a la película que se deposita sobre el acetato comercial. El diámetro promedio de los hilos fue estimado para cada una de las muestras siendo 70, 65 y 55 nm para 60 DP, 80 DP y 100 DP respectivamente. Lo que nos dice que los hilos están constituidos por manojos de nanotubos de carbono, teniendo aproximadamente 39 nanotubos para el diámetro de 70 nm, ya que como se menciona en la metodología sus diámetros de los nanotubos de carbono son entre 1.3 a 2.3 nm.

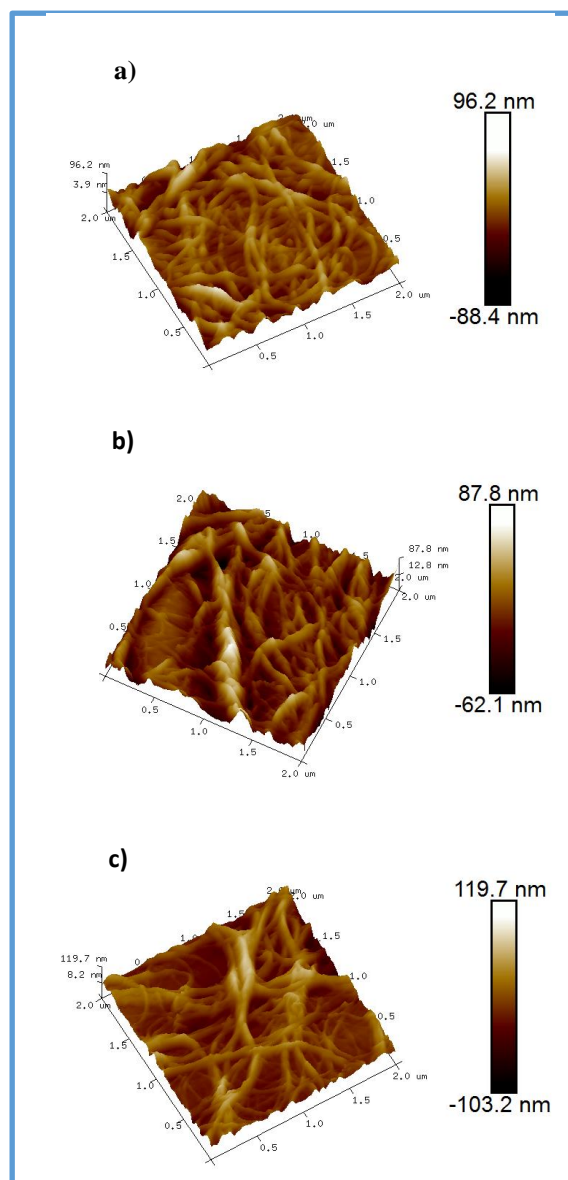


Figura 2. Micrografía en 3D de MFA, de la muestra a) 60 DP, b) 80 DP y c) 100 DP, cada una está constituida por una red de hilos, estos últimos están formados por manojos de SWCNTs, cuyos diámetros promedio de estos manojos es de 70, 65 y 55 nm para las muestras antes mencionadas respectivamente.

B. Mediciones de Resistencia

i. Método de 4 puntas

Este método como su nombre lo dice se usan 4 puntas en este caso alineadas, por dos de ellas se suministra corriente (puntas externas) y las otras dos se mide el voltaje (puntas internas). La tabla 1, presenta la resistencia laminar (Ω/\square) de cada una de las muestras, donde se ve que a medida que aumentan los depósitos disminuye esta resistencia. También se observa que la resistencia entre la 60 DP y 80 DP disminuye casi el doble, esto ocurre debido a que los espacios entre manojos de nanotubos que forman la película disminuyen a medida que aumenta el número de depósitos, además de que los manojos cubren en su totalidad el acetato donde se depositan, lo que hace que haya una mejor conducción de la corriente, ver figura 3. En el caso de 80 DP y 100 DP solo disminuye aproximadamente 30 Ω/\square entre ellas, esto pasa ya que el espaciamiento casi ya no cambia de tamaño entre manojos y solo aumenta la cantidad de nanotubos de carbono.

TABLA 1.
PRESENTA LAS MUESTRAS REALIZADAS DE LAS PELICULAS DELGADAS CON SU RESPECTIVA RESISTENCIA LAMINAR

MUESTRAS REALIZADAS DE LAS PELICULAS DELGADAS	RESISTENCIA DE LAMINAR (Ω/\square)
60 DP	435.2
80 DP	215.9
100 DP	179.9

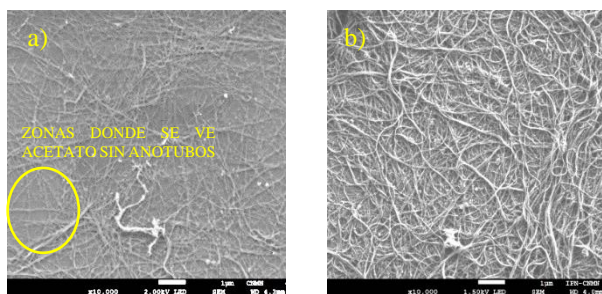


Figura 3. Se muestran las micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido, MEB de la muestra a) 60 PD, donde se pueden ver zonas del acetato no cubiertos por los manojos de nanotubos de carbono y de b) 80 PD donde se puede apreciar que los manojos de nanotubos cubren completamente el acetato.

ii. Espectroscopia de Impedancia Eléctrica

Las mediciones se realizaron en la configuración longitudinal y con una geometría de las muestras como se ve en el esquema de la figura 4, es decir el campo eléctrico se aplicó a lo largo de la región donde están depositados los SWNT. La figura 5 muestra las curvas de impedancia en función de la frecuencia para 60 DP, 80 DP y 100 DP cuyas impedancias son del orden de 779.4, 324.2 y 273.6 Ω respectivamente. La espectroscopia de impedancia activa en el material únicamente mecanismos de polarización polares permanentes. La impedancia es un número complejo definido por $Z^* = Z' + iZ''$. Hay muchos materiales que contienen dipolos permanentes. Cuando tales materiales son colocados en un campo eléctrico, se produce la orientación o la polarización dipolar y como resultado se alcanza la alineación colectiva de los dipolos en la dirección del campo eléctrico aplicado. La orientación de los dipolos permanentes involucra movimientos cooperativos de los portadores de carga en el medio material dependientes de la frecuencia. La parte real de la impedancia Z' , proporciona información acerca de la capacidad de orientar o alinear los dipolos permanentes en el material, mientras que la parte imaginaria de la impedancia Z'' representa la pérdida dependiente de la frecuencia de orientaciones de dipolos después de retirar del campo eléctrico, la frecuencia a la que sucede este proceso se le conoce como frecuencia de relajación dipolar [9]. Las curvas muestran que la impedancia Z' de los SWNT no depende de la frecuencia presentando un comportamiento conductor lo que hace que Z'' no proporcione información de relajación en el rango de frecuencias medido (60 Hz a 1 MHz). Nuestros resultados siguen un comportamiento de la impedancia como el reportado en [10]. Donde muestran que la impedancia en función de la frecuencia en el rango de 40 a 1 MHz para su película de mayor espesor no presenta ningún proceso de relajación dipolar, indicando un comportamiento conductor. Además, se observa que los resultados muestran la misma tendencia que los medidos por el método de 4 puntas.

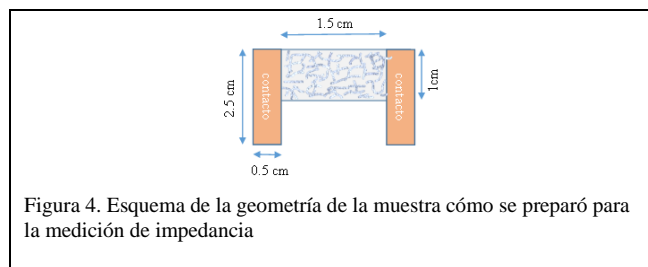


Figura 4. Esquema de la geometría de la muestra cómo se preparó para la medición de impedancia

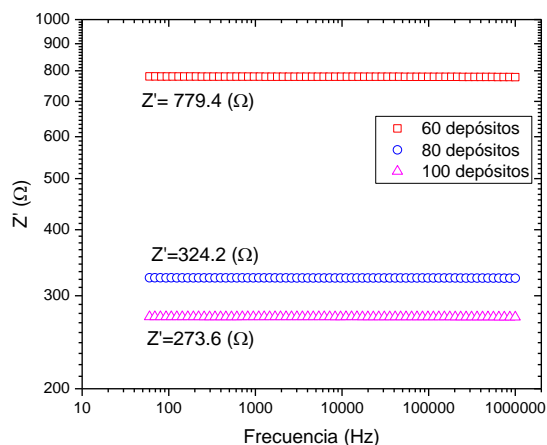


Figura 5. Impedancia Z' vs Frecuencia de las películas delgadas de SWCNTs.

IV. CONCLUSIONES

Se fabricaron películas delgadas de SWCNTs por el método de spray coating y se les midió sus propiedades eléctricas por el método de 4 puntas y de espectroscopia de impedancias eléctrica donde se concluye que la resistencia disminuía a medida que aumentaba el número de depósitos o espesor de la película como se ve por las imágenes MFA y MEB, donde se pudo observar que la red de manojos de SWCNTs que forma la película va cubriendo mejor el sustrato y esto hace que mejore la conducción entre ellos. De los resultados obtenidos estas películas se pueden emplear como electrodos para dispositivos optoelectrónicos.

AGRADECIMIENTOS

A COFAA-IPN/SIBE, EDI-IPN, EDD-IPN y SIP-IPN por el apoyo parcial de financiamiento

REFERENCIAS

[1] Edigar Muchuveni, Edwin T. Mombeshora, Bice S. Martincigh and Vincent O. Nyamori, Recent Applications of Carbon Nanotubes in Organic Solar Cells, *Frontiers in Chemistry*, vol. 9 Article 733552, doi: 10.3389/fchem.2021.733552.

[2] Tallis Huther da Costa and Jin-Woo Choi, Fabrication and Patterning Methods of Flexible Sensors Using Carbon Nanomaterials on Polymers, *Adv. Intell. Syst.* 2020, 2, 1900179

[3] Le Cai and Chuan Wang, Carbon Nanotube Flexible and Stretchable Electronics, *Nanoscale Research Letters* (2015) 10:320, DOI 10.1186/s11671-015-1013-1.

[4] Bhupesh Chandra, Hongsik Park, Ahmed Maarouf, Glenn J. Martyna, and George S. Tulevsk, Carbon nanotube thin film transistors on flexible substrates, *Applied Physics Letters* 99, 072110 (2011)

[5] Ahmed Abdelhalim, Alaa Abdellah, Giuseppe Scarpa, Paolo Lugli, Fabrication of carbon nanotube thin films on flexible substrates by spray deposition and transfer printing, *C A R B ON* 6 1 (2 0 1 3) 7 2 – 7 9

[6] L. Fu and A. M. Yu, Carbon Nanotubes Based thin films: Fabrication, Characterization and Applications, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 36 (2014) 40-61

[7] I. Jimenez-Martinez, G. Ortega-Cervantez, G. L. Rueda-Morales, E. Díaz-Valdes, R. Gomez-Aguilar, J. Ortiz- López, Fabricación y caracterización de películas delgadas hechas con nanotubos de carbono de pared simple, *MEMORIAS DE LA REUNIÓN NACIONAL ACADÉMICA DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS*, Ciudad de México, agosto, 2018, vol.23, pag. 157-163

[8] Ivan Jimenez Martinez, “Películas delgadas de nanotubos de carbono”, tesis de Licenciatura de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, junio 2019, Ciudad de México, México.

[9] J.R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*, John Wiley, pp. 30-49, (2005).

[10] M. Z. Iqbal, Jonghwa Eom, J. Pérez-Puigdemont, N. Ferrer-Anglada, Impedance Characterization of Transparent and Flexible carbon nanotubes Thin Films Networks, 18th International conference on composite materials, <https://www.researchgate.net/publication/236615595>.