

00378



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**PREPARACIÓN DE
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E

INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

ING. FERMÍN MAYA ROMERO

DIRECTOR DE TESIS: DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS



MÉXICO D. F.

AGOSTO DEL 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

OF.PceIM/219/04

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMÓN. ESCOLAR.
P R E S E N T E

At'n. Biól. Francisco Javier Incera Ugalde

Me permito informarle que después de analizar la situación académica del alumno **MAYA ROMERO FERMIN**, con número de cuenta 89364653, para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales y la defensa de su tesis titulada "**Preparación de nanoestructuras de carbono**", le informo que el Comité Académico en su sesión del 25 de febrero del presente año, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dra. Alicia Oliver Gutiérrez	Instituto de Física
Vocal	Dr. Stephen Muhl Saunders	Instituto de Investigaciones en Materiales
Secretario	Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón	Instituto de Investigaciones en Materiales
Suplente	Dr. José Reyes Gasga	Instituto de Física
Suplente	Dr. Doroteo Mendoza López	Instituto de Investigaciones en Materiales

Sin otro particular por el momento aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial

Atentamente.

Cd. Universitaria D.F., a 01 de marzo de 2004.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU"



DR. RICARDO VERA GRAZIANO
COORDINADOR

DEDICATORIAS

A MI ESPOSA:

SABIT KARINA GARCIA CHAVARRIA

A MIS PADRES:

FELIPE MAYA Y OLIVO
LOURDES ROMERO GALVEZ

A MIS HERMANOS:

FELIPE MAYA ROMERO
SALVADOR MAYA ROMERO
AMPARO MAYA ROMERO

A LAS ESPOSAS DE MIS HERMANOS:

MARIA DEL PILAR HERNANDEZ
VERONICA ESCOBAR

A MIS SOBRINOS:

JUAN MANUEL
DIEGO
RICARDO
ELIZABHET
ALAN

A TODA MI FAMILIA, ESPECIALMENTE A MI PRIMO MIGUEL ROMERO
CHAVEZ†.

A TODOS MIS AMIGOS DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES.

AGRADECIMIENTOS

- Al doctor Stephen Muhl saunders por todo su apoyo durante mis estudios de Maestría.
- A los Doctores Alicia Oliver, Juan Carlos Alonso, José Reyes y Doroteo Mendoza, miembros del jurado por las sugerencias para mejorar la tesis.
- A la UNAM por la Beca de Posgrado.
- Al CONACYT por la Beca de Posgrado.
- A la Dirección General de Administración del Personal Académico de la UNAM y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica Proyecto IN108003 por la Beca de Tesis.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales

ÍNDICE

ÍNDICE.....	2
RESUMEN	4
CAPITULO 1	6
INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 EL ELEMENTO CARBONO	7
1.1.1 ESTRUCTURA DEL ÁTOMO DEL CARBONO	9
1.1.2 GRAFITO.....	10
1.2 ANTECEDENTES	11
CAPITULO 2	14
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	14
2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	14
2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	16
2.2.1 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES 2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA	
ATÓMICA (AFM).....	18
2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	19
2.4 MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL	21
2.4.1 MÉTODO BET (BRANAUER, EMMETT, TELLER).....	21
2.4.2 ÁREA ESPECÍFICA.....	22
2.5 PLASMAS.....	24
2.5.1 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	24
2.5.2 ANÁLISIS DE ESPECIES ACTIVAS POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE	
EMISIÓN	25
2.6 FOTOGRAFIA DE SOMBRA (SHADOWGRAFIA)	26
2.7 MÉTODO TEÓRICO PARA EL CALCULO (EN UNA PRIMERA	
APROXIMACIÓN) DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PRODUCIDA.	28
CAPITULO 3	32
DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
3.1 ENTRADA.....	32
3.2 PROCESO	34
3.2.1 SISTEMA DE EVAPORACIÓN.....	34
3.2.2 SISTEMA DE MONTURA DE LOS GRAFITOS	35
3.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	35
3.3.1 EL EXPERIMENTO	36
3.3.2 EL OSCILOSCOPIO.....	37
CAPITULO 4	38
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
4.1 EL PULSO DE CORRIENTE.....	38
4.1.1 ESTUDIOS DEL PULSO DE CORRIENTE EXPERIMENTAL	42
4.1.2 PARÁMETROS DEL CIRCUITO.....	45
4.2 ANÁLISIS DEL PLASMA.....	52
4.2.1 MEDICIONES DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA	52
4.2.2 FOTOGRAFÍA DE SOMBRAS (SHADOWGRAFIA)	54
4.3 DEPÓSITOS REALIZADOS	61
CONCLUSIONES.....	71

TRABAJO A FUTURO	74
REFERENCIAS	75

RESUMEN

Se hicieron depósitos de carbono sobre sustratos de vidrio, acero y silicio por medio de la técnica de arco pulsado que pertenece al proceso denominado Depósito Físico en Fase de Vapor. Se caracterizó el pulso de alta corriente, el plasma producido y los depósitos. Con respecto al primero, se registró la intensidad de corriente mediante un osciloscopio digital y analizando las gráficas se encontró la corriente óptima para producir los depósitos (1200 Amperes), además, se analizó el circuito eléctrico obteniendo los valores de resistencia y potencia disipada entre los grafitos. Con estos valores se calculó el tiempo que tarda la corriente en ser máxima y con ello el valor máximo de la corriente. El plasma producido durante el depósito de carbono fue estudiado por Espectroscopia de Emisión Óptica (OES) en el intervalo entre 350 y 700nm. No se detectó la presencia de iones sencillos (C^+) o dobles (C^{++}), sólo se observaron moléculas biatómicas de carbono. Esto pudo ser debido a que los espectros tuvieron mucho ruido de fondo, lo que no nos permitió observar dichos iones. Se hizo medición de Fotografía de sombra para encontrar el índice de refracción efectivo del plasma y junto con un método teórico se calculó (en una primera aproximación) el tamaño de partícula producida (250nm). Para producir los depósitos se emplearon atmósferas de aire, argón y helio a diferentes presiones. En el caso de la atmósfera de aire se utilizó además, en algunos experimentos, un voltaje de polarización aplicado al sustrato. Los depósitos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Para el caso de los depósitos hechos en atmósfera de aire, con las dos últimas técnicas se determinó que la estructura cristalina era grafito de tamaño nanométrico y con la primera técnica se observó y analizó la formación de las partículas, observando que a medida que disminuía la presión, el tamaño de las partículas también lo hacían (120 - 20nm). A partir del método de BET, se calculó el área superficial de los depósitos (siendo la máxima área calculada de 200 m²/g).

El trabajo se estructuró de la siguiente manera: en el primer capítulo se presentan los antecedentes comenzando con una introducción, la cual contiene la motivación para hacer ésta tesis y el objetivo de la misma, para después dar los aspectos más importantes del elemento carbono que es la materia prima en esta tesis. Al final de éste capítulo se presentan las diferentes estructuras que se pueden producir por la técnica de evaporación por arco y las variables involucradas para su elaboración,

En el segundo capítulo se describen las técnicas de análisis empleadas en la caracterización tanto de los depósitos como del plasma producido, estas son: SEM, TEM, AFM, BET, Espectroscopia de Emisión Óptica, Fotografía de Sombra, además de la descripción de un cálculo teórico para determinar el tamaño de la partícula a partir del índice de refracción.

En el tercer capítulo se describe el desarrollo del proceso experimental, el cual incluye al sistema para producir el arco, el sistema de evaporación, la preparación de las muestras y las gráficas obtenidas por el Osciloscopio Digital.

En el capítulo cuatro se describen y discuten los resultados, siendo estos de tres tipos, el primero es referente al pulso de corriente, encontrando los parámetros de resistencia y potencia de disipación en los grafitos, además de la inductancia del sistema. El segundo resultado es la caracterización del plasma, que incluye a la Espectroscopia de Emisión Óptica, la fotografía de Sombra y a partir de esta última se encontró el tamaño teórico de las partículas para una presión atmosférica. En el tercer resultado se muestra la caracterización de las partículas encontradas.

Inmediatamente después se presentan las conclusiones derivadas de éste trabajo.

Finalmente se describe una serie de investigaciones que podrían hacerse en un futuro cercano para confirmar éste trabajo.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

El carbono es un material común a todos nosotros, a través de sus formas cristalinas grafito o diamante, las cuales difieren enormemente en su propiedades a pesar de estar formados del mismo elemento. En las últimas décadas se han estudiado otras formas cristalinas del carbono como son: Fullerenos, Nanotubos de Carbono y otras nanoestructuras.

En este trabajo, estamos interesados en las nanoestructuras de carbono, debido a que recientemente se ha reportado que pueden ser un medio eficaz para almacenar hidrogeno [1], y éste será el combustible del mañana, ya que solo produce agua como subproducto cuando es usado en una celda de combustible comparado con los combustibles de fósiles (Gasolina y Diesel) que producen muchos contaminantes al medio ambiente.

El método de evaporación por arco catódico continuo (utiliza una fuente de corriente directa para producir el arco). Tuvo su origen en 1940 cuando Karl T. Compton [2], de la Universidad de Princeton lo definió como: "una descarga que produce un plasma proporcionando su propio mecanismo de emisión de iones hacia el sustrato". Berghaus [3] describe el uso de arcos para formar compuestos refractarios por medio de una evaporación reactiva. Desde 1940 los procesos de evaporación por arco han sido desarrollados para fundir y refinar varios metales reactivos como: Ti, Hf, Zr, etc. Más recientemente, se han usado las técnicas de arco para depositar metales y compuestos refractarios, e incluso para el extracto de iones del plasma para el depósito de películas delgadas y actualmente es muy utilizado para hacer nanoestructuras. El primer uso comercial de éste método fue para capas de Nitruro de Titanio (TiN) depositadas a baja temperatura, particularmente para el recubrimiento de herramientas de corte de acero de alta velocidad por evaporación de titanio en un plasma de nitrógeno.

El método de evaporación por arco continuo es el más difundido y estudiado, el cual utiliza una fuente de corriente continua para producir el arco. Sin embargo, en esta tesis se utilizo el método de arco catódico pulsado (muy poco estudiado). En éste caso el arco es producido repentinamente usando un circuito de capacitores, los cuales proporcionan la suficiente energía para producir el plasma. El tiempo de duración del pulso depende de la capacitancia.

Es por ello que el objetivo de esta tesis es:

Por medio de un sistema por arco pulsado construido en el laboratorio, producir nanoestructuras de carbono y caracterizarlas, y con esto analizar el fenómeno de cómo se formaron las partículas de carbono producidas. Así como, estudiar el pulso de corriente y el plasma generado en la producción de dichas estructuras.

1.1 EL ELEMENTO CARBONO

Con respecto al elemento carbono (que es la sustancia fundamental de esta tesis), podemos decir que, es un elemento de descubrimiento prehistórico y estaba familiarizado a muchas civilizaciones antiguas en la forma de carbón de leña. Como diamante, también ha sido conocido desde la historia temprana de la humanidad. Se da una perspectiva histórica del carbono y sus formas alotrópicas y las fechas importantes en el desarrollo de tecnología, en la tabla 1.1.

Primeras puntillas de lápices	1600's
Descubrimiento de la composición del diamante	1797
Primer electrodo de carbono para arco eléctrico	1800
El grafito es reconocido como carbono Polimórfico	1855
Primer filamento de carbono	1879
El depósito de vapor químico de carbono (CVD) es patentado	1880
Producción del primer grafito moldeado (Proceso Químico Acheson)	1896
Carbono que fecha con isótopo de Carbono 14 (^{14}C)	1946
Producción industrial de grafito Pirolítico	1950's
La producción industrial de fibras de rayón a partir del carbono	1950's
Desarrollo y producción de carbono vítreo	1960's
Desarrollo de fibras de carbono basado en el proceso PAN	1960's
Desarrollo de fibras del carbono basado en el proceso PITCH	Finales 1960's
Descubrimiento de la síntesis de diamante de presión baja	1970's
Producción de diamante sintético conveniente para comercio de gemas	1985
Desarrollo del Cuasidiamante (DLC)	1980's
Descubrimiento de las moléculas de Fullerenos	finales 1980's
Producción industrial de diamante mediante CVD	1992

Tabla 1.1. Fechas importantes en el desarrollo del carbono.

Las principales propiedades del elemento carbono se muestran en la tabla 1.2.

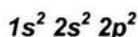
General	
Nombre, símbolo, número	Carbono, C, 6
Serie química	No metal
Grupo, periodo, bloque	14 (IVA), 2, p
Densidad, dureza Mohs	2260 kg/m ³ , 0,5 (grafito) 3515 kg/m ³ , 10,0 (diamante)
Apariencia	negro (grafito) incolore (diamante)
Propiedades atómicas	
Peso atómico	12,0107 uma
Radio medio [†]	70 pm
Radio de enlace covalente	77 pm
Radio de enlace de Van der Waals	170 pm
Estados de oxidación (óxido)	4, 2 (levemente ácido)
Estructura cristalina	Cúbica o hexagonal (diamante); hexagonal o romboédrica (grafito)
Propiedades físicas	
Estado de la materia	Sólido (no magnético)
Punto de fusión	3823 K (diamante), 3800 K (grafito) K
Información diversa	
Electronegatividad	2,55 (Pauling)
Calor específico	710,6 J/(kg·K) (grafito); 518,3 J/(kg·K) (diamante)
Conductividad eléctrica	3 x 10 ⁶ Ω ⁻¹ ·m ⁻¹ (grafito, dirección paralela a los planos); 5 x 10 ² Ω ⁻¹ ·m ⁻¹ (dirección perpendicular)
Conductividad térmica	19,6 W/(cm·K) (grafito, dirección paralela a los planos); 0,06 W/(cm·K) (dirección perpendicular); 23,2 W/(cm·K) (diamante)
1° potencial de ionización	1086,5 kJ/mol
2° potencial de ionización	2352,6 kJ/mol
3° potencial de ionización	4620,5 kJ/mol
4° potencial de ionización	6222,7 kJ/mol
Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario. [†] Calculado a partir de distintas longitudes de enlace covalente, metálico o iónico.	

TABLA 1.2. Propiedades del carbono

1.1.1 ESTRUCTURA DEL ÁTOMO DEL CARBONO

Todos los átomos tienen un núcleo cargado positivamente compuesto de uno o más protones (cada uno con una carga eléctrica positiva), y de neutrones que son eléctricamente neutros. Los electrones, se encuentran en una nube electrónica alrededor del núcleo, cada uno con una carga eléctrica negativa. El número de electrones es igual que el número de protones para que la carga positiva del núcleo sea equilibrada por la carga negativa de los electrones y el átomo sea eléctricamente neutro. Así el carbono tiene 6 protones y 6 electrones, además de 6 neutrones.

Al átomo de carbono con número atómico 6 le corresponde la configuración electrónica:



En cualquier orbital, no pueden estar más de dos electrones presentes y éstos deben tener spines opuestos como lo dice el principio de exclusión de Pauli. En la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$: el número 1 (y 2) denota el número cuántico principal n , la s (y p) denota el número cuántico de momento angular l , y el exponente 2 denota el número de electrones en el orbital o subnivel.

Siguiendo el principio de máxima multiplicidad de Hund¹, podemos representar la configuración como (figura 1.1):



Figura 1.1. Configuración del carbono.

Esta configuración corresponde a un átomo en estado normal (neutro), y justifica una valencia 2 para el carbono. A pesar de esto, el carbono sólo presenta la valencia 2 en el monóxido de carbono y en un grupo de compuestos conocidos como isonitrilos.

El carbono, de ordinario, presenta valencia 4, y ello no es explicable por la configuración que presenta en estado normal. De hecho, lo que sucede es que al formarse los enlaces, uno de los dos electrones $2s$ capta energía y es promocionado al orbital $2p_z$ en el subnivel de $2p$, esto es (figura 1.2):

¹ Principio de máxima multiplicidad de Hund: éste establece que la distribución más estable de electrones en los subniveles es aquella que tenga el mayor número de espines paralelos.

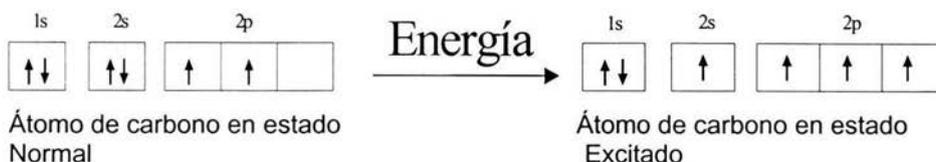


Figura 1.2. Proceso de excitación de un electrón en el carbono.

Enlaces sp^2 y sp^3

Cuando dos átomos de C se enlazan, estos comparten sus electrones externos por medio de nuevos orbitales moleculares denominados:

1. Enlace sp^3 : en este caso los orbitales s y p del átomo de C forman cuatro orbitales equivalentes formando un tetraedro a través de enlaces σ con 4 átomos equidistantes. Éste tipo de enlace es el que tiene el diamante.
2. Enlaces sp^2 : en este caso los 4 electrones de valencia de cada átomo forman tres enlaces σ equivalentes y un orbital π perpendicular al plano formado por un enlace σ . Éste tipo de enlace lo tiene el grafito.
3. Enlaces sp: dos electrones forman enlaces σ con átomos vecinos y los otros dos forman enlaces π , que son nuevamente ortogonales a la línea formada por enlaces σ .

1.1.2 GRAFITO

El grafito se compone de capas de átomos de carbono con enlaces trigonales fuertes (enlaces sp^2) con una distancia interatómica de 0.1415 nm en el plano básico. El cuarto electrón en la capa externa forma un enlace débil del tipo de Van der Waals entre los planos con una separación de 0.3354 nm (a_0), y de 0.6708 nm (c_0) entre dos planos A [4]. Ver figura 1.3. Tales características dan al grafito: una buena conductividad eléctrica, excelentes características como lubricante, una densidad baja, un aspecto grisáceo-negro, y es un material suave.

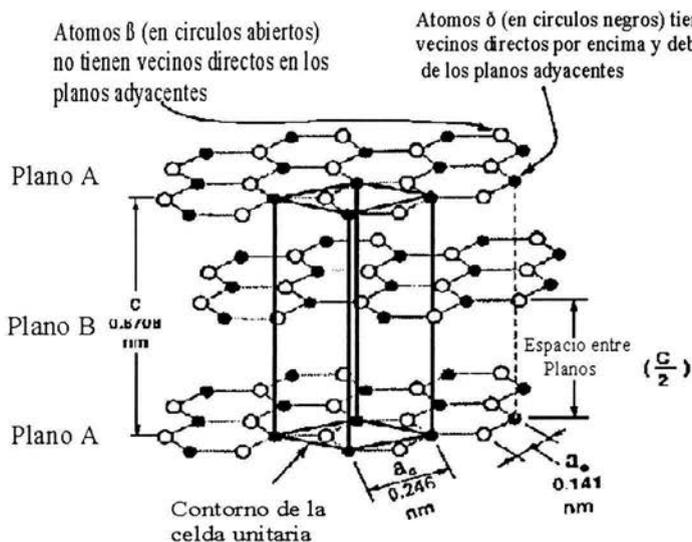


Figura 1.3 estructura del grafito.

1.2 ANTECEDENTES

Como se menciona al principio de éste capítulo, la técnica de evaporación por arco se ha utilizado extensamente para la preparación de diferentes materiales, ya sea en forma de película o de estructuras. En nuestro caso, la evaporación por arco del grafito puede dar lugar a: películas de carbono amorfo (a-C; más del 50% de enlaces sp^2), carbono enlazado tetraedralmente (ta-C; ~ 80% enlaces sp^3 y 20% enlaces sp^2), fullerenos, nanotubos y otras nanoestructuras (todas estas con 100% de enlaces sp^2) [5-10], dependiendo de la energía de los iones, de la presión de gas, del gas de trabajo (por ejemplo Helio), de si se utiliza o no un catalizador, etc. Puesto que éstas determinan las características de los depósitos producidos.

En los siguientes párrafos se describen en forma general cada uno de los materiales mencionados, con el objeto de saber como se preparan estas estructuras y conocer las variables involucradas para aplicarlas a este trabajo. De hecho, una parte de los experimentos se hicieron bajo las condiciones que se muestran en el apartado a fullerenos.

Películas a-C y ta-C

Quando el contenido de enlaces sp^2 es mayor al 50% las películas se conocen como a-C y son formadas por métodos como: espurreo de un blanco de grafito, ablación láser de baja energía, o evaporación de grafito. Estas películas generalmente contienen a los enlaces sp^2 formando grandes cúmulos embebidos en una matriz de enlaces sp^3 . Cuando se utilizan métodos de depósito más

energéticos tales como: bombardeo iónico, arco catódico o ablación láser de alta energía, la fracción de enlaces sp^3 puede incrementarse hasta un 85%, y a su vez las propiedades mecánicas mejoran, denominándolo carbón amorfo tetraedral, ta-C. En este caso los sitios con enlaces sp^2 forman pequeñas cadenas dentro de la red tridimensional rígida formada por los sitios sp^3 . En particular, la técnica de evaporación por arco catódico filtrada (FCVA) [11] es conocida por ser uno de los mejores métodos para la producción de ta-C con altas concentraciones de enlaces tipo diamante (sp^3).

Nanotubos de Carbono

Estos consisten en capas grafíticas envueltas en forma de cilindros, con solamente algunos nanómetros de diámetro. Los teóricos han demostrado que los nanotubos pueden ser de dos tipos: metálicos o aislantes dependiendo de su estructura. Esto puede conducir a que se les de uso en nanoelectronica. Una técnica común para la producción de nanotubos de carbono, es el método de la descarga por arco voltaico en el cual el carbono se vaporiza entre dos electrodos de grafito. Para llevar a cabo el arco, se usa un soldador de arco de corriente directa que mantiene las condiciones óptimas entre los dos electrodos horizontales que se encuentran inmersos en atmósferas de helio o de argón. El voltaje es controlado por un dispositivo de regeneración automática que detecta las diferencias del voltaje entre los dos electrodos y los ajusta adecuadamente para mantenerlos unidos. En la figura 1.4 se muestra un sistema típico para producir nanotubos de carbono.

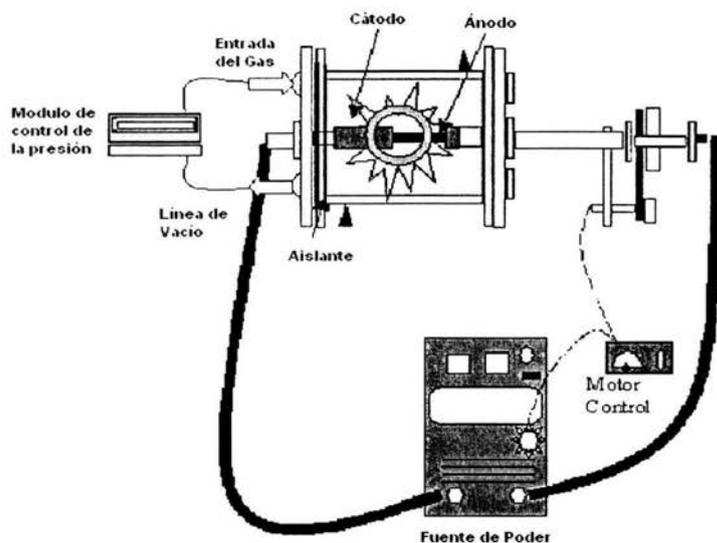


Figura 1.4. Gráfica que muestra a un sistema para producir nanotubos de carbono.

Fullerenos

Los Fullerenos son toda una familia de estructuras, cuya estructura más conocida es la molécula esférica constituida por sesenta átomos de carbono (C_{60}) [12]. Para producir estos, se puede utilizar un aparato de Smalley (figura 1.5), en el cual, un arco voltaico se mantiene entre dos electrodos del grafito que casi entran en contacto entre si (el intervalo de corriente utilizado en éste caso es de 70-100 Amperes), por lo que, la mayoría de la energía se disipa en el arco y no en éstos. El sistema incluye una cámara de reacción que se encuentra alrededor de 100 torr de presión y una atmósfera de helio, al hacer el experimento, se produce hollín negro, al cual, con solventes orgánicos se extraen los fullerenos.

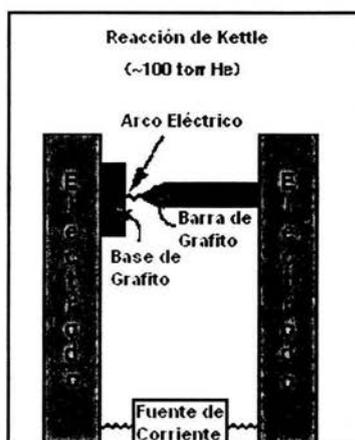


Figura 1.5. Diagrama esquemático de un sistema por arco, para producir fullerenos de carbono.

En la figura 1.6 se muestran los diferentes tipos de estructuras del carbono.

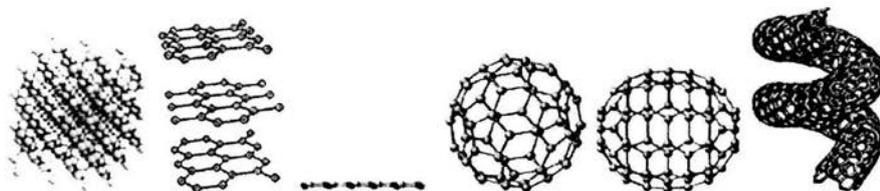


Figura 1.6. De izquierda a derecha: Diamante, Grafito, Cadena de Carbono, fullereno (C_{60}), fullereno (C_{70}) y Nanotubo.

CAPITULO 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existe una gran cantidad de técnicas de caracterización, la utilización de una u otra depende de las propiedades de los depósitos que se espera que posean. Éstas las podemos dividir en general en técnicas, químicas, nucleares, físicas y espectroscópicas. Éstas últimas son en las que se basaron nuestros estudios. De esta gran cantidad de técnicas, se describen las siguientes: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de transmisión (TEM), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), así, como el método de Branauer, Emmett, Teller (BET) que nos permite conocer el área superficial.

Por otro lado, también se presenta la teoría para caracterizar al Plasma. Se utilizó la Espectroscopia Óptica de Emisión y la Fotografía de Sombra (Shadowgrafia), con esta última, se calculó el índice efectivo de refracción del plasma y junto con la ayuda de un cálculo teórico (que también se describe en éste capítulo), se obtuvo una aproximación del tamaño de las partículas producidas.

2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En un microscopio electrónico de barrido se puede observar la superficie de toda clase de muestras cristalinas y amorfas. Los instrumentos de este tipo comenzaron a desarrollarse en escala comercial en la década de 1960 [13]. Las técnicas de microanálisis desarrolladas en los últimos años permite la determinación de casi toda clase de muestras (el elemento más ligero que puede ser analizado es el boro) en zonas de $1 \mu\text{m}^3$, analizando directamente la energía de rayos X característicos emitidos como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía.

Un esquema típico [14] del microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), se muestra en la figura 2.1.

Por otro lado, todos los puntos de la superficie de una muestra, alcanzados por un haz de electrones de alta energía (20-30 kV) dan origen a un conjunto de señales, figura 2.2, que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego amplificadas [15], [16].

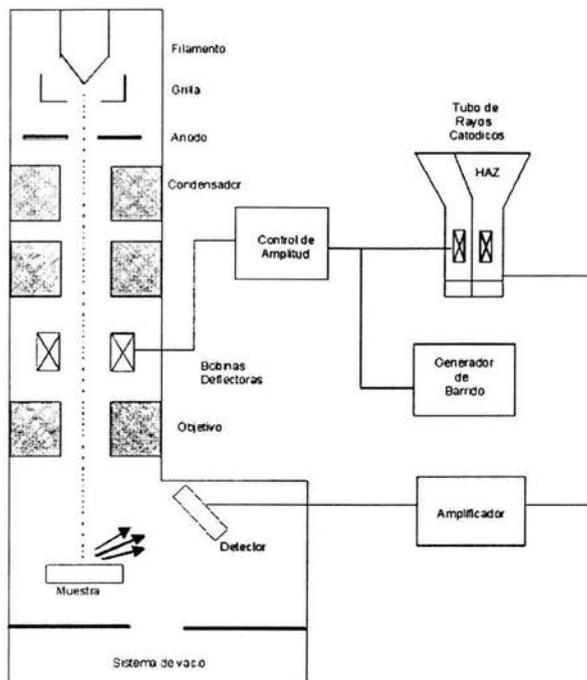


Figura 2.1. Esquema del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido.

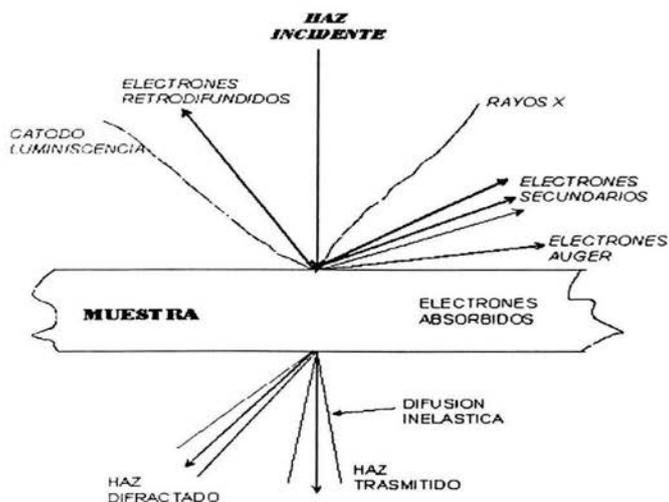


Figura 2.2. Señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía.

Si con alguna de estas señales amplificadas (electrones retrodifundidos, electrones secundarios) se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida, para los puntos de la muestra que son barridos por el haz de electrones. Cada una de las imágenes correspondientes a las diferentes señales lleva algún tipo de información sobre la superficie y la estructura de la muestra analizada. En el modo de operación más utilizado, denominado "emisor", la señal que se detecta corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra. La imagen en el tubo de rayos catódicos resalta en este caso los puntos de la muestra caracterizados por una alta emisión secundaria, es decir:

Puntos Brillantes = Alta Emisión de Electrones

Las variaciones de intensidad sobre la pantalla sugieren al observador sensaciones de relieve (elevaciones y depresiones) que corresponden a la topografía de la superficie analizada.

2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Este tipo de técnica fue desarrollada en la década de los años treinta [17], y se basa en el siguiente esquema de funcionamiento [18] (figura 2.3).

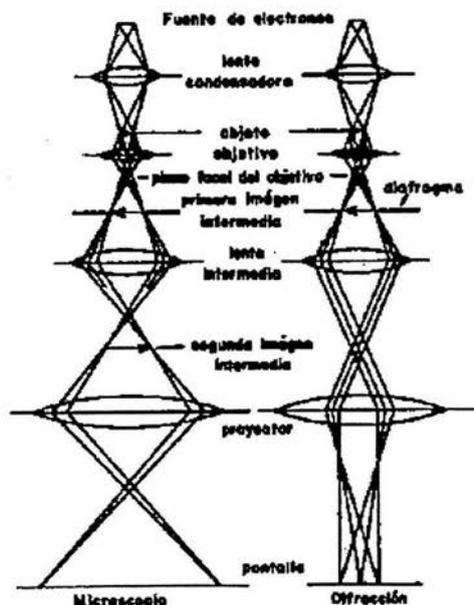


Figura 2.3. Formación de imágenes en el microscopio de transmisión.

Se denomina Micrografía Electrónica al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidas a través de la muestra observada. Si los electrones de un haz monoenergético inciden sobre una lámina delgada, serán más o menos absorbidos según la zona particular de la muestra que atraviesan. El sistema de lentes magnéticas reproduce sobre la pantalla de observación del microscopio esta distribución de intensidades aumentada convenientemente. El objetivo final de las observaciones de la microscopía electrónica es relacionar esta imagen electrónica, o contraste, con la naturaleza y estructura de la muestra observada. Para ello es necesario conocer los mecanismos mediante los cuales los electrones de un haz pueden ser absorbidos al atravesar una lámina delgada del material.

Según que la lámina delgada esté compuesta por un material amorfo o cristalino, las imágenes se originan en mecanismos de *Contraste por Difracción*.

Consideremos una muestra como la esquematizada en la figura 2.4, compuesta por un material amorfo que contiene en su interior partículas de un material más denso frente al haz electrónico. Por otro lado la porción del haz incidente que incide sobre estas partículas perderá más electrones por absorción, y el contraste correspondiente observado sobre una pantalla fluorescente será una sombra oscura en medio de un fondo más claro. La forma de la zona oscura corresponde a la sección de las partículas según un plano normal al haz incidente. Este es efectivamente el origen del contraste que se observa en cuerpos amorfos.

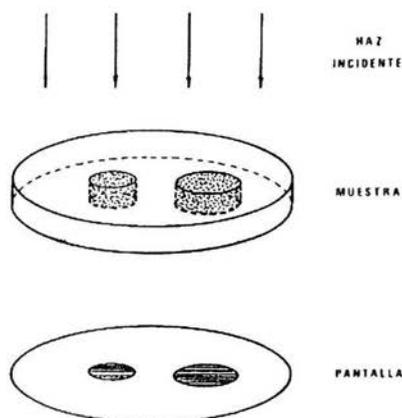


Figura 2.4. Origen del contraste en una muestra no cristalina.

En la figura 2.5 la lámina delgada de un material cristalino está orientada de tal manera que la incidencia del haz de electrones sobre la misma origina un solo haz difractado. Interponiendo una apertura circular de manera de interceptar el haz difractado, y permitiendo que solamente el haz transmitido pueda ser amplificado por las lentes magnéticas del microscopio, se tendrá en la pantalla de observación

final una imagen electrónica que se denomina de **Campo Claro**. La intensidad difractada localmente, es decir la cantidad de electrones que son removidos del haz incidente y pasan al haz difractado, está directamente relacionada con la estructura de la muestra. Aún si la muestra es homogénea, pueden existir en el cristal ciertos defectos que afectan la intensidad difractada en las distintas zonas de la lámina, **dando así origen al contraste por difracción** [19].

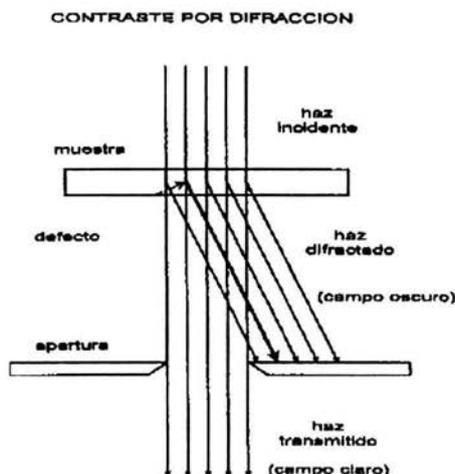


Figura 2.5. Contraste por difracción, campo claro y campo oscuro.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES

Para obtener la figura o patrón de difracción es esencial que la longitud de onda de la radiación empleada sea comparable con la distancia intra-atómica. El patrón que se obtiene al dispersarse la radiación en el cristal, se graba sobre una placa fotográfica, y con ella se puede de manera inmediata y cualitativa, obtener una idea del estado estructural del sólido. Si el patrón es un conjunto de reflejos puntuales, obtenidos por la interacción con los planos cristalinos $\{h k l\}$, el patrón corresponde al de un monocristal. Cuando se obtiene un conjunto de cristales de gran tamaño se obtiene un conjunto de puntos de patrones superpuestos. Si el tamaño de los cristales es pequeño (algunos nm), se incrementa el número de puntos y todos éstos se difractan a un mismo ángulo de Bragg formando anillos concéntricos, por lo que se tiene un material policristalino. A medida que se reduce el tamaño del grano, la gran cantidad de puntos aparece como un fondo luminoso y sólo se distinguen los anillos, en los que se refuerza la difracción, hasta que finalmente el patrón se observa como uno o dos anillos luminosos, y en el caso extremo de un material totalmente amorfo se observa una sola mancha oscura [20]. En la figura 2.6 se muestra el patrón de anillos, que fue el caso que se obtuvo en este trabajo.

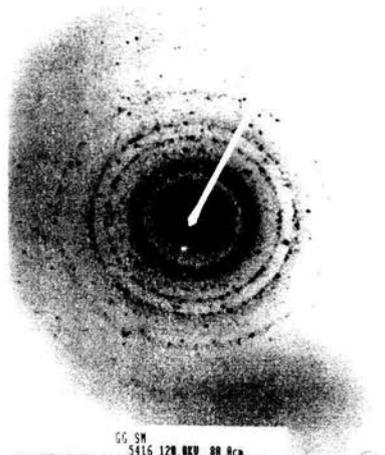


Figura 2.6. Patrón de Anillos de una muestra de nanopartículas de carbono (esta fotografía corresponde al análisis realizado en esta tesis).

2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

El microscopio de fuerza atómica permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes [21]. Los microscopios de fuerza atómica analizan la superficie de la muestra con una punta muy aguda (de un par de micras de largo y menor 10nm de diámetro), esta punta está localizada en el extremo de un cantilever de 100 a 200 micras de largo. En la figura 2.7 se muestra el diagrama de un microscopio de éste tipo [22].

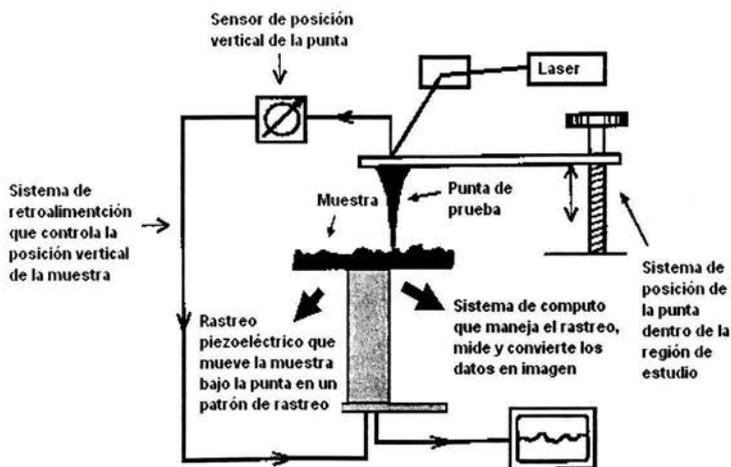


Figura 2.7. Diagrama de un microscopio de fuerza atómica (posición vertical).

Las fuerzas entre la superficie de la muestra y la punta ocasionan que el cantilever se doble o se deflecte, un detector mide esta deflexión a medida que la punta se barre sobre la muestra. De las deflexiones medidas del cantilever y mediante el uso de una computadora, se genera un mapa de la topografía superficial.

Normalmente en el AFM muchas fuerzas contribuyen a la deflexión del cantilever, pero, la que comúnmente se asocia es la fuerza interatómica de Van der Waals. La dependencia de esta fuerza con la distancia entre la punta y la muestra se ilustra en la figura 2.8, en la cual aparecen tres modos de barrido;

Modo de contacto: la punta puede ser llevada lo suficientemente cercana de la superficie de la muestra para que esté en contacto directo con ella.

Modo de no contacto: la punta se encuentra oscilando a una distancia finita (unos nanómetros) de la superficie de la muestra.

Modo intermitente: en la cual la punta oscila a una alta frecuencia que barre la superficie de la muestra. La oscilación amplifica los cambios en la superficie y esta señal es utilizada para crear las imágenes.

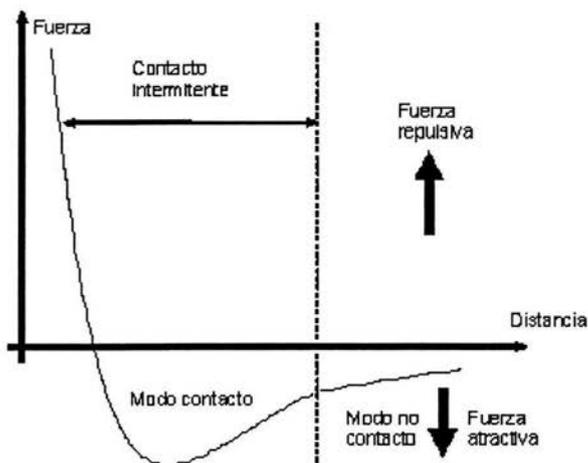


Figura 2.8. Gráfica que muestra la relación de la fuerza de Vander Waals contra la separación punta muestra durante un barrido de AFM.

La dependencia de la curva de fuerza de Van der Waals (Figura 2.7) es muy pronunciada en el modo de contacto o en la región de contacto; como resultado ésta equilibra casi cualquier fuerza que intente acercar más a los átomos. En el AFM, esto quiere decir que cuando el cantilever empuja a la punta contra la muestra, el cantilever se doblará en vez de forzar a que los átomos de la punta se encuentran más cercanos de los átomos de la muestra. Además de la fuerza repulsiva de Van der Waals, generalmente existe otras dos fuerzas durante la operación en el modo de contacto del AFM; una fuerza de tipo capilar ejercida por una capa delgada de agua (usualmente presente en el medio ambiente) y la

fuerza ejercida por el cantilever mismo. La fuerza total que la punta ejerce sobre la muestra es la suma de la fuerza capilar y la del cantilever y deben de ser balanceadas por la fuerza repulsiva de Van der Waals, la magnitud de tal fuerza total, ejercida sobre la muestra varía de 10^{-8} N al rango de operación típico de 10^{-7} - 10^{-6} N [23-24].

La interpretación de resolución atómica de las imágenes de AFM depende críticamente de los detalles de la interacción de la punta-muestra. Idealmente la interacción entre la punta y la muestra se lleva a cabo vía un solo átomo al final de la punta. Sin embargo, según cálculos teóricos que asumen fuerzas de interacción común, esta idea no se aplica en la práctica, En cambio, la fuerza probablemente se transmite a través de una irregularidad pequeña en la punta, del orden de unos cuantos átomos [25].

2.4 MEDICION DEL AREA SUPERFICIAL

La medida del área superficial de un sólido, se logra generalmente mediante la impregnación del sólido con un gas o un líquido, el cual no deberá reaccionar con el sólido [26]. Lo anterior se debe a que mientras que una partícula contenida dentro de un material homogéneo atrae y es atraída en todas direcciones, una partícula en la superficie sufre de un desbalance de carga y con ello adquiere una tendencia a atraer otras partículas cercanas a ella. Esto permite hacer una distinción entre adsorción y absorción, donde en ésta última las moléculas de gas no permanece en la superficie del sólido sino que penetran al sólido en un tiempo más o menos largo, mientras que en la adsorción esto no ocurre.

El principio para medir el área total de un sólido mediante la adsorción física de un gas o vapor consiste en determinar el número de moléculas del gas requeridas para cubrir la superficie con una monocapa de adsorbato. La caracterización de un gas en un sólido generalmente se hace empleando una isoterma de adsorción², hasta llegar a un punto donde se forma una monocapa, después de este punto se forma una multicapa y finalmente una fase condensada.

La interpretación de los datos que constituyen la isoterma se logra utilizando modelos teóricos, siendo varias las ecuaciones propuestas, la más importante y mejor conocida es la propuesta por Branauer, Emmett y Teller.

2.4.1 MÉTODO BET (BRANAUER, EMMETT, TELLER)

Lo que se denomina método BET es en realidad una interpretación de los datos que constituyen la isoterma de adsorción, siendo esto a su vez una extensión de la teoría de Langmuir para adsorción de multicapas. El punto de inicio del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre un sólido. En condiciones de equilibrio

² la isoterma de adsorción, representa la cantidad de gas adsorbido por el sólido en equilibrio a una temperatura dada como función de la presión del gas.

termodinámico habrá un número N_a de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. El número de moléculas N_a puede convertirse a un volumen adsorbido V_a a condiciones normales de temperatura T y presión P , mediante la ley de los gases ideales $PV_a = N_aRT$ donde R es la constante de los gases ideales. En el método BET se asume que la adsorción de muchas capas (multicapas) es física y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores [27].

Las condiciones de evaporación y condensación para todas las capas posteriores a la formación de la primera se consideran iguales a las de un fluido. Al sumar sobre un número infinito de capas absorbidas se tiene que la ecuación de BET queda de la forma:

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C P_s} P \quad 2.1$$

Donde:

V_a es el volumen de gas adsorbido o adsorbato a una presión P en condiciones STP.

V_m representa el volumen de gas necesario para cubrir la superficie o adsorbante con una monocapa completa.

C es una constante que depende de la temperatura.

P_s es la presión de saturación del adsorbato.

P es la presión parcial del gas.

2.4.2 ÁREA ESPECÍFICA

Este término hace referencia al área que presenta el adsorbante y que es factible de ser ocupado por el adsorbato, medido en $[m^2/g]$. En la determinación del área específica por el método BET, se utiliza N_2 a 77.3 K y la ecuación de BET linealizada, la cual puede aplicarse en un intervalo de 0.04 a 0.3 de presión relativa, con el objeto de encontrar el volumen de la monocapa y la constante C característica del adsorbato a partir de los datos experimentales de V_a y P y así poder calcular el área específica con la ecuación 2.2.

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + x \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \quad 2.2$$

Donde:

X es la presión relativa del gas (P/P_s) siendo P_s la presión de saturación del adsorbato.

V_m es el volumen a STP que necesita de gas para cubrir la superficie con una monocapa completa.

C es la constante característica del adsorbato.

V_a es el volumen de gas adsorbido a la presión P en condiciones STP.

En la ecuación 2.2 se tienen tres constantes (P_s , C y V_m) una de ellas P_s la presión es característica del adsorbato y existen tablas de donde puede obtenerse su valor, las dos restantes se calculan mediante los datos experimentales V_a y P y graficando $(P/P_s)/V_a(1-x)$ contra x. A las rectas resultantes se les calcula la pendiente y la ordenada al origen. Estas últimas se identifican de la ecuación 2.2 como:

$$\text{Intersección} = \frac{1}{V_m C} \quad 2.3$$

$$\text{Pendiente} = \frac{C-1}{V_m C} \quad 2.4$$

El volumen de la monocapa está dado por la ecuación 2.5:

$$V_m = \frac{1}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad 2.5$$

Una vez conocido el volumen de la monocapa a partir de los datos experimentales V_a y P, el área específica (S_{BET}) de la muestra se calcula por medio de la ecuación 2.6.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{V_{mol}} \quad 2.6$$

Donde:

N_A es el número de Avogrado.

A_m es el área transversal de la molécula del adsorbato (para N_2 este valor es de 16.2 Å).

V_{mol} es el volumen molar del gas en condiciones normales de presión y temperatura (22414 cm³).

2. 5 PLASMAS

Los métodos más comunes de diagnóstico de plasmas se pueden clasificar en tres grupos: *métodos ópticos*, *espectroscopia de masas* y *sondas electrostáticas*. Cada uno de éstos tiene sus propias características. De estas técnicas solo se utilizó la espectroscopia óptica. En un principio se trató de utilizar la técnica de sondas electrostáticas, pero se tuvo mucha dificultad para hacer las mediciones, debido a que el sistema presentó mucho ruido electromagnético y que no se pudo eliminar, por lo que no se obtuvieron datos confiables que nos pudieran dar algún resultado.

2.5.1 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Los métodos ópticos son diagnósticos "in situ" con resoluciones espaciales y temporales llegando a 10⁻¹mm y 10⁻¹⁰ S. Esto permite analizar el comportamiento espacial y temporal de las descargas. Durante un determinado proceso se pueden monitorear la característica de las especies activas, su densidad y su carga [28] si emiten luz.

Este tipo de espectroscopia representa un conjunto de métodos muy versátiles y difundidos para el estudio in situ de plasmas, que operan desde el exterior de la cámara de descarga y tienen posibilidades de combinarse entre sí para obtener una gran variedad de diagnósticos. En todos los casos, se trata esencialmente de registrar la luz que proviene del plasma e interpretarla para obtener datos sobre las especies presentes y algunas cantidades macroscópicas como la temperatura de iones y electrones. En la figura 2.9 se presenta un esquema referido a la clasificación y posibilidades de las técnicas de espectroscopia óptica.

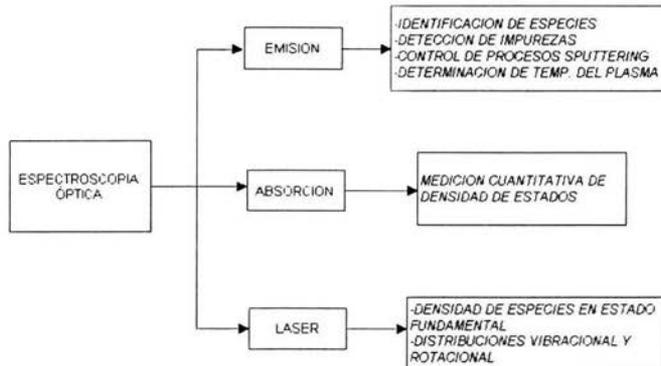


Figura 2.9. Clasificación y posibilidades de las técnicas de espectroscopia óptica.

En el estudio de plasmas fríos, el análisis se hace complejo pues el grado de ionización es bajo y puede tener gran cantidad de especies moleculares excitadas, no sólo electrónicamente sino también, vibracional y rotacionalmente. El campo de la espectroscopia molecular es mucho más complejo que el de la espectroscopia atómica, aunque en el caso de los plasmas usados en la producción de películas y estructuras con átomos y/o moléculas sencillas, han sido ampliamente estudiadas, por lo que se tienen muchas referencias [29-31].

2.5.2 ANÁLISIS DE ESPECIES ACTIVAS POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISIÓN

La espectroscopia óptica de emisión (Optical Emission Spectroscopy, OES) es una técnica absolutamente no intrusiva, que puede ser instalada fácilmente en cualquier sistema de plasma. Se basa en la sencilla relación entre energía y longitud de onda dada por:

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

Donde la frecuencia ν está relacionada con la longitud de onda λ por $\lambda = \frac{c}{\nu}$

Con:

h = la constante de Plank

c = Velocidad de la luz

E_1 = Energía en el estado 1

E_2 = Energía en el estado 2

Esto significa, que una partícula realiza un salto de energía (permitido) decreciente, por ejemplo, en una des-excitación, se emite un fotón cuya longitud de onda está directamente relacionada con la diferencia de energía de los estados. Como muchas otras técnicas esto permite identificar de qué átomo, molécula o Ion se trata, además de especificar su estado energético.

El equipamiento básico para la técnica OES consiste en un sistema óptico para recoger la luz (lentes y/o fibras ópticas) y guiarla a la entrada del espectrómetro, que consta de un monocromador y un medio de registro (red de fotodiodos). Puede usarse también un tubo fotomultiplicador y un amplificador en caso de que las señales sean débiles.

El monocromador consiste en una red de difracción que dispersa la luz según su longitud de onda sobre un arreglo de fotodiodos, que registran el número de cuentas, proporcional a los fotones incidentes. El medio de registro es usualmente un sistema que recibe la señal eléctrica y la procesa para hacer mediante un software un gráfico de cuentas en función de la longitud de onda. Este gráfico es como la "huella digital" del plasma y las especies presentes en él.

Un espectro atómico está compuesto por líneas que corresponden a la emisión de luz en determinada transición electrónica de un estado a otro menos excitado, por ejemplo para el argón, del Ar(4p) al Ar(4s) se emite un fotón en 751.46 nm. En el caso de las moléculas biatómicas, la energía total de un nivel molecular está dada por la adición de las energías de excitación electrónica (E_e), vibracional (E_v) y rotacional (E_r):

$$E = E_e + E_v + E_r$$

2.6 FOTOGRAFIA DE SOMBRA (SHADOWGRAFIA)

Las medidas de índice de refracción en cualquier medio usualmente se basan en alguna forma de interferometría y el arreglo que se utiliza para hacer la medición es un interferómetro³. La fotografía de sombras es una derivación de la interferometría convencional, y depende de la segunda derivada espacial del índice de refracción [32].

La fotografía de sombras utiliza la desviación de un haz de láser expandido al pasar por una región que sufre un cambio en su índice de refracción. El principio bajo el cual funciona la técnica de fotografía de sombras se muestra en la figura 2.10. Las variaciones de intensidad en la imagen ocurren porque los rayos son

³ Un interferómetro es cualquier arreglo en el cual dos o más ondas producen interferencia por la adición coherente de campos eléctricos. La intensidad que se observa depende si los campos interfieren constructiva o destructivamente.

desviados un ángulo θ el cual varía a través de la región en donde se expande el plasma.

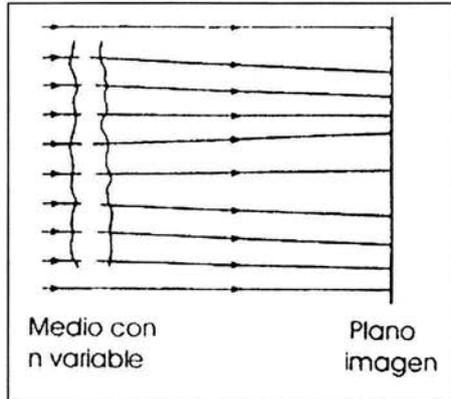


Figura 2.10. La imagen de fotografía por sombras del plasma es consecuencia de la desviación del haz del láser expandido.

De este modo en el plano imagen se obtiene una figura de la sombra de la región con índice de refracción variable.

Las variaciones de la intensidad que se observan en el plano imagen ocurren, debido a que los rayos son desviados un ángulo θ , el cual, cambia con la coordenada espacial del medio con índice variable. El efecto va a suscitar que la energía electromagnética que debió pasar por un punto y el espacio, se desvíe al punto:

$$y' = y + L$$

Si imaginamos que el haz expandido está compuesto de muchos rayos independientes, cada uno de estos es desviado un ángulo:

$$\theta = \frac{d}{dy} \int N dl$$

Donde N es el índice de refracción, dy es la diferencial en la dirección de la desviación. El mismo efecto ocurre en la dirección ortogonal dentro del plasma, denotado por la coordenada x . Por el rayo incidente en la posición (x, y) , se desvía a una posición (x', y') en el plano detector.

$$(x', y') = \left(x + L \frac{d}{dx} [\int Ndl], y + L \frac{d}{dy} [\int Ndl] \right)$$

Si el rayo incidente posee intensidad uniforme I_i , entonces la intensidad detectada I_d estará dada por:

$$I_d dx' dy' = I_i dx dy$$

De modo que:

$$\frac{I_i}{I_d} = 1 + L \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] (\int Ndl)$$

De lo que resulta, para pequeñas variaciones fraccionarias de intensidad:

$$\frac{\Delta I_i}{I} = L \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] (\int Ndl)$$

Esta técnica es una excelente herramienta para la caracterización de plasmas o cualquier medio que sufra un cambio de índice de refracción.

El proceso de la técnica de fotografía de sombras, consiste en hacer pasar un láser expandido a través de la región que quiere estudiarse y dirigirlo hacia una cámara CCD. Si hay gradientes de densidad perpendiculares al haz de prueba, el haz es desviado en algunas regiones y por el fenómeno de interferencia podemos ver la "sombra" del experimento de interés. Esto se debe a que la fotografía de sombras es sensible a la segunda derivada (espacial) del cambio en el índice de refracción.

2.7 MÉTODO TEÓRICO PARA EL CÁLCULO (EN UNA PRIMERA APROXIMACIÓN) DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PRODUCIDA.

Éste cálculo se basó en la dispersión de Mie[33], en la cual se considera que las partículas son esféricas, además, de considerar a las partículas del orden de la longitud de onda de la radiación incidente. En este caso la luz dispersada por una fracción pequeña de la partícula puede interferir, constructiva o destructivamente,

con la luz dispersada por la otra fracción de la misma partícula. Por lo tanto, la dispersión en una dirección dada es el resultado de la superposición de las ondas dispersadas por cada fragmento pequeño de partícula. Matemáticamente lo podemos representar por el siguiente sistema:

$$\begin{pmatrix} E_{\text{far}\parallel}^S \\ E_{\text{far}\perp}^S \end{pmatrix} = \frac{\exp(ikr)}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2(\theta) & S_4(\theta) \\ S_3(\theta) & S_1(\theta) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel}^i \\ E_{\perp}^i \end{pmatrix} \quad 2.7$$

Donde:

$E_{\text{far}\parallel}^S$ Es el campo dispersado en su componente paralela

$E_{\text{far}\perp}^S$: Es el campo dispersado en su componente perpendicular

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

r = es el vector de posición

$S_j(\theta)$ = son los componentes de la matriz de dispersión

E_{\parallel}^i Es el campo incidente en su componente paralela

E_{\perp}^i Es el campo incidente en su componente perpendicular

Para la dispersión de Mie, dos de los coeficientes de dispersión deben igualarse a cero debido a la simetría, es decir, S_3 y $S_4 = 0$. Y como $\theta = 0$ se tiene que:

$$S_1 = S_2 = S(0)$$

$S(0)$ Se puede calcular a partir de la ecuación 2.7.

Éste proceso se puede ver esquemáticamente en la figura 2.11. En la que $S(0)$ es la amplitud de dispersión en la dirección de incidencia

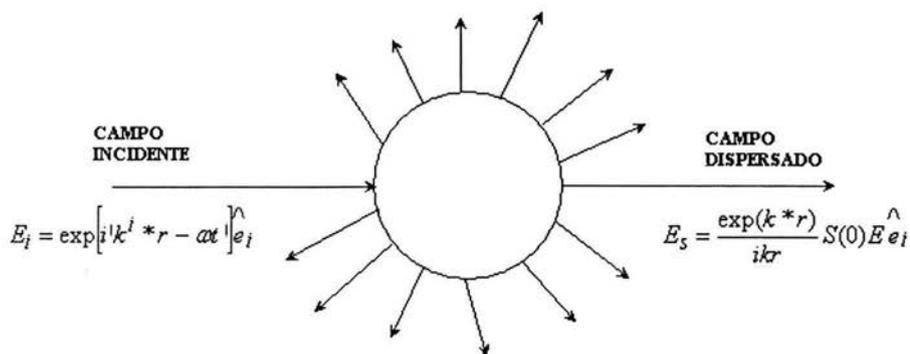


Figura 2.11. Dibujo esquemático de la interacción de un campo eléctrico incidente con una esfera y su correspondiente campo eléctrico dispersado.

Por otro lado, de acuerdo con las leyes de electrodinámica continua [34] el índice de refracción efectivo puede darse con la siguiente ecuación:

$$n_{eff} = 1 + i\gamma S(0) \quad 2.8$$

Donde:

$S(0)$ es la amplitud de dispersión en la dirección de incidencia.

γ Es la fracción volumétrica y esta dada por $\gamma = \frac{3}{2} \frac{f}{2\pi a} \lambda^3$, con f = fracción de llenado de la esfera, λ es la longitud de onda y a es el tamaño de la partícula.

Ahora si tomamos la parte real del índice de refracción y la longitud de onda del láser incidente (utilizamos 2: 623nm; rojo y 543.5nm; verde) la ecuación podemos expresarla como:

$$\text{Re}(n_{eff}^R) - 1 = \gamma_R i S_R(0) \quad 2.9$$

$$\text{Re}(n_{eff}^G) - 1 = \gamma_G i S_G(0) \quad 2.10$$

Con:

R = longitud de onda del láser rojo y G = longitud de onda del láser verde

Si dividimos 2.9 entre 2.10 se tiene:

$$\frac{\operatorname{Re}(n_{eff}^R) - 1}{\operatorname{Re}(n_{eff}^G) - 1} = \frac{\gamma_R i S_R(0)}{\gamma_G i S_G(0)} \quad 2.11$$

Sustituyendo a la fracción volumétrica γ en 2.11, se tiene finalmente:

$$\frac{\operatorname{Re}(n_{eff}^R) - 1}{\operatorname{Re}(n_{eff}^G) - 1} = \frac{\lambda_R^3 i S_R(0)}{\lambda_G^3 i S_G(0)} \quad 2.12$$

El cociente del lado izquierdo de la igualdad se puede conocer (a partir de las gráficas del índice de refracción efectivo, obtenidas en el capítulo 4.2.2). El primer cociente del lado derecho también es conocido (longitud de onda de los lasers de 623 nm (R) y 543.5 nm (G)) y el segundo cociente se puede calcular y obtener una gráfica de valores [34], éste cociente está relacionado con el tamaño de las partículas por lo que al sustituir los datos en la ecuación 2.12 y el lado izquierdo sea igual al lado derecho encontraremos el tamaño de la partícula, dado que la

gráfica de $\frac{i S_R(0)}{i S_G(0)}$ está en función del tamaño de la partícula. Cabe destacar que

no solo se encuentra un solo resultado, sino una serie de datos, de los cuales se discriminan por salirse de los parámetros (n debe estar cerca de 1). Todo este cálculo se hizo en un software de computadora y el resultado se presenta en la sección 4.2.2.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la descripción y el funcionamiento del sistema de depósito por arco pulsado que se utilizó en la elaboración de los depósitos. Este sistema básicamente incluye: un circuito que permite producir suficiente corriente para generar el arco y un sistema de alto vacío. Este proceso se puede representar en un diagrama a bloques como sigue (figura 3.1):

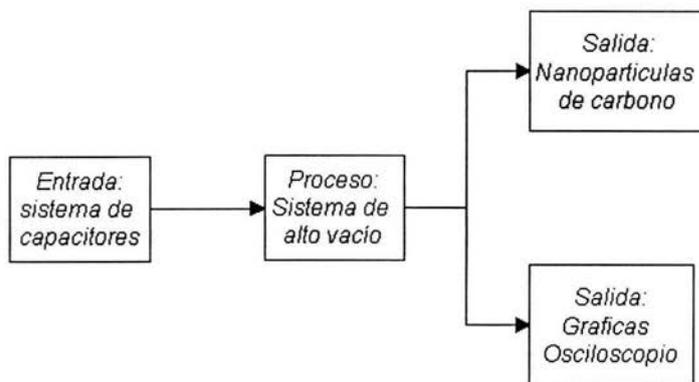


Figura 3.1 Diagrama a bloques del proceso de depósito por arco catódico.

En la figura 3.2 se muestra un esquema más detallado de cada una de las partes involucradas.

A continuación se describe cada etapa del proceso, en el orden en que se encuentran en el diagrama a bloques. Para finalizar este capítulo se mencionará como se elaboraron los depósitos, esto con el objeto de tener una mejor idea de cómo funciona cada una de las partes que integran a todo el proceso, para que así se pueda comprender mejor como se realizó el depósito.

3.1 ENTRADA

Está constituida fundamentalmente por una fuente de corriente variable, un circuito Resistivo-Capacitivo (RC), además de un voltímetro para medir el voltaje a la entrada y a la salida del circuito RC. La fuente de corriente directa variable, sirve para alimentar y cargar a nuestro sistema. El circuito eléctrico del sistema se representa gráficamente en la figura 3.3.

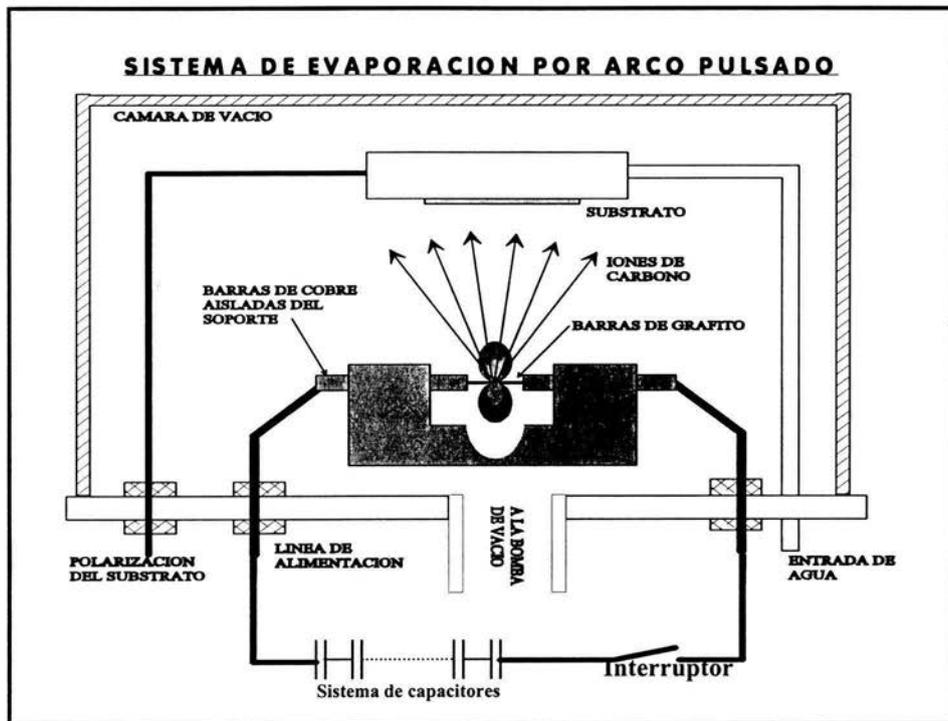


Figura 3.2 Esquema general del proceso utilizado para el depósito de las películas.

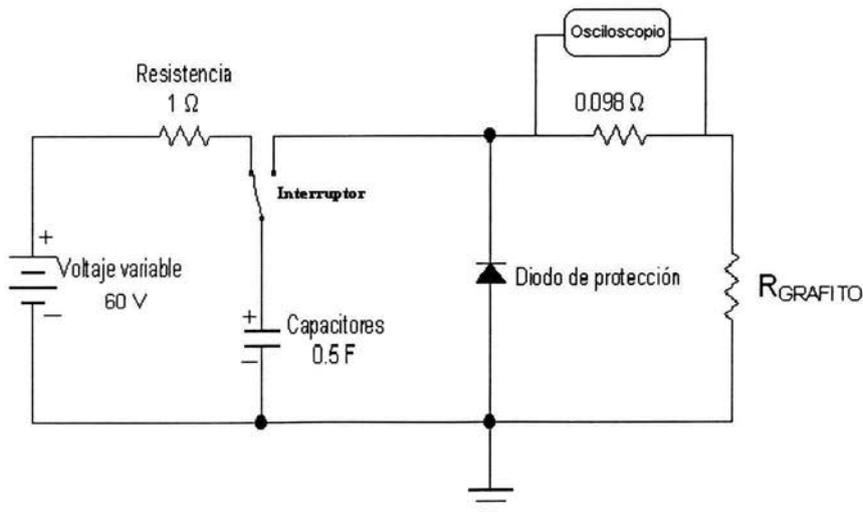


Figura 3.3 Representación eléctrica del sistema.

3.2 PROCESO

El proceso lo constituye un sistema de evaporación, con el cual se pudo variar la presión de los depósitos (la presión de trabajo varió de presión atmosférica a 45 militors). Se describirá además al sistema de sujeción de los grafitos, el cual tuvo una relevante importancia, debido que; la unión entre las dos puntas de grafito jugó un papel preponderante al hacer los disparos.

3.2.1 SISTEMA DE EVAPORACION:

El sistema de evaporación, el cual pertenece al proceso denominado PVD (Physical Vapour Deposition), fue construido por nosotros, en la figura 3.4 se muestra el arreglo experimental, éste, es igual a la figura 3.2 solo que muestra a todos los componentes involucrados en el sistema. Cuando se hicieron los experimentos a presiones bajas, la parte correspondiente al sistema de los grafitos fue introducida en el sistema de vacío, el cual consta básicamente de: una campana de vidrio, una bomba de difusión y una mecánica, una trampa fría, válvulas de operación para controlar las bombas para producir el vacío, un panel de control electrónico, un medidor de presión de la campana y de la difusora y una base de metal para comunicar a la parte que tiene vacío con el exterior (presión atmosférica) y poderlo conectar a nuestro arreglo. Como se mencionó anteriormente, la presión de trabajo fue variable: desde presión atmosférica hasta 45×10^{-3} Torr.

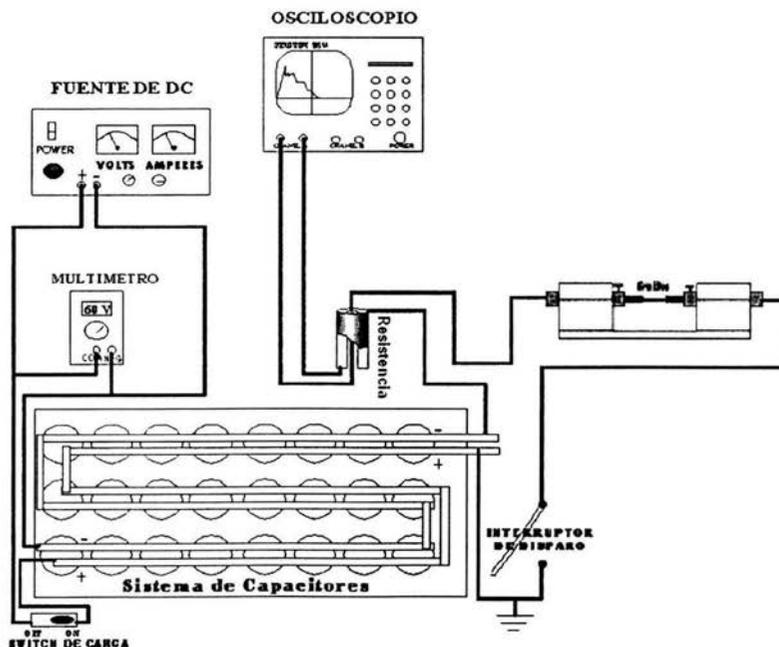


Figura 3.4 esquema general del arreglo experimental.

La parte fundamental para producir el vacío son las bombas. El funcionamiento está caracterizado por su velocidad de bombeo⁴. Representada por el volumen extraído por unidad de tiempo en la cámara [35].

3.2.2 SISTEMA DE MONTURA DE LOS GRAFITOS

El sistema fue hecho debido a que se tenía que tener bastante precisión en mantener bien alineados a los grafitos y mantenerlos unidos. Se pensó en un principio que esto no era importante, pero conforme se avanzó, se vio que al tener variaciones en la unión de los grafitos, la corriente de descarga se veía afectada por este hecho, es decir, se tenía mucha disparidad en la corriente entre un experimento y otro, aunque los parámetros fueran los mismos.

Este sistema está constituido por una base de acero, en la cual en los extremos tiene dos sujetadores que están aislados a la base por placas de nylon, que además permite que las barras de cobre se deslicen libremente, para colocar unas barras de cobre que se conectan externamente al circuito que produce el pulso de corriente, en estas barras se colocan las puntas de grafito, siendo estas últimas de un diámetro de 3mm en un extremo y tan solo de 0.5 mm en el extremo donde se unen, y es donde se produce el arco. En la figura 3.5 se muestra este sistema.

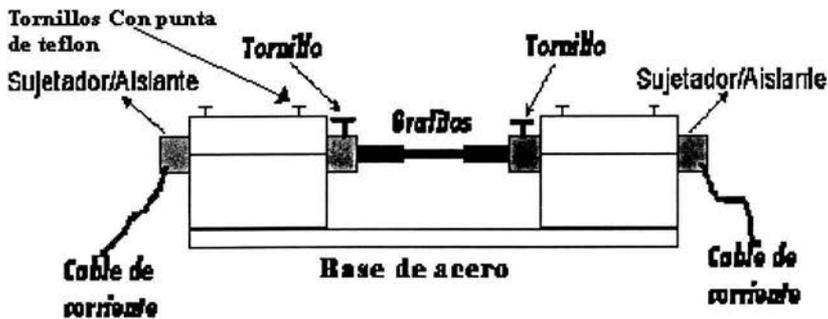


Figura 3.5 Sistema de montaje de los grafitos.

3.3 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

En esta parte se presenta como fueron realizados los experimentos además de un osciloscopio digital para registrar el pulso de corriente que se tiene a la salida del circuito RC, que nos permitió calcular los valores de resistencia de contacto de los

⁴ La velocidad de bombeo se define como el volumen de gas que entra a la bomba por unidad de tiempo, medido a la presión de la entrada de la bomba. $S = Dv/dt$ [litros/seg].

grafitos, y con ello la potencia eléctrica de contacto en los grafitos, además de la inductancia del sistema.

3.3.1 EL EXPERIMENTO

Para describir este proceso nos basaremos en la figura 3.4, la cual incluye a todo el equipo utilizado para los depósitos. Se utilizaron dos tipos de sustratos los cuales fueron: vidrio, acero y silicio.

1. Se cortaron los sustratos a un tamaño adecuado, siendo de 1.5 X 1.5 cms aproximadamente para el vidrio y para el acero el tamaño fue de 1 X 1 cm aproximadamente.
2. Se limpiaron los sustratos con acetona y después con Isopropanol para dejarlos sin contaminantes.
3. Se colocaron los sustratos en el sistema, siendo la distancia de 1cm entre estos y las barras de grafito. En algunos casos, el sustrato fue polarizado
4. Para los experimentos en vacío, se cerró la campana y se hizo el vacío requerido, este fue desde 45×10^{-3} torrs hasta presión atmosférica. Cuando se utilizo gas de Helio o Argón, la presión base fue de 1×10^{-6} torr. Para los experimentos realizados en aire se omitió este paso.
5. Se procedió a conectar los grafitos con el sistema de entrada (circuito RC y demás componentes que lo integran).
6. Se produjo la descarga, y con ello, el depósito. Estas descargas variaron en número en función del experimento realizado.

Para finalizar se sacaron las muestras y se les realizó los análisis correspondientes.

Este ciclo del proceso de elaboración se realizó una y otra vez, hasta que se tuvieron las condiciones apropiadas para producir los depósitos, y entre cada descarga se almacenaban las graficas de corriente para su posterior análisis. Con ello se tuvo la suficiente información y que será discutida en la sección de resultados.

Una vez que se tuvieron las condiciones apropiadas del pulso, se hizo el ciclo del proceso nuevamente, pero ahora se cambiaron las condiciones de nuestras variables, siendo:

- 1) Voltaje de corriente directa aplicado a los capacitores.
- 2) Carga total de los capacitores.
- 3) Distancia de los sustratos al depósito.

4) Polarización del sustrato.

3.3.2 EL OSCILOSCOPIO

Este osciloscopio es digital de 500 MHz (modelo 5052 de HP) de ancho de banda, el cual cuenta con un floppy disk, que nos permitió almacenar las gráficas para su posterior análisis mediante el software Microcal Origin. En nuestro experimento este instrumento nos sirvió para registrar el pulso de corriente de salida del circuito RC.

De la figura 3.3, se puede observar que hay una resistencia en serie (la cual, tiene un conector BNC para conectarla al osciloscopio) con la resistencia de los grafitos, por lo que el banco de capacitores se descarga a través de la suma de estas resistencias ($R = 0.98 \text{ m}\Omega + R_{\text{Graf}}$). La gráfica del osciloscopio se muestra en la figura 3.6.

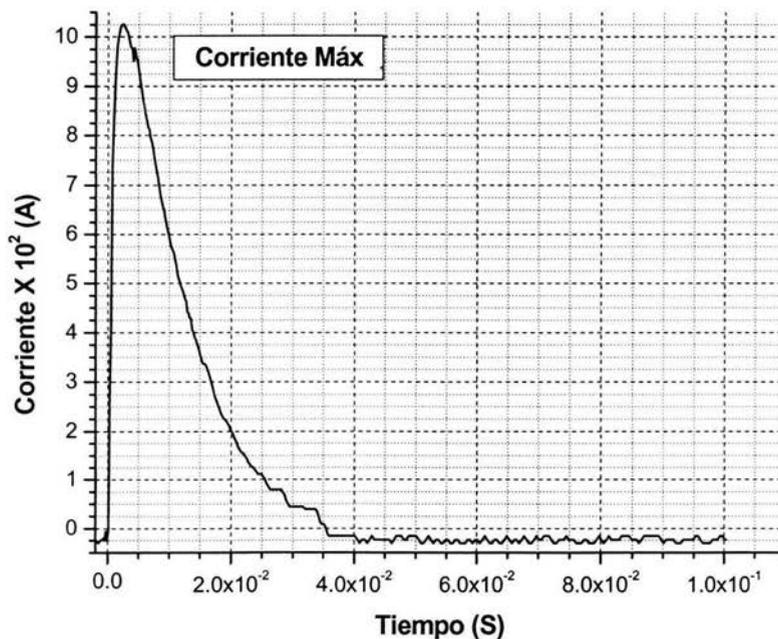


Figura 3.6 Gráfica de la salida del circuito RC mostrada por un osciloscopio digital hp de 500MHz de ancho de banda.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados, siendo estos de tres tipos; el primero se refiere al estudio del pulso de corriente, el segundo al análisis del plasma producido y el tercero a los depósitos realizados.

4.1 EL PULSO DE CORRIENTE

De los experimentos realizados se registró el pulso de corriente mediante un osciloscopio, estas gráficas nos sirvieron para obtener dos resultados; el primero describe un estudio de la corriente óptima para el depósito. Por otro lado este pulso de corriente de salida también nos sirvió para encontrar los parámetros de resistencia e inductancia que describen al pulso de descarga, es decir, nos apoyaremos en estas gráficas para poderlas simular.

Haciendo un análisis del circuito descrito en la sección 3.1 (figura 3.3), se tiene que la ecuación que describe la descarga del circuito es la solución a un circuito RC [36] y que se obtiene aplicando el análisis de circuitos eléctricos. Es decir, para el tiempo $t = 0$, el circuito de la figura 3.3 queda como (figura 4.1):

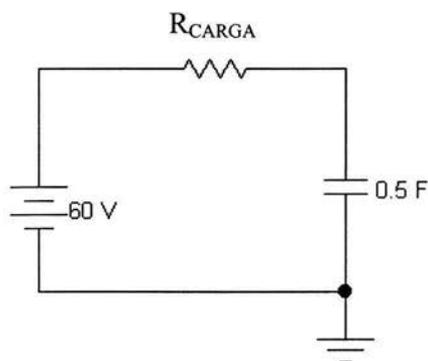


Figura 4.1 Circuito RC en $t=0$.

En este circuito, primeramente se cargan los capacitores, siendo el tiempo característico que tardan en cargarse igual a: $t = RC$. Una vez cargados, estos se descargarán para $t \geq RC > 0$, por ello es que se analizará la descarga, dado que esta descarga será nuestra entrada en el circuito de salida, ya que en este, los capacitores se comportarán como una fuente de voltaje de corriente continua, como se muestra en la figura 4.2.

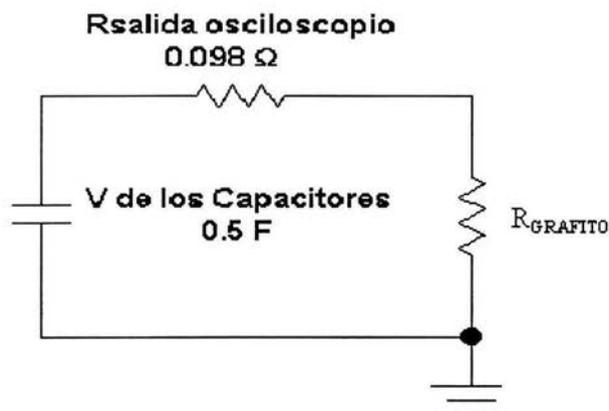


Figura 4.2 Circuito de salida para $t \geq RC > 0$

Siendo $R = R_{\text{Total}} = 98 \text{ m}\Omega + R_{\text{Grafito}}$.

Analizando el circuito de salida y con los valores mostrados en la Fig. 4.2 y aplicando la ley de Kirchhoff de voltajes, se tiene:

$$\frac{di(t)}{dt} + \frac{1}{RC}i(t) = 0$$

Para $t = 0$, la condición inicial es:

$$i(0) = 0$$

Resolviendo esta ecuación diferencial homogénea de primer grado, con la condición inicial, la solución es:

$$i(t) = \frac{V}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad 4.1$$

Dando los valores utilizados en este experimento, a las diferentes variables podemos graficar a la corriente de descarga, quedando la corriente como se ilustra en la figura 4.3.

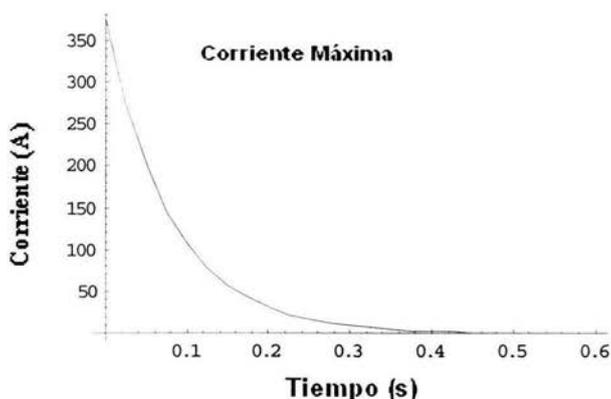


Figura 4.3. Esquema de la corriente contra tiempo de la salida del circuito RC.

Esta gráfica nos muestra la descarga del circuito idealmente, pero experimentalmente, la gráfica que se obtuvo del Osciloscopio (ver sección 3.3, figura 3.6) difiere.

Observamos de la figura 3.6 (capítulo anterior) que la corriente presenta una subida, que dura aproximadamente **5 milisegundos** y que es totalmente diferente a lo que dice la teoría para un circuito RC, que establece que para un tiempo igual a cero se tendrá la máxima corriente (en la ecuación 4.1, $\exp(0)=1$, por lo tanto $I = I_0 = V/R =$ corriente máxima) y conforme el tiempo aumenta, esta corriente disminuirá en intensidad en una forma exponencial. Esta subida se pensó en un principio que era por una inductancia del sistema. Se realizaron diferentes experimentos para ver si existía inductancia en los cables; lo que se hizo fue enrollar los cables y si tenían inductancia, la corriente de la salida sería diferente (gráficamente), pero no sucedió, la corriente a la salida seguía siendo la misma.

De hecho en la práctica no es posible que la corriente cambie de $I=0$ para $t<0$, a $I=I_0$ para $t=0$ de manera instantánea. Cualquier circuito real contiene algo de inductancia, aunque esta generalmente sea muy pequeña y es esta, la que es responsable del cambio continuo de la corriente de $I=0$ a $I=I_0$ en un período de tiempo finito.

Por otro lado, la inductancia en la salida de un sistema la podemos representar en serie con la resistencia [37], por lo que la salida de nuestro sistema (utilizando el diagrama de la figura 4.2), queda como (figura 4.4),

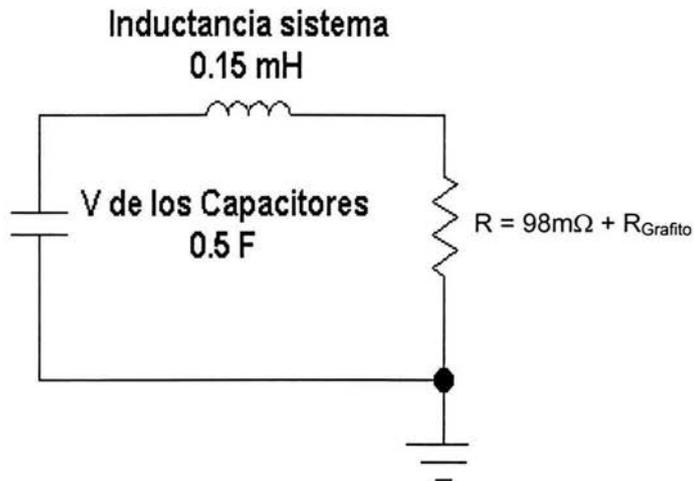


Figura 4.4 diagrama eléctrico de salida del sistema.

Ahora el sistema de capacitores tiene en este caso, un voltaje inicial de corriente directa (V_{oc}) y haciendo el análisis del circuito se tiene:

Aplicando la ley de voltajes de Kirchoff se tiene:

$$V_R + V_L + V_C = 0$$

Quedando como:

$$\frac{d^2i(t)}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{di(t)}{dt} + \frac{1}{LC} i(t) = 0 \quad 4.2$$

Para $t = 0$, las condiciones iniciales son:

$$i(0) = 0$$

$$\frac{di(0)}{dt} = \frac{V_{oc}}{L}$$

La solución a esta ecuación diferencial de segundo grado homogénea con condiciones iniciales es:

$$i(t) = \frac{V_{oc}}{2L \sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}}} \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right) \left[\exp\left(\sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}}t\right) - \exp\left(-\sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}}t\right) \right]$$

4.3

Para encontrar el valor de la inductancia L y de la resistencia R, se analizaron las gráficas de corriente obtenidas del osciloscopio; cabe recordar que la capacitancia C es un dato que conocemos.

Un aspecto importante es que este circuito eléctrico, es capaz de producir una alta corriente eléctrica que puede llegar a ser de varios miles de Amperes. Esta corriente tan alta es posible gracias a la carga eléctrica que pueden almacenar los capacitores (sistema de 15 capacitores con una carga de 330 000 μF cada uno y con un voltaje máximo de carga de 100V), siendo la capacitancia total de 0.5 Farads. Éstos, se cargan mediante una fuente de voltaje de corriente directa variable, por lo cual se pudo variar la corriente alimentada a los grafitos. Esta corriente es necesaria para poder evaporar a los grafitos y producir el depósito.

4.1.1 ESTUDIOS DEL PULSO DE CORRIENTE EXPERIMENTAL

Primeramente se realizaron experimentos con 3 diferentes geometrías de los grafitos y grosores de los mismos para ver como se comportaba el pulso de corriente. 1) La parte final de los grafitos en forma cónica, 2) uno en forma cónica y el otro cilíndrico, en ambos casos (1 y 2) los grafitos eran de mayor diámetro a 0.5 mm y 3) los grafitos eran cilindros con un diámetro de 0.5 mm. La longitud de cada una de las barras fue de 4 mm en todos los casos. Con estos experimentos se encontró que la corriente máxima entre cada descarga del circuito RC era diferente cuando la geometría era del tipo 1 y 2. Cuando fue del tipo 3, se encontró una uniformidad entre cada pulso realizado, es decir, la corriente máxima entre cada descarga del circuito RC era aproximadamente la misma, ver figura 4.5. Cabe aclarar que los voltajes de entrada no fueron los mismos para los experimentos (60 V para los del tipo 1 y 2, y 50 V para los del tipo 3), dado que en este punto, solo nos interesa tener una reproducibilidad del pulso de corriente y que se puede ver muy bien en la figura.

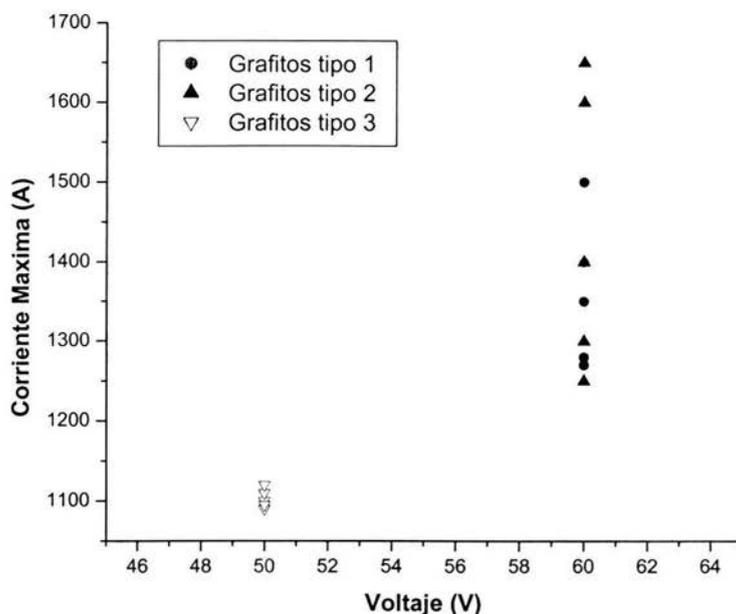


Figura 4.5. Gráfica que muestra la corriente máxima contra el voltaje aplicado al circuito RC. Los valores de corriente máxima para diferentes geometrías: 1) los dos cónicos, 2) uno cónico y el otro plano y 3) los dos cilíndricos.

De esta gráfica podemos observar que con diferentes geometrías de los grafitos (tipo 1 y 2), se tenía una corriente diferente del pulso de corriente, aunque el voltaje suministrado fuera el mismo (60 V). Mientras que con el grosor de 0.5 mm de los grafitos, se tenía un control del pulso de corriente, es decir, que fuera el mismo entre cada descarga. Con éste estudio se excluyeron las diferentes geometrías de los grafitos, quedándonos con las de forma cilíndrica.

Una vez que se tuvo la reproducibilidad en el pulso de corriente se realizaron experimentos para encontrar la corriente óptima. Se hicieron experimentos con diferentes voltajes de entrada, incrementando el valor en 10 V en cada uno, empezando con 30 V. Esto lo podemos ver en la figura 4.6.

Junto con la corriente máxima, también, se obtuvo el ancho del pulso. Éste ancho se obtuvo de la mitad de la corriente máxima observada de las graficas del osciloscopio. En la figura 4.7 se presentan éstos resultados del análisis del ancho del pulso de corriente producido por el circuito RC en función del voltaje aplicado.

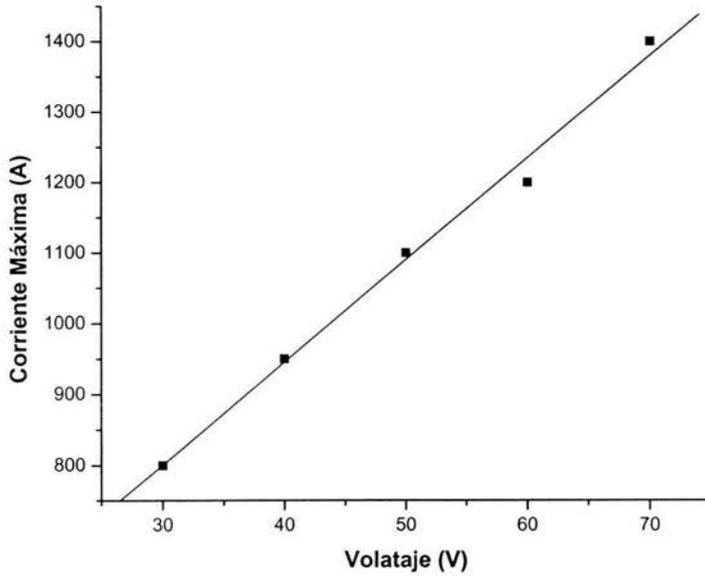


Figura 4.6. Gráfica que muestra la corriente máxima para cada valor del voltaje de entrada.

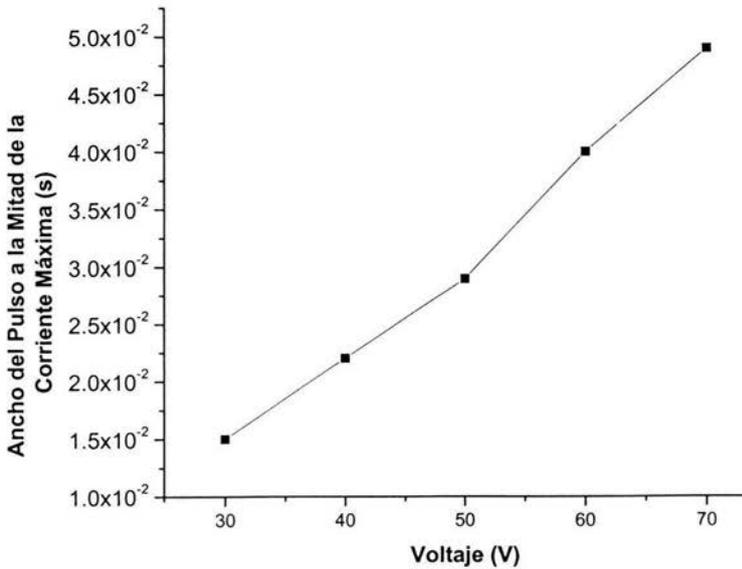


Figura 4.7 Ancho del pulso en función del voltaje aplicado.

De estos estudios se determinó que el voltaje de entrada del circuito RC, que se utilizaría para hacer los siguientes experimentos (de esta parte hasta el final de la tesis) fue de 60V, éste voltaje nos dio una corriente de salida de 1200 Amperes aproximadamente, un ancho del pulso de corriente aproximado de 4×10^{-2} segundos y, con una corriente máxima de subida de 5 ms. Estos valores, fueron los que nos dieron un mejor depósito. Con valores más pequeños de voltaje, el depósito era mínimo y con voltajes mayores, los depósitos se desprendían del sustrato (había un exceso de material).

4.1.2 PARÁMETROS DEL CIRCUITO

Se hicieron experimentos con diferentes valores para la capacitancia, con los cuales se generaron gráficas de corriente que se almacenaron en el osciloscopio. Ésta fue disminuyendo en cada experimento (0.1 F en cada uno, empezando con la carga total de 0.5 Farads). Una vez que se tuvieron las gráficas de los experimentos, se importaron a un programa en la computadora (Origin).

Se realizó un programa en Excel que nos permitiera manipular la ecuación 4.3 y modificar los valores de resistencia, capacitancia, e inductancia, y con éste, simular la corriente.

Con la gráfica originada por el programa Excel y con la del experimento (Origin), se interactuó, de tal forma que las dos gráficas aparecieran en Origin. Una vez hecho esto, se variaron los valores de resistencia, capacitancia e inductancia en Excel hasta que la gráfica simulada y la experimental coincidieran para cada una de las gráficas experimentales obtenidas. En las figuras 4.8 y 4.9 se muestran las gráficas para dos capacitancias diferentes (0.1 F y 0.5 F).

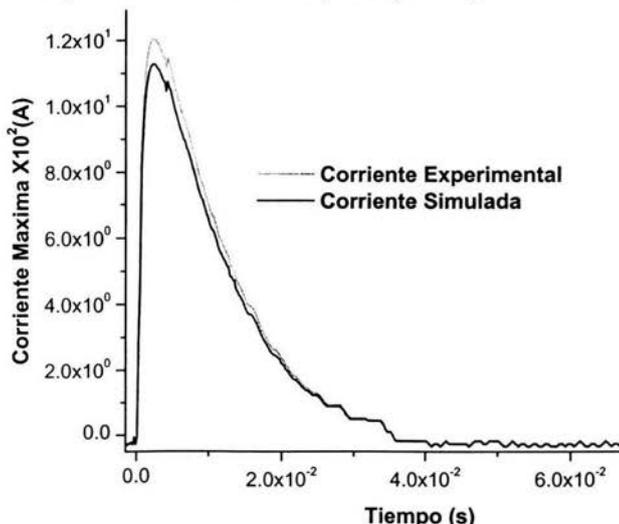


Figura 4.8 Gráfica que muestra, tanto a la corriente del experimento como a la corriente simulada, para una capacitancia de 0.1F.

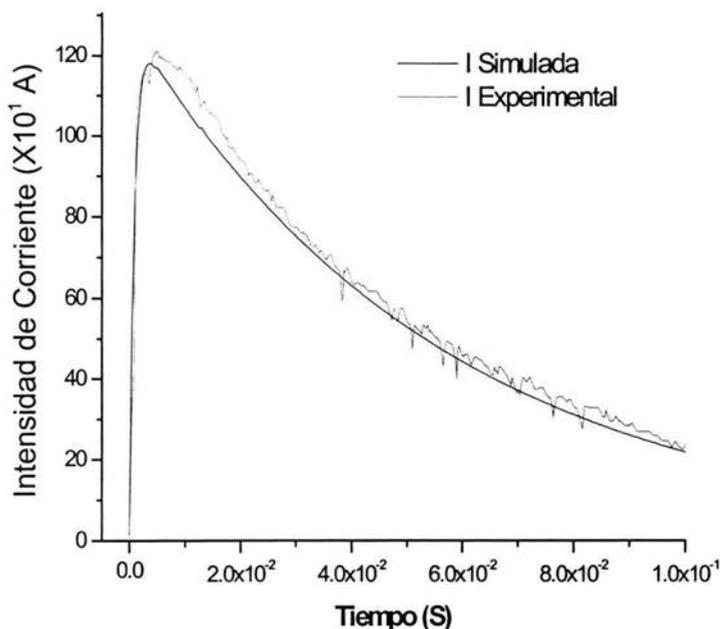


Figura 4.9 Gráfica que muestra, tanto a la corriente del experimento como a la corriente simulada, para una capacitancia de 0.5 F.

En la tabla 4.10 se muestran los valores que se cambiaron en Excel para modificar la gráfica producida por el osciloscopio.

R =	0.16 Ohms
V =	60 Volts
C =	0.1 Farads
L =	1.55E-04 Henrys

Tabla 4.10. Tabla que muestra los valores que se modificaron, para simular la corriente.

Esto se hizo con todas las gráficas obtenidas del experimento, encontrando que los valores de resistencia e inductancia no variaron, aunque el valor de la capacitancia fuera disminuyendo, con lo cual encontramos los parámetros experimentales de resistencia e inductancia del sistema, siendo estas:

R = 0.16 Ohms

L = 1.55×10^{-4} Henrys

Por otro lado, si sustituimos $a = 2L$, $\alpha = \frac{R}{2L}$, $\beta = \sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \left(\frac{1}{LC}\right)}$ en la ecuación

4.3, quedara como:

$$i(t) = \frac{V_{oc}}{a\beta} \exp(-\alpha t) [\exp(\beta t) - \exp(-\beta t)] \quad 4.4$$

Si agrupamos a los exponentes, la ecuación 4.4 quedara como:

$$i(t) = \frac{V_{oc}}{a\beta} [\exp(\beta - \alpha)t - \exp(-(\beta + \alpha)t)] \quad 4.5$$

Se derivó ésta ecuación con respecto al tiempo y se igualó a cero, con lo que se obtuvo el tiempo (calculado) en el cuál el pulso de corriente es máximo, dado que ahora se conocen los valores de capacitancia ($C=0.5$ F), resistencia ($R=0.16$ Ohms) e inductancia ($L = 1.55 \times 10^{-4}$ Henrys) involucradas en la ecuación 4.3, además de $V_{oc} = 60$ V. Más aun, sustituyendo éste valor (del tiempo) en la misma ecuación (4.3), se encontró la corriente máxima (calculada) en éste mismo tiempo.

Este análisis se hizo como sigue:

Derivando la ecuación 4.5 con respecto al tiempo, queda como:

$$\frac{di(t)}{dt} = \frac{V_{oc}}{a\beta} [(\beta - \alpha)\exp(\beta - \alpha)t + (\beta + \alpha)\exp(-(\beta + \alpha)t)] \quad 4.6$$

Igualando la ecuación (4.6) a cero y despejando el valor de t queda como:

$$\exp[2\beta t] = \frac{-(\beta + \alpha)}{(\beta - \alpha)}$$

Aplicando logaritmos naturales a ambos lados de la ecuación queda finalmente como:

$$t = \ln - \left[\frac{\left(\frac{\beta + \alpha}{\beta - \alpha} \right)}{2\beta} \right] \quad 4.7$$

Sustituyendo los valores de R, L y C, el tiempo es:

$$\mathbf{Tiempo = t = 4.5 \text{ ms}}$$

Sustituyendo el valor del tiempo en la ecuación 4.3, además de los valores de R, L, C se tiene que la corriente máxima es:

$$\mathbf{I_{max} = 1080 \text{ Amperes}}$$

Si comparamos estos valores calculados con los valores experimentales observados en el osciloscopio ($t = 5 \text{ ms}$ y $I_{\text{max}} = 1200 \text{ A}$, para una capacitancia = 0.5 F y $V_{\text{oc}} = 60 \text{ V}$, descritos al final de la sección 4.1.1), se ve que son muy similares teniendo en ambos casos un porcentaje de error del 10%.

Ahora se hará un análisis para encontrar la resistencia de contacto entre las dos puntas de grafito, y con ello conocer la potencia disipada en el mismo punto.

Para poder encontrar la resistencia total, primero fue necesario conocer la resistividad del grafito, para ello se encontró primero la resistencia de la barra de grafito (ésta tiene una longitud de 15 cm y un diámetro de 3 mm), por medio de un dispositivo electrónico, el cuál consta de un voltímetro, un amperímetro, además de una fuente de voltaje que se conectan a la barra de grafito como se muestra en la figura 4.11. El funcionamiento de éste dispositivo es como sigue: en los extremos de la barra de grafito se conecta la fuente de corriente directa, a la cuál se le conecta el amperímetro en serie para poder conocer la corriente que circula por la barra de grafito. Se le pusieron dos líneas de pintura de plata a la barra de grafito, y sobre éstas líneas se midió el voltaje (con el voltímetro), ver figura 4.11. Con esto se encontró el valor de la resistencia de la barra de grafito (igual a 0.033Ω).

Ahora teniendo el valor de la resistencia y con los valores de longitud de la barra de grafito y el área transversal de la misma, podemos conocer el valor de la resistividad del grafito utilizado en los experimentos (ecuación 4.8).

$$\rho_{\text{grafito}} = \frac{RA}{l} \quad 4.8$$

Siendo:

R = resistencia de la barra de grafito

A = área transversal de la barra de grafito

l = Longitud de la barra de grafito

Con $R = 0.033\Omega$, $l = 11 \times 10^{-2} \text{ m}$, y $A = \pi r^2 = 7.55 \times 10^{-3}$, tenemos que el valor de la resistividad es: $\rho_{\text{Grafito}} = 2.26 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$.

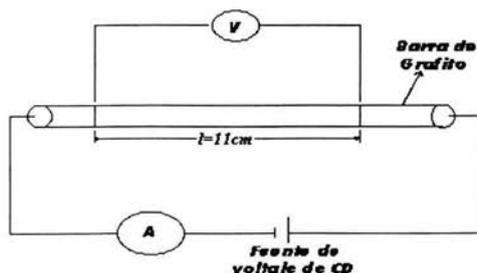


Figura 4.11. Circuito para encontrar el valor de la Resistencia del grafito.

Una vez que se obtuvo el valor de la resistividad, es necesario hacer un estudio de la resistencia que se encuentra en el sistema, para lo cual nos basamos en la figura 3.5 de la sección 3.2.2 (sistema de montura de los grafitos), por lo que tenemos la figura 4.12:

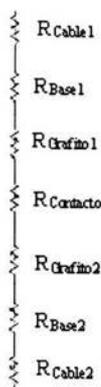


Figura 4.12. Esquema de las resistencias involucradas en el sistema.

Sabiendo que las resistencias de los cables de cobre de 2 cm de diámetro (R_{Cable1} , R_{Cable2}), y las resistencias de la base de cobre de 1.5 X 2.5 cm (R_{Base1} , R_{Base2}), en la figura 4.12 son mucho menores que las resistencias de los grafitos y de contacto, las podemos eliminar quedando únicamente la resistencia de contacto y la de los grafitos. Por lo tanto la resistencia total será la suma de estas dos resistencias más la resistencia donde se conecta el osciloscopio (Figura 4.4).

Con $R_{osciloscopio}$ = Resistencia donde se conecta el osciloscopio, tenemos:

$$R = R_{osciloscopio} + R_{grafitos} + R_{contacto} \quad 4.9$$

$$\text{Con: } R = R_{exp} = 0.16 \Omega$$

$$R_{osciloscopio} = 0.98 \text{ m } \Omega$$

Para encontrar $R_{grafitos}$ utilizamos la resistividad encontrada anteriormente y con la definición de resistencia, tenemos:

$$R_{grafitos} = \rho_{grafito} (l/A)$$

Con l = longitud del grafito = 4mm (ésta longitud fue la usada en los experimentos)

$$A = \text{área transversal del grafito} = \pi r^2 = 0.19635 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$R_{Grafitos} = (2.26 \times 10^{-6} \Omega \text{ m } (0.004\text{m})) / 0.19635 \times 10^{-6} \text{ m}^2 = 0.04604 \Omega$$

Sustituyendo estos valores de resistencia en la ecuación 4.9 tenemos:

$$0.16\Omega = 0.98 \text{ m } \Omega + 0.04604 \Omega + R_{\text{contacto}}$$

Por lo tanto, la resistencia de contacto será:

$$R_{\text{contacto}} = 0.113 \Omega$$

Con ésta resistencia, se puede calcular la potencia disipada en el punto de contacto de los grafitos (tomando como $I = 1200 \text{ A}$ [sección 4.1.1]):

$$P_{\text{Arco Máx}} = R_{\text{contacto}} \times I^2$$

Quedando la potencia de contacto igual a:

$$P_{\text{Arco Máx}} = (0.113\Omega) (1200)^2 = 163\text{KW}$$

Se sabe que $1 \text{ Watt} = 1 \text{ J/s}$, y con ésta definición podemos conocer la cantidad de energía (J) en el punto de contacto de los grafitos, tomando como el tiempo = $4 \times 10^{-2} \text{ s}$ (sección 4.1.1), quedando como:

$$E_{\text{arc}} = (163 \times 10^3 \text{ J/s}) (4 \times 10^{-2} \text{ s}) = 6.52 \times 10^3 \text{ J}$$

Por otro lado, tenemos que la energía necesaria para evaporar a los grafitos ($E_{\text{evaporar-grafitos}}$) esta dada por la suma de la energía para llegar al punto de evaporación más la energía de sublimación de los grafitos de vaporización, esta se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$E_{\text{evaporar-grafitos}} = mC_p(T_f - T_i) + mL \quad 4.10$$

Donde:

$E_{\text{evaporar-grafitos}}$ = Energía necesaria para evaporar los grafitos.

m = masa del grafito evaporado.

C_p = calor específico del grafito = $0.71 \text{ J/gr} \times ^\circ\text{C}$

T_f = temperatura de evaporación del grafito = $3500 \text{ }^\circ\text{C}$.

T_i = temperatura ambiente = 20°C

L = Calor latente de vapor de sublimación = $59.583 \times 10^3 \text{ J/gr}$

Conociendo aproximadamente el tamaño de grafito que se evapora ($1\text{mm} = h$), podemos calcular el volumen del grafito evaporado y con ello la masa, dando:

$$m = \rho(\pi r^2 \times 2h) = 2.26 \text{ gr /cm}^3 (\pi(2.5 \times 10^{-4} \text{ cm})^2 \times 2 \times 0.1 \text{ cm})$$

$$m = 8.88 \times 10^{-8} \text{ gr.}$$

Sustituyendo valores en la ecuación 4.10

$$E_{\text{evaporar-grafitos}} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ J}$$

Por lo que la energía encontrada en el punto de contacto donde se forma el arco es mucho mayor a la energía necesaria para evaporar los grafitos ($E_{\text{arc}} = 6.52 \times 10^3 \text{ J} \gg E_{\text{evaporar-grafitos}} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ J}$). Cabe aclarar que este cálculo es una aproximación, pero claramente se ve que la energía del arco producida es más que suficiente para elevar la temperatura de los grafitos arriba de su punto de ebullición.

Haciendo un resumen de esta parte se tiene:

Se encontró una ecuación que describe al pulso de corriente, con la cual se pudo calcular la resistencia del sistema = 0.16 Ohms y una inductancia de 1.55×10^{-4} Henrys y con éstos, se calculo el tiempo en el que la corriente es máxima (4.5 ms) y su valor 1080 A. además con la resistencia calculada, se hizo otro análisis para encontrar la resistencia de contacto entre las puntas de los grafitos = 0.113 Ohms y con ello se encontró la potencia disipada en el punto entre los grafitos = 163 KW. Así mismo, se encontró el valor de la temperatura final de la evaporación de los grafitos.

4.2 ANÁLISIS DEL PLASMA

Se hicieron dos estudios para analizar al plasma. El primero se refiere a la medición de espectroscopia de emisión óptica y la segunda es referente a la fotografía de sombra.

4.2.1 MEDICIONES DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA

Los espectros de emisión óptica del plasma fueron registrados usando un espectrofotómetro/monocromador de 0.5 m (modelo 500 de ActonPro) acoplado a una cámara de CCD (ICCD de Princeton Instruments modelo 1024E), ver figura 4.13. La luz fue recogida por una fibra óptica UV-Vis colocada aproximadamente a 20 centímetros del arco. Para la emisión óptica del arco de carbono se hizo referencia del sistema de líneas de Emisión de Swan[38], que tiene bandas localizadas en: 436.5 nm (4-2)⁵, 468.5 nm (6-5), 516.5 nm (0-0), 512.9 nm (1-1), 563.5 (0-1), 588.8 nm (1-2) y 589.9 (6-8), que corresponden a moléculas biatómicas de carbono (líneas de Emisión de Swan a alta presión).

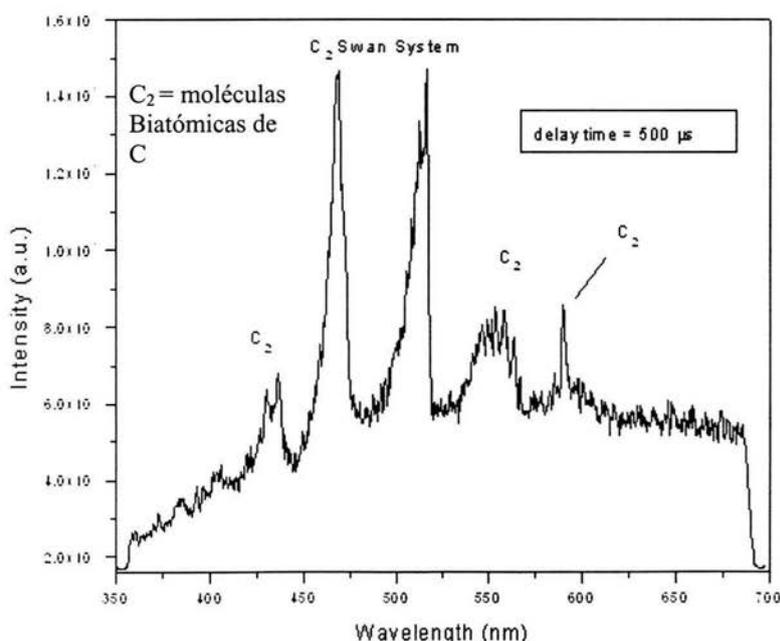


Figura 4.13. Espectro de Emisión óptica del plasma.

⁵ (4-2) Corresponde a las transiciones entre los estados de energía de los átomos de carbono.

Éstos espectros de emisión fueron observados con un fuerte y continuo ruido de fondo que no nos permitió observar iones de carbono (493.2, 505.2, 538.03, 600.1, 600.6 601.3 658.7 nm) [39], debido a que sus líneas de emisión coinciden con el de el sistema Swan. Los espectros de emisión fueron prácticamente iguales, no importando las condiciones que fueron utilizadas en el experimento (es decir, Voltaje suministrado a los capacitores o presión del gas [$0.1 - 10^{-6}$ Torrs]), los cambios en las condiciones experimentales afectaron solamente a la intensidad de las líneas, éstos cambios fueron observados con la máxima emisión con tiempos de retardo de alrededor de 2 ms (ver figura 4.14).

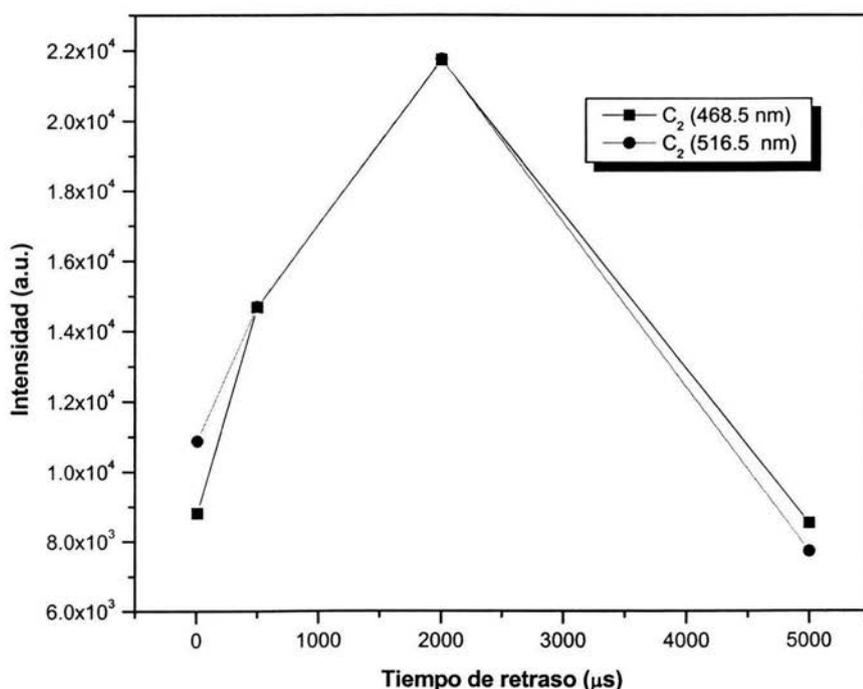


Figura 4.14. Máxima Intensidad de emisión de dos líneas del sistema de Swan, observadas en el arco de carbono en función del tiempo de retardo.

4.2.2 FOTOGRAFÍA DE SOMBRAS (SHADOWGRAFIA)

Para realizar la fotografía de sombra, se hizo un arreglo de espejos que ampliara la luz láser a un diámetro de aproximadamente 6 cm., construyendo una trayectoria óptica de aproximadamente 20 m. Este haz fue utilizado para iluminar las barras del grafito que creaban una sombra en una pantalla colocada a aproximadamente 80 cm. detrás de éstos, y se utilizó una cámara de CCD con una lente 120 mm de la longitud focal para registrar las sombras durante el arco. En la figura 4.15 se muestra una representación de este arreglo. Con éste análisis se estudio el halo producido.

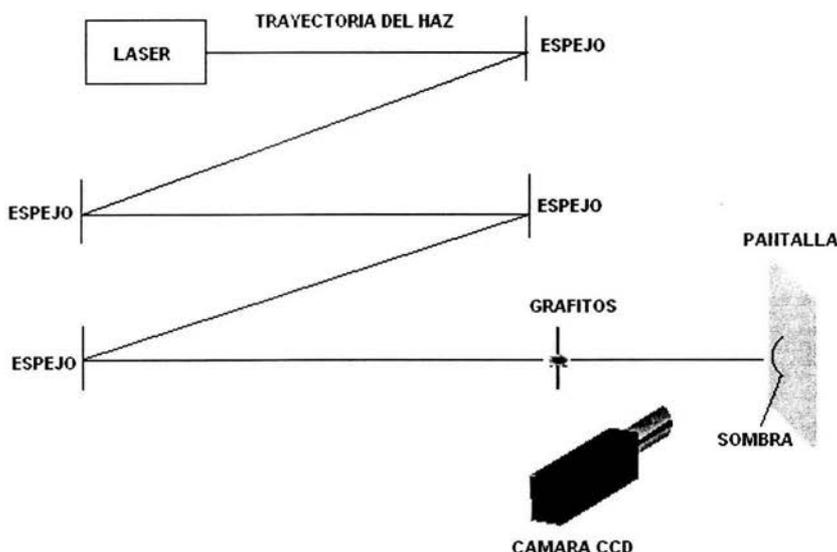


Figura 4.15. Representación de la técnica fotografía de sombra utilizada en esta tesis.

Algunos experimentos fueron realizados a presión baja en una cámara de vacío en forma de cruz con 6 ventanas de cristal opuestas para reducir la perturbación por la pared de la campana de cristal de la proyección de la sombra, pero solo se observó la presencia del halo hasta una presión de 300 torr.

En la fotografía de sombra la intensidad de la luz dispersada es proporcional a la segunda derivada del índice de refracción del medio, y con ello este método se puede utilizar para estudiar las variaciones en el índice de refracción causado por los cambios locales en la presión, la temperatura o la densidad de gas [40]. Esta técnica ha sido utilizada con éxito para estudiar explosiones localizadas realizando la fotografía rápida de la extensión de la onda expansiva [41,42]. Un halo típico de la sombra obtenida del arco (para dos longitudes de onda) se puede ver en la

figura 4.16. Sin embargo, como se puede ver en la figura 4.17, la expansión del halo no fue observada. De hecho, el radio de los restos del halo son casi constantes para la duración del pulso actual, y el halo se amplía solamente, por un factor de 2, conforme la intensidad de corriente decrece a cero. Por lo tanto, se tiene una situación algo peculiar, hay una explosión que no se expande.

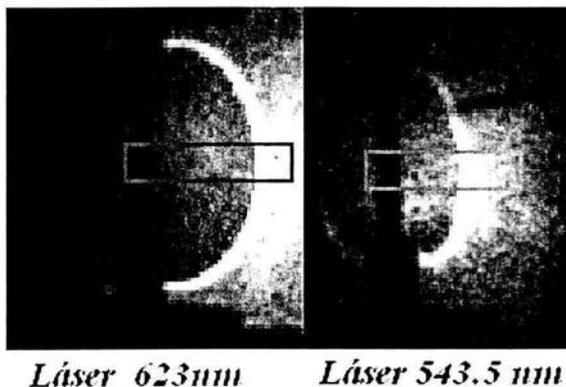


Figura 4.16. Típico halo de la sombra obtenida del arco en aire a presión atmosférica con He-Ne láser rojo (623nm) y verde (543.5nm); El tiempo de exposición fue de 10µs y un tiempo de retraso de 5ms.

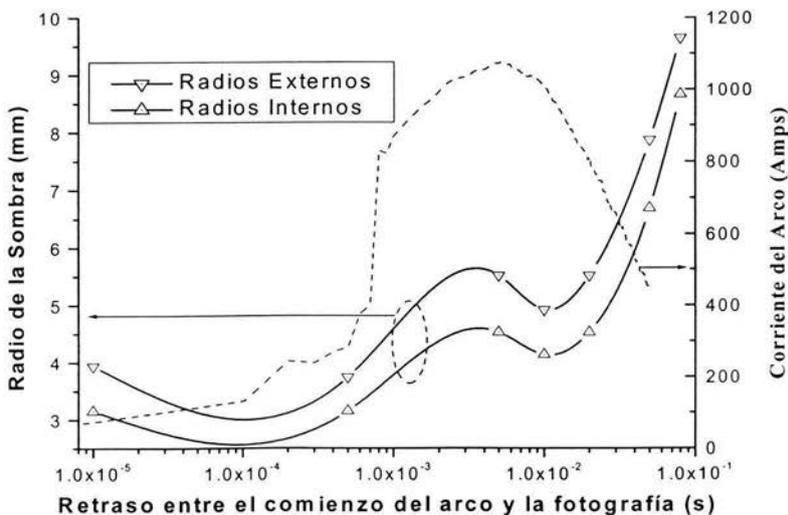


Figura 4.17 Variación del radio del halo en función del tiempo. Ésta fue obtenida en aire y presión atmosférica

Hay dos explicaciones posibles de este resultado; La primera es que el plasma inducido por el arco denso permite la formación de un plasma secundario entre los electrodos de grafito y es el índice de refracción eficaz de éste plasma que genera al halo. Alternativamente, los átomos de carbono emitidos chocan con las moléculas circundantes del gas y forman clusters, que entonces son expulsados hacia fuera por la expansión térmica del gas. Puesto que éste proceso continúa ocurriendo durante el curso de la vida del arco, allí se establece un volumen de espacio alrededor del sitio del arco con una densidad de aglomerados de carbono que disminuye radialmente. El índice de refracción eficaz de este gas + aglomerados podría generar el halo observado por dispersión de Mie de la luz láser [43].

Las figuras 4.18 y 4.19 muestran la variación de la radio del halo de las sombras en función de la capacitancia y del voltaje de carga de los capacitores. El número de capacitores determina la anchura del pulso de corriente, pero no cambia la corriente máxima. Estas figuras muestran que el radio del halo cambia solamente por un factor menor de 2, mientras que la anchura del pulso aumenta en más de 4 veces. El voltaje de carga determina la corriente máxima del arco, y por lo tanto el número de los átomos de carbono emitidos, y de la figura se puede ver que el aumento en el radio del halo es súper lineal (por encima de lo lineal) a esta corriente. La figura 4.20 muestra que el radio del halo aumenta casi lineal con el recíproco de la presión del gas (o la trayectoria libre media para las colisiones en gases). Los experimentos mostraron que no se formó ningún halo en presiones menores de 300 torr. Si el modelo del plasma (primera posibilidad, al principio de ésta hoja) fuera la explicación correcta, se esperaría que el índice de refracción generara al halo a presiones menores de 300 Torr, puesto que es bien sabido que el plasma se puede fácilmente mantener a menos de 1 torr. Pero no se logró hacer ésto.

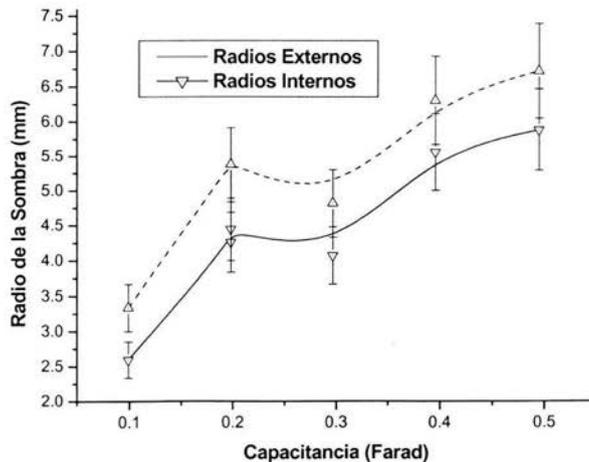


Figura 4.18. Gráfica que muestra la relación entre el radio interno y externo y la capacitancia. Ésta fue obtenida en aire y presión atmosférica.

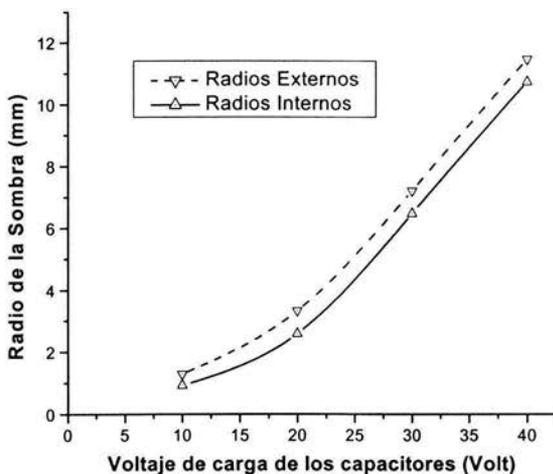


Figura 4.19. Gráfica que muestra la relación entre el radio interno y externo y el voltaje de carga de los capacitores. Ésta fue obtenida en aire y presión atmosférica.

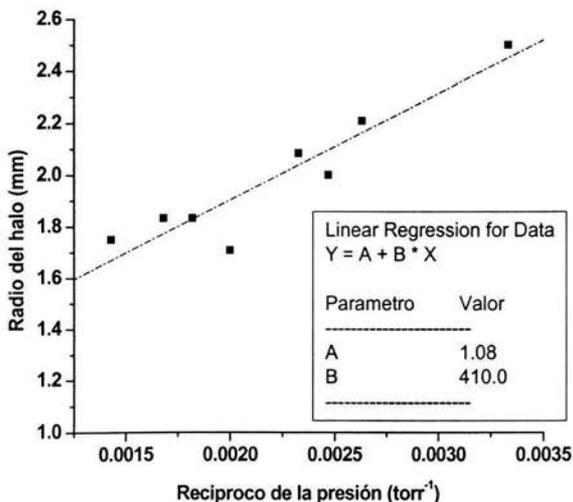


Figura 4.20. Variación del radio en función del recíproco de la presión. Ésta fue obtenida en aire y presión.

En la figura 4.21 se puede observar que a medida que la corriente aumenta, hay una mayor evaporación del carbono, por lo que habrá un mayor número de aglomerados y por ende hay una mayor expansión de estos aglomerados, dando como resultado que haya un mayor radio de la sombra.

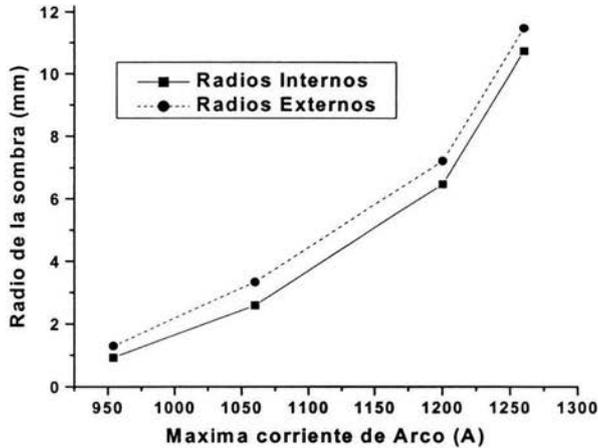


Figura 4.21 Variación del radio en función de la máxima corriente del arco. Ésta fue obtenida en aire y presión atmosférica.

La figura 4.22 muestra la relación entre el radio de la sombra en función del largo de las barras de grafito, observando que cuando se tiene un tamaño de la barra más corto, se tiene un ancho de la sombra mayor, que cuando se tiene una barra de grafito más larga. Esto se puede explicar como sigue: cuando el grafito es más corto, los soportes de éstos están más cerca, provocando que las partículas salgan más direccionalmente hacia al frente, debido a la menor área que hay alrededor de los grafitos. Cuando el largo de los grafitos es mayor, el área alrededor de éstos es mayor y por ende, las partículas se expanden más uniformemente, provocando que el ancho de la sombra sea menor.

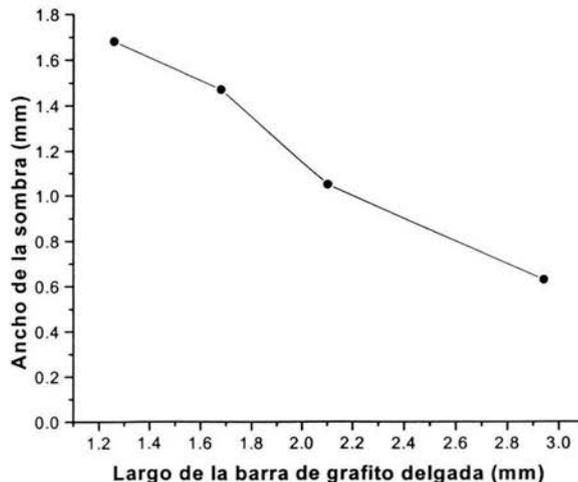


Figura 4.22. Gráfica que muestra la relación entre el ancho de la sombra y el largo de la barras de grafito ($r = 0.5\text{mm}$). Ésta fue obtenida en aire y presión atmosférica.

La figura 4.23 muestra la intensidad de la sombra obtenida usando los lasers de 623nm (rojo) y 543nm (verde) a lo largo del área rectangular de la fotografía 4.16 del arco. El ruido de fondo de la intensidad de la iluminación del láser fue restado para permitir la comparación de los dos casos (623nm y 543nm); la figura insertada muestra la variación temporal de la corriente del arco así como el tiempo en el cual la fotografía fue tomada. La figura 4.24 muestra la segunda derivada de la intensidad de los datos de la intensidad de la gráfica de sombra y es por lo tanto el índice de refracción eficaz del volumen alrededor del arco. Las condiciones límite para el cálculo de la segunda derivada, se han tomado como 2.45, que es el valor para el grafito cerca de la barra y de 1.0 para el valor del aire en la distancia más grande.

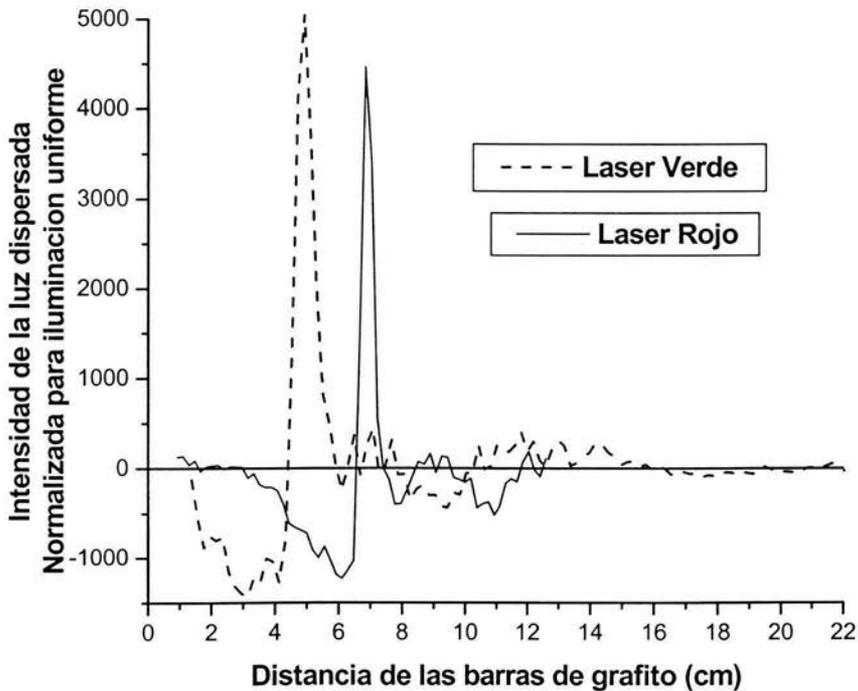


Figura 4.23. Gráfica que muestra a la intensidad de la luz dispersada normalizada para una iluminación uniforme en función de la distancia de las barras de grafito.

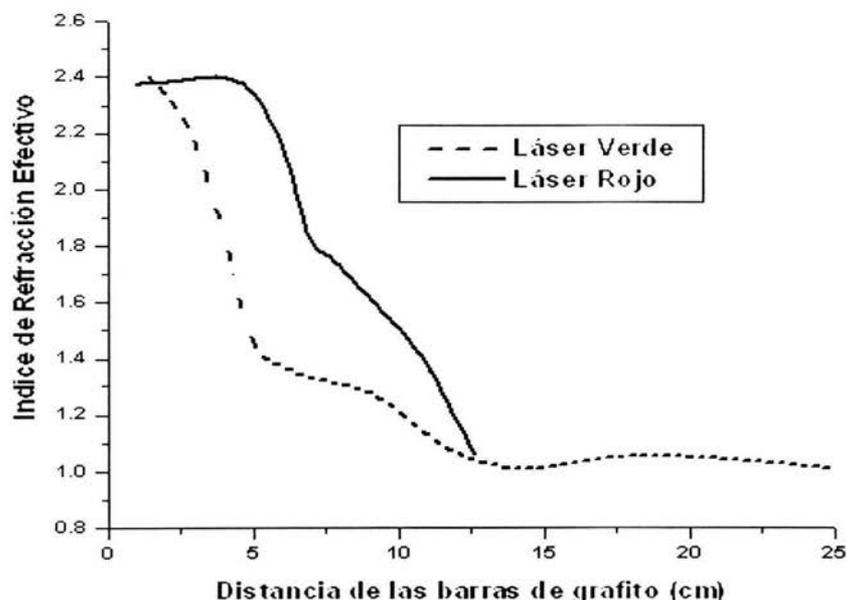


Figura 4.24. Gráfica que muestra a la segunda derivada de los datos tomados de la figura 4.16 contra la distancia de las barras de grafito, de esta manera, esta es la variación del índice de refracción efectivo del medio alrededor del arco.

Si el proceso de dispersión fuera del tipo Raleigh, entonces se esperaría que la intensidad de la luz dispersada fuera proporcional a λ^{-4} . Sin embargo, el cociente de la intensidad entre el láser verde/rojo es 1.13 y 1.16 para el máximo y el mínimo, respectivamente. Estos valores están cerca del cociente del inverso de las longitudes de onda, es decir, 1.16, y no a la cuarta potencia del cociente 1.84. Por lo tanto, se utilizó la dispersión de Mie para hacer el análisis. Se estudiaron los datos del índice de refracción efectivo, y con un programa de computadora se hizo el cálculo como fue descrito en la sección 2.7, encontrando que el diámetro de las partículas eran de aproximadamente de 250 nm.

4.3 DEPÓSITOS REALIZADOS

Una vez realizados los estudios del pulso y del plasma producido, se hicieron una serie de depósitos a una presión de 1×10^{-6} torr sobre sustratos de silicio, el sustrato fue polarizado a diferentes voltajes negativos, el voltaje aplicado a los capacitores fue de 60 v, la corriente a la salida fue de ~ 1200 A. Se hizo una caracterización mediante perfilometría, que nos permitió conocer la rugosidad de los depósitos encontrando que estos, eran menos rugosos a medida que el voltaje negativo de polarización del sustrato se hacia más grande (ver figura 4.25).

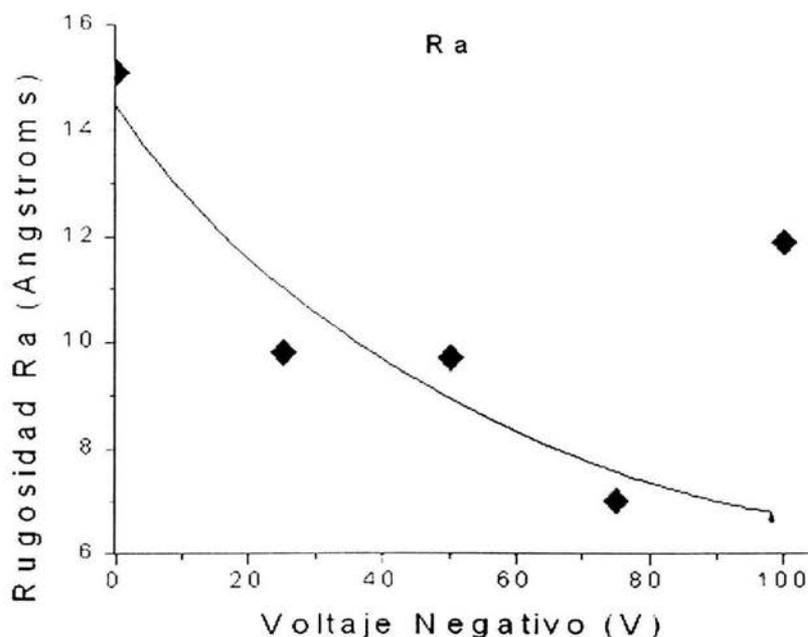


Figura 4.25. Rugosidad de los depósitos en función del voltaje aplicado. Estos experimentos fueron obtenidos a una presión de 1×10^{-6} torr.

Por otro lado se hizo una serie de experimentos a presión atmosférica para ver como se comportaba la cantidad de depósito conforme al voltaje de polarización del sustrato se variaba, encontrando que cuando se tenía un voltaje negativo (de -500 a -100 V), no se tenía un aumento significativo en la cantidad de la ganancia del peso, mientras que por el contrario cuando se tenía un voltaje de entrada en el sustrato positivo, si había un aumento significativo de la ganancia en el peso del depósito, incrementándose conforme se aumentaba el voltaje de polarización (ver figura 4.26).

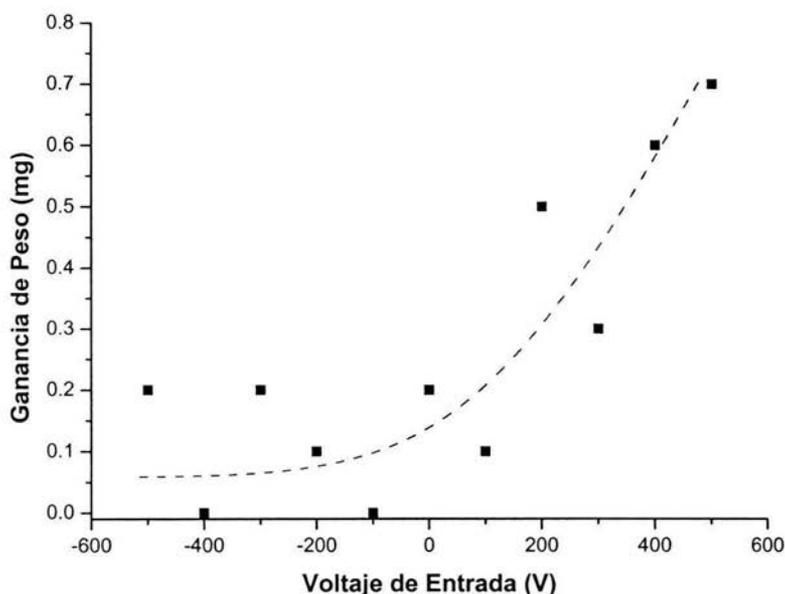


Figura 4.26. Gráfica que muestra la relación entre la ganancia del peso y el voltaje de entrada (de polarización del sustrato). Estos experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

Si se observan las gráficas de los dos experimentos anteriores (4.25 y 4.26), se ve que mientras en la primera, la rugosidad disminuye conforme el voltaje de polarización se hace cada vez más grande debido a que las moléculas están ionizadas positivamente (son atraídas por el voltaje negativo) y como el camino libre medio es mucho mayor que para presión atmosférica (no hay colisiones entre moléculas), éstas viajan directo al sustrato con una alta energía provocando que haya un reacomodo de las moléculas y por ende haya una menor rugosidad. La segunda gráfica muestra que se tiene mayor ganancia de peso cuando el voltaje positivo va en aumento, en éste caso hay un mayor número de colisiones provocando que el tamaño de las partículas sea más grande, éstos cumulos, fácilmente pueden capturar electrones del plasma y así se acumula una carga neta negativa (con el voltaje positivo habrá una atracción), con lo cual se tendrá un mayor depósito.

Se hizo otra serie de experimentos, con el fin de conocer el tamaño de las partículas, dichos experimentos se hicieron en aire y variando la presión, también, se utilizó gas argón y helio. Para los experimentos realizados en aire, se comenzó con presión atmosférica y se continuó con 500, 300, 100 y 1 torr, además se hizo un experimento a 45 militorr. Para los experimentos en Helio y Argón se utilizaron tres presiones (500, 300 y 100 torrs)

Al hacer Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a los depositos, se observo que se tenian aglomerados y estos disminuian de tamaño conforme la presion bajaba. Con esto se encontro que el tamaño de la partícula disminuye conforme la presión baja. Sin embargo, para una presión de 45 millitorr, se tienen partículas de mayor tamaño que 100nm. Esto se puede explicar con el camino libre medio (CLM) de las partículas: cuando se tiene una presión de 760 a 1 torr el CLM es menor a 1cm de distancia entre el grafito y el sustrato y para 45 mTorr el CLM es mucho mayor, por lo que las partículas llegan al sustrato sin niguna interacción, dando como resultado que las esferas se formen sobre la superficie del sustrato.

En las siguientes figuras (4.26, 4.27, 4.28, 4.29, y 4.30) se presentan las micrografías de cada experimento realizado, éstas solo son de las hechas en aire. Haciendo una estimación de ellas, se pudo encontrar el valor promedio de 20 partículas, las cuales van desde ~120 nm a ~20 nm, esto se puede ver en la gráfica 4.31. Esta gráfica también muestra a los tamaños de partículas de los experimentos realizados en Helio y Argon, y en éste caso el tamaño de las partículas solo se incremento muy poco en el caso del helio (~35 a ~45 nm), mientras que para el Argon hubo una pequeña disminución en el tamaño (~40 a ~35 nm) con respecto a la variación de la presión. Para el caso de los depósitos hechos en aire no se detecto la presencia de nitrógeno.

Para hacer la estimación del tamaño de la partícula, se utilizo un programa de computación (Micrografx), en el cual se hizo una digitalización de la imagen, se observó y con la escala de dicha imagen, se tomaron 20 partículas (descartando las partículas más grandes y las más pequeñas), se medieron cada una y despues se hizo el promedio.

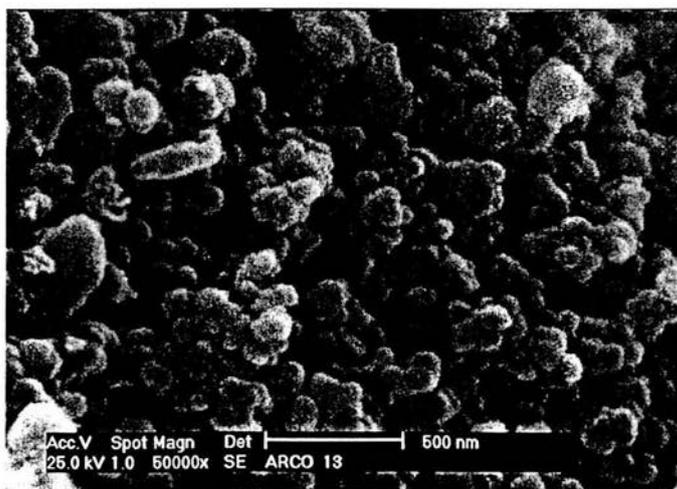


Figura 4.26. Micrografía por SEM a una presión atmosférica realizada en aire.

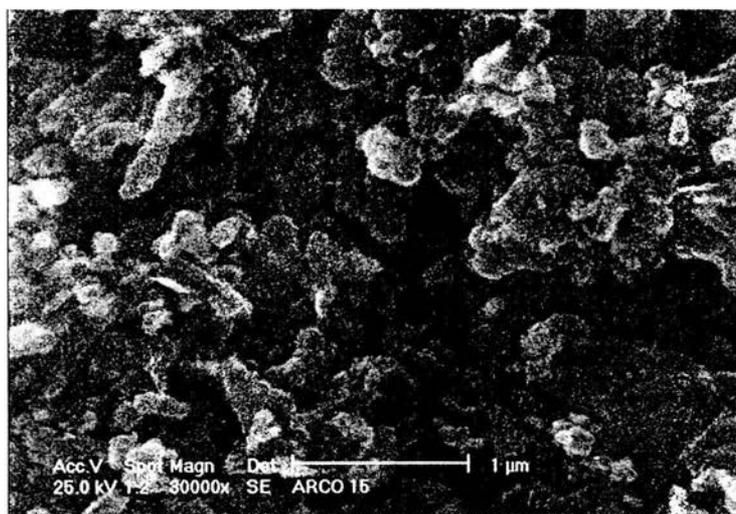


Figura 4.27. Micrografía por SEM a una presión de 500 T, realizada en aire.

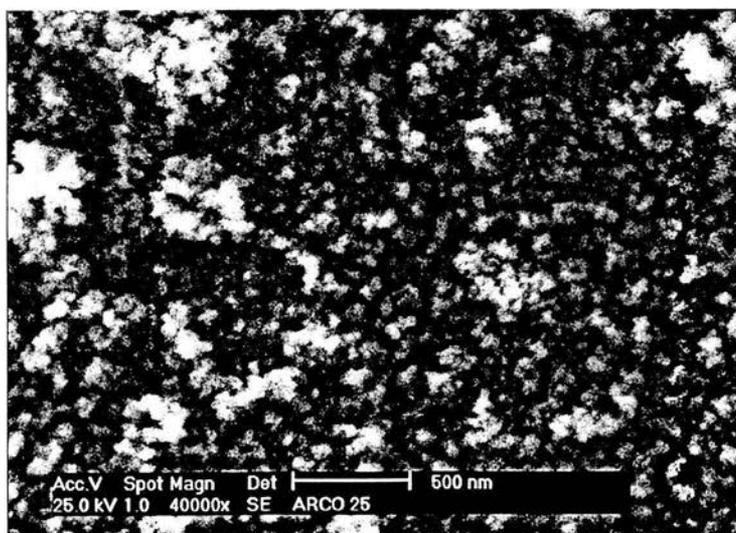


Figura 4.28. Micrografía por SEM a una presión de 300 T, realizada en aire.

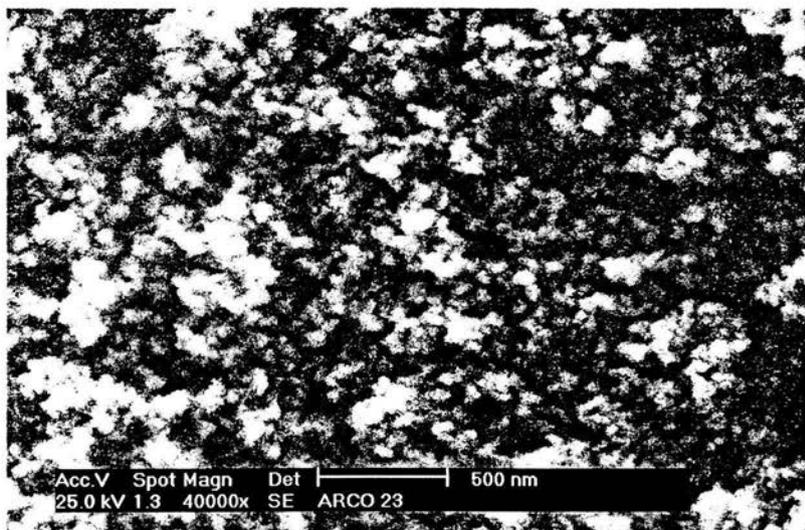


Figura 4.29. Micrografía por SEM a una presión de 100 T, realizada en aire.

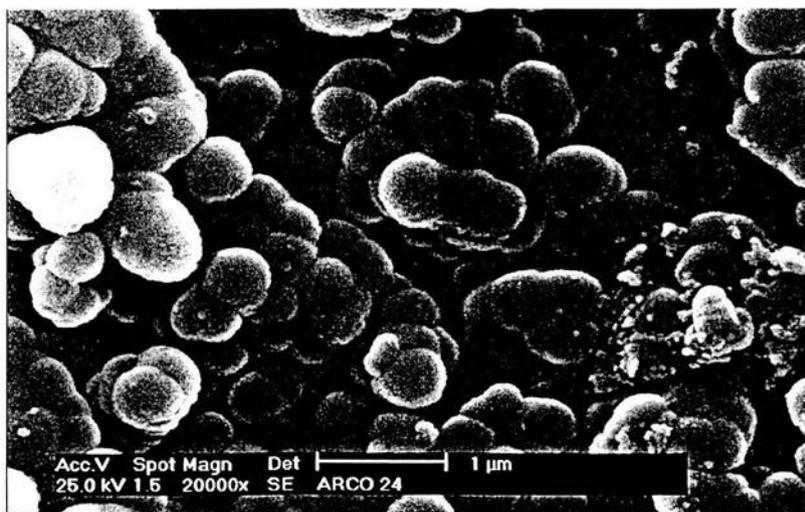


Figura 4.30. Micrografía por SEM a una presión de 45 mT, realizada en aire.

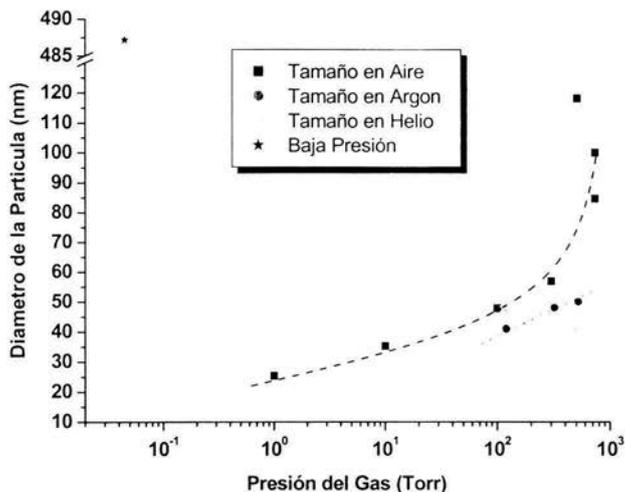


Figura 4.31. Gráfica que muestra la relación entre el diámetro de la partícula en función de la presión del gas. Se muestran los experimentos realizados en aire, helio y Argon, para diferentes presiones.

Se hicieron depósitos en aire, los cuales se recogieron en un tubo de vidrio para después ponerlos sobre una rejilla de difracción (la cual contiene carbono amorfo que no difracta). Se analizaron las muestras por microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Se encontró que se tenía una estructura grafítica y esta era de tamaño nanométrica (desde ~100 a unos cuantos nm), como se observa en la figura 4.32.

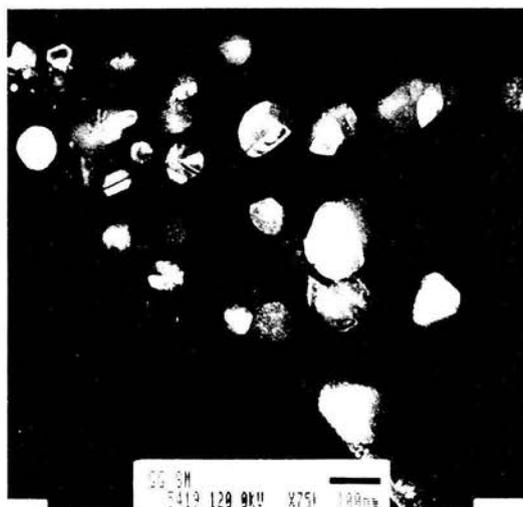


Figura 4.32. Imagen que muestra a las partículas de carbono por TEM.

De esta figura se observa que las estructuras tienen líneas y que son características de las maclas⁶, por lo que se infiere que se produjeron éste tipo de cristales y que son de tamaño nanométrico. Para confirmar que si se tiene una estructura grafitica, se le hizo difracción de electrones en el TEM (figura 4.33).

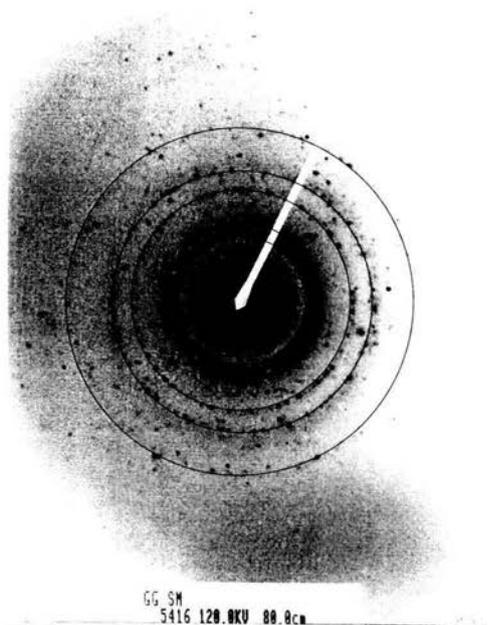


Figura 4.33. Gráfica que muestra el patrón de difracción de electrones del depósito, en ella se ve la típica estructura de nanopartículas.

Para hacer el análisis correspondiente, a esta imagen se le superpusieron anillos creados por un software, y sabiendo que la distancia interplanar está relacionada con este radio de los anillos y la constante de cámara del microscopio, se calcularon las distancias interplanares para dichos anillos. Con esto, se obtuvo la siguiente tabla (4.1)

Hay que hacer notar que de ésta tabla solo los primeros 4 anillos, corresponden a la muestra, los restantes corresponden a valores calculados, en base a los datos obtenidos. El error entre los datos teóricos y los experimentales se debe a la inexactitud al hacer los anillos en la computadora.

⁶ Macla: Cuerpo formado por dos o más cristales gemelos, orientados simétricamente respecto a un eje o un plano

# de anillo	Distancia teórica JCPDS (Å)	Distancia experimental (Å)	Error (Å)	Indexación h k l
1	1.958	1.926	0.032	0 1 2
2	1.116	1.130	-0.014	0 0 9
3	0.83	0.839	-0.009	0 0 12
4	0.8259	0.826	-0.001	1 1 9
5	0.559	0.559	0	3 1 6
6	0.481	0.481	0	2 3 3
7	0.425	0.433	-0.008	5 0 0
8	0.406	0.406	0	3 3 3
9	0.354	0.366	-0.012	6 0 0
10	0.318	0.317	0.001	6 1 6
11	0.302	0.302	0	4 4 6

Tabla 4.1. En esta tabla se muestra a las distancias teóricas y experimentales

En la ficha JCPDS, hay dos valores de la distancia interplanar anteriores a los mostrados en la tabla ($d = 3.348$ y $d = 2.081$), pero que no aparecen en el patrón de difracción obtenido, debido a que en el centro hay mucha intensidad y por ende no se pueden ver. Por lo que queda incompleto el análisis por difracción de electrones. Para aceptar que si se tiene una estructura grafitica, se hizo espectroscopia de la pérdida de energía de los electrones (EELS), en la cual se observo que el plasmon se encuentra a una energía de 23 eV. Esta energía corresponde a la estructura de grafito (huella digital), Esto se puede ver en la figura 4.34, confirmando lo dicho en TEM.

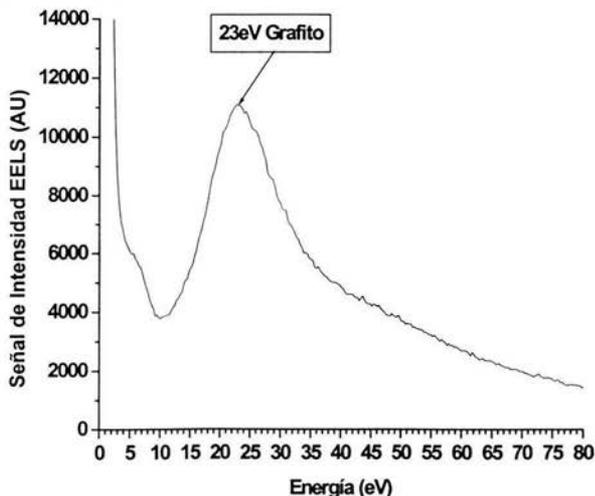


Figura 4.34. Gráfica que muestra la señal de EELS con respecto a la energía del plasmon. Observándose que la energía coincide con la del grafito.

Se realizo AFM a las muestras (mismas de las del TEM), para ver la estructura del depósito. De este análisis se observaron los planos grafíticos. La distancia entre planos es de 0.67nm [44] y en la gráficas 4.35 y 4.36 se observa que hay una distancia entre átomos de 1.33 que corresponde al doble de la distancia interplanar, de lo que se deduce que lo que se esta observando son planos 1, 3, 5, etc.

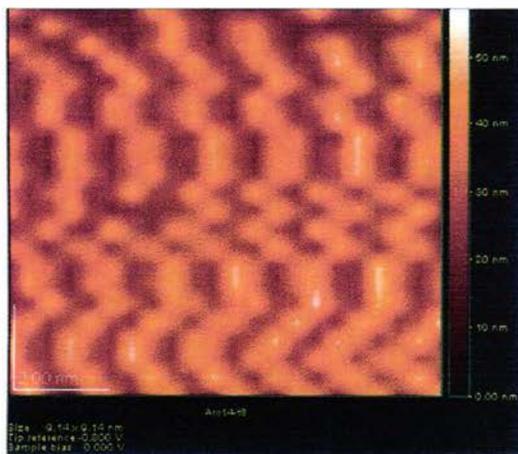


Figura 4.35. Gráfica de AFM.

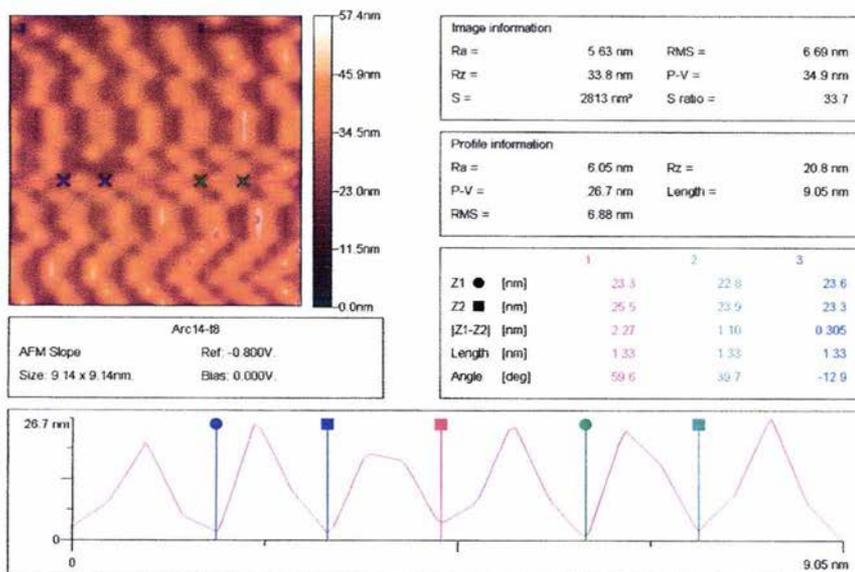


Figura 4.36. Gráfica de AFM que muestra a los planos del grafito.

Complementariamente a estos análisis, se hizo otro con el método de BET (descrito en la sección 2.5), el cual se presenta en la figura 4.37 y que muestra la relación existente entre el área superficial de las partículas con respecto a la corriente máxima del arco. En ella se puede observar que a medida que la corriente aumenta, el área superficial disminuye, es decir se tiene una relación inversamente proporcional. Por lo que se tiene que con una corriente menor se obtendrá una mayor área superficial y por ende podrá almacenar un mayor contenido de gas [ver ref. 1].

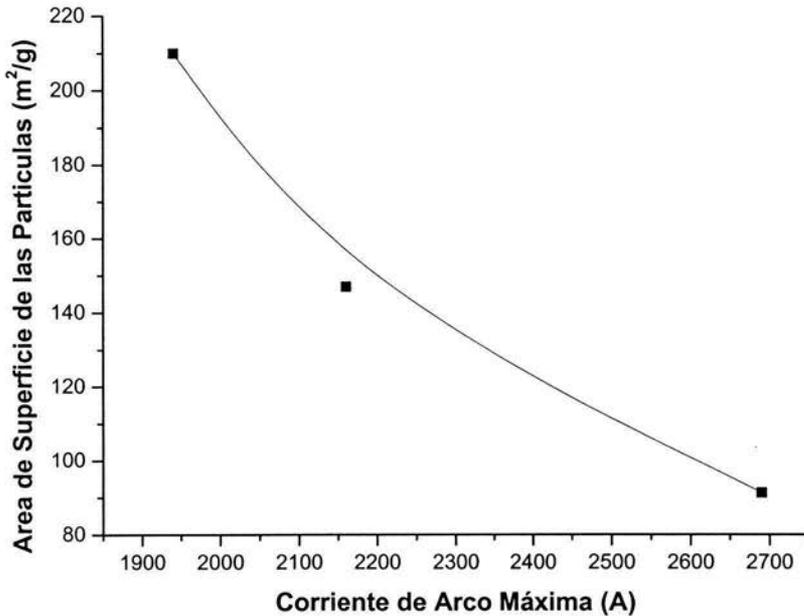


Figura 4.37. Gráfica que muestra a la relación entre el área superficial de las partículas, con respecto a la corriente máxima del arco. Observando que a medida que la corriente de arco se hace más grande el área superficial es menor.

CONCLUSIONES

En este trabajo se produjeron nanocristales de grafito con un tamaño de 20 – 120nm por el método de evaporación por arco catódico pulsado. Para realizar los depósitos, se evaporaron dos barras de grafito de un diámetro de 0.5 mm aproximadamente y una longitud de 4mm cada uno. Los resultados de estos experimentos fueron de tres tipos; el primero se refiere al estudio del pulso de corriente, el segundo al análisis del plasma producido y el tercero a los depósitos realizados.

ESTUDIO DEL PULSO DE CORRIENTE

Al realizar la descarga del circuito y analizar la grafica de dicha corriente, se observo que la corriente presentaba una subida, que duraba alrededor de 5ms y un valor máximo de 1200 A. Se hizo el análisis eléctrico del circuito y se modeló una ecuación que describe al pulso, con ella se simuló la corriente encontrando los valores de la resistencia de contacto de los grafitos durante el arco, la potencia disipada y la inductancia del sistema. Con éstos valores se calculó el tiempo donde el pulso era máximo y sustituyendo éste tiempo en la misma ecuación, se calculó la corriente máxima, encontrando un 10% de error con respecto a los datos. A partir de los datos encontrados de la resistencia y de la potencia de disipación en los grafitos, se pudo estimar la energía necesaria para evaporar los grafitos.

ANÁLISIS DEL PLASMA

Se realizaron dos estudios del plasma, el primero consistió en hacer espectroscopia de emisión óptica. Se observaron moléculas biatómicas de carbono. Dichas mediciones se hicieron cambiando las variables de voltaje suministrado a los capacitores y la presión del gas (760 y 1×10^6 torr). Pero los espectros de emisión fueron iguales en los dos casos. Los cambios en las variables afectaron únicamente a la intensidad de las líneas. El otro estudio consistió en hacer fotografía de sombra, con la cual se calculó el índice de refracción efectivo del plasma, el cual, junto con el método teórico se calculó el tamaño de partícula producida que fue aproximadamente de 250nm.

DEPÓSITOS REALIZADOS

Se hicieron depósitos a dos presiones: 1×10^6 y 760 torr, para el primer caso se utilizaron sustratos de silicio, que fueron polarizados a diferentes voltajes negativos. El análisis mediante perfilometría mostró que a medida que el voltaje de polarización negativo era menor, la rugosidad también era menor. Para el segundo caso, se utilizaron sustratos de acero, los cuales fueron polarizados, encontrando que cuando el voltaje de polarización era positivo, había un aumento significativo de la ganancia en el peso del depósito, con lo cual se tendrá un mayor depósito.

Se hicieron experimentos para conocer el tamaño de las partículas, éstos experimentos se hicieron en aire y variando la presión, también, se utilizó gas argón y helio. Al hacer Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a los

depósitos, se observó que se tenían aglomerados y estos disminuían de tamaño conforme la presión bajaba. Para el caso de los experimentos hechos en helio y argón, solo se encontró que variaban en el tamaño. Para el caso de helio no se detectaron nanotubos de carbono o fullerenos (se utilizó la misma presión del gas, descrita en los antecedentes). Es necesario hacer más investigaciones debido a que esta disminución del tamaño se da hasta un torr, para una presión de 45 mtorr se tiene que el tamaño aumentó por lo que es necesario hacer depósitos a presiones un poco mayores y menores de 45 mtorr para ver como varían en el tamaño las partículas y comparar con los depósitos realizados en esta tesis.

Al comparar el tamaño de las nanoestructuras realizadas a presión atmosférica (120 nm) y las calculadas a partir del índice de refracción del plasma (250nm), se observa que son del mismo orden (nm). Cabe aclarar que para el cálculo se hicieron varias suposiciones, como la de que eran partículas esféricas y los límites del índice de refracción, por lo que es necesario hacer más investigación en éste respecto, pero sin lugar a dudas éste método es muy interesante y que podría dar lugar a una investigación más profunda.

Se hicieron depósitos en aire, los cuales se recogieron en un tubo de vidrio y se analizaron las muestras por TEM, se encontró que se tenía una estructura grafitica y esta era de tamaño nanométrica. Para corroborar que efectivamente se tenía una estructura grafitica se le hizo a una muestra Espectroscopia de la Pérdida de Energía de los Electrones (EELS), de la cual se observó que el plasmon se encuentra a una energía de 23 eV. Esta energía corresponde a la estructura de grafito. Confirmando lo dicho en TEM.

Se realizó AFM para ver la estructura del depósito, de este análisis se observaron los planos grafiticos. La distancia entre planos es de 0.67nm y de las micrografías se observó que hay una distancia entre átomos de 1.33 que corresponde al doble de la distancia interplanar, de lo que se deduce que lo que se está observando son planos 1, 3, 5, etc.

Se hicieron mediciones del área superficial de las partículas por el método BET. Encontrando que la máxima área superficial se tiene cuando la intensidad de corriente del arco es la menor.

De este trabajo de tesis se obtuvieron los siguientes productos:

PUBLICACIONES:

STUDIES OF PULSED HIGH-CURRENT ARCS USED TO PREPARE CARBON FILMS, S. Muhl, F. Maya, S. Rodil, E. Camps, M. Villagran and A. Garcia, Thin Solid Films, Volume 433, Issues 1-2, 2 June 2003, Pages 50-56

CONGRESOS:

NANOSTRUCTURED CARBON PREPARED USING A PULSED HIGH-CURRENT ARC

S. Muhl*, F. Maya*, S. Rodil*, E. Camps** and M. Villagran***. *Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Salazar, Edo. México, ***Centro de Ciencias Aplicadas y de Tecnología, UNAM. 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, 7-12 September 2003, Salzburg Convention Centre, Salzburg, Austria.

CARBON NANOSTRUCTURES BY ARC EVAPORATION OF GRAPHITE RODS

F. Maya¹*, S. Muhl¹, S. Rodil¹, J. Santoyo-Salazar¹, and E. Camps². ¹Instituto de Investigaciones en Materiales –UNAM, ² Instituto de Investigaciones Nucleares. XII International Materials Research Congress, Cancun 2003, August 17– 21

STUDIES OF PULSED HIGH-CURRENT ARCS USED TO PREPARE CARBON FILMS

Muhl S., Maya F., Rodil S.E., Camps E., Villagran M. & Garcia A., 2002 12th Int. Conf on Thin Films, Bratislava, Slovakia 15-20 de September.

OPTICAL CHARACTERIZATION OF AN ELECTRICAL ARC USED IN THE PREPARATION OF CARBON FILMS

S. Muhl¹, F. Maya¹, E. Camps², M. Villagran³, And A. Garcia³. ¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, ² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Salazar Edo. Méx. ³ Centro de Instrumentos UNAM. Congreso Nacional de Ciencias y Superficies de Vacío, Mazatlán Sinaloa, México, del 5 al 11 de Octubre del 2001.

TRABAJO A FUTURO

Del estudio de microscopia electrónica de barrido, se encontro que el tamaño del diametro de la partícula disminuye conforme la presión baja. Sin embargo, para una presión de 45 millitorr, se tienen partículas de mayor tamaño que 100nm. Por lo que habria que hacer una serie de experimentos a presiones menores y mayores a 45 millitorr, para ver como varia el tamaño, es decir, si sigue creciendo para una presión menor a 45 mtorr y si disminuye para presiones un poco mayores a 45 mtorr y estudiar esta relación con el camino medio libre.

De este mismo análisis se observó que al hacer los experimentos en una atmósfera de helio, no se encontraron nanotubos de carbono, como se menciona en los antecedentes, en donde se dice que mediante un sistema de arco y una atmósfera de 100 torr de helio, se pueden lograr hacerlos. Por lo que se puede hacer experimentos para saber si en realidad se pueden producir por medio de un sistema de arco pulsado o si por el contrario, no se pueden producir, también, se puede hacer lo que mencionan los artículos: utilizar un catalizador para favorecer a los enlaces o también como los mencionan otros artículos revisados: se necesita hacer una catalisis del depósito producido, ya que en estos mencionan que se produce hollin de carbono y al hacerles ésta técnica, se obtienen los nanotubos.

Hacer un estudio más completo del índice de refracción efectivo del plasma y con él, desarrollar el cálculo teórico para encontrar el tamaño de las partículas bajo las condiciones utilizadas.

Finalmente se haran depositos, pero poniendo un electrodo de un metal (tungsteno y cobre) y el otro de grafito para tratar de producir nanopartículas de metales recubiertas con carbono.

REFERENCIAS

1. - H.G. Schimmel, G. Nijkamp, G.J. Kearley, A. Rivera, K.P. de Jong, F. M. Mulder, "Hydrogen adsorption in carbon nanostructures compared", *Materials Science and Engineering B*, Volume 108, Issues 1-2, 25 April 2004, Pages 124-129.
2. - K. T. Compton, R. W. Trullinger and V. Bush, "Scientists face the world of 1942", New Brunswick, Rutgers University, *Journal of the Franklin Institute*, Volume 233, Issue 6, June 1942, Pages 604-605.
3. - B. Berghaus, German patent N° 683 414, 1939.
4. - "International Committee for Characterization and Terminology of carbon", *carbon*, 28(5), 1990, Pages 445-449.
5. - F.G. Celi and J.E. Butler. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42,1988, p. 913.
6. - J. Robertson. *Mater. Sci. Eng. R* 37, 2002, Pages 129-281.
7. - B. P. Tarasov et al., "Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi₂ catalysts", *Carbon* 41, 2003, Pages 1357- 1364.
8. - N. I. Alekseyev, G. A. Dyuzhev, "fullerene formation in an arc discharge", *Carbon* 41, 2003, Pages 1343- 1348.
9. - T. K. Yamabe, K. Fukui, "The science and technology of carbon nanotubes". Amsterdam, Elsevier, 1999.
10. - <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>.
11. - X. Shi, B. K. Tay, D. I. Flynn, Q. Ye and Z. Sun, "Characterization of filtered cathodic vacuum arc system", *Surface and coatings Technology*, 94-5, 1-3, 1995, Page 195.
12. - W. Krätschmer, L. D. Fostiropoulos, D. R. Huffman, "Solid C₆₀: A New Form of Carbon", *Nature* 1990, Pages 347-354.
13. - C. W. Oatley, "The Scanning Electron Microscope". Part 1 The Instrument. Cambridge University Press, Cambridge, 1972.
14. - M. Ipohorski, "Técnicas de Microscopia Electrónica", Quinto curso Latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma, Buenos Aires, Argentina, 2002, Pág. 228.

15. - J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis A Text for biologists, Materials Scientists, and Geologists", plenum Press, 1981, New York and London, Second edition, 1994.
16. - M. Ipohorsky, "Microscopía Electrónica de Barrido", PMM-163/95, IT-38/95. Instituto de Tecnología "Jorge A. Sabato", CNEA – UNSAM, Buenos Aires, 1995.
17. – J. W. Steeds, "An Introduction to Analytical Electron Microscopy", ed. J. J. Hren, J. I. Goldstein and D. C., Joy. Plenum Press, New York, 1979, p. 387.
18. – E. Ruska, "Transmission electron microscope resolving power", Vacuum, Volume 15, Issue 7, July 1965, Pages 380 – 385.
19. – A. Ricard, Réactive Plasmas, SFV (Société Française de Vide), First Edition, Paris, 1996.
20. – www.chemskey.com, "Elementos de Espectroscopia, Difracción de Electrones".
21. – C. B. Prater, "Vibrating Probe (AC) methods in atomic force microscopy, Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscope, Edited by S.H. Cohen et al., Plenum Press, New York, 1994.
22. – S. K. García, "Caracterización Morfológica de Películas de GaAs(N) por Microscopía de Fuerza Atómica", Tesis de Maestría. IIM-UNAM, 2004.
23. – V. H. Meza, "Elaboración y Caracterización de aleaciones nanoestructuradas de Al/Mo", Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias UNAM, 2003, Pág. 33.
24. – P. Ch. Poole, "Introduction to nanotechnology", Wiley Interscience, 1994, Pages 55-56.
25. – N. J. DiNardo, "Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces", editorial VCH, Pages 120-123.
26. – P. W. Atkins, "Physical Chemistry", Fifth Edition, Oxford University Press, 1994, Pages 987- 996.
27. – L. Rojas, "Recubrimiento superficial de matrices esféricas de Al₂O₃ con ZrO₂", Tesis de Maestría IIM-UNAM, 2001.
28. – G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure I". Spectra of Diatomic Molecules D. Van Nostrand, 1950.

29. – M. Konuma, "Film Deposition by Plasma Techniques", Springer-Verlag, Berlin, 1992.
30. – J. M. Alvarado, "Elaboración de Películas Delgadas por Deposición mediante Plasmas y evaporación Controlada", Tesis de licenciatura, facultad de Ciencias, UNAM, 1995.
31. – M. Hudis, "Study of Ion Nitriding", J. Appl. Phys. Vol. 44, # 4 (1973) 1489-1496.
32. – C. Sánchez, "Caracterización de Plasmas de Ablación Láser Mediante Deflectometría", Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, 2002.
33. – H. C. Van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles", Dover Publications, Inc, New York, 1981.
34. – R. G. Barrera, A. García-Valenzuela, "Coherent reflectance in a system of random Mie scatterers and its relation to the effective-medium approach", J. Opt. Soc. Am. A/Col. 20, No. 2/February 2003 296-311.
35. – F. Maya, "Preparación de Películas Delgadas de Carbono por Medio de un Arco", Tesis de Licenciatura, UNAM, 2002.
36. – J. A. Edminister, M. Nahvi, "Circuito Eléctricos", Serie Schaum, Mc Graw Hill, 1997, Pág.150.
37. – Ch. S. Sinkind, "Circuitos Eléctricos", Hispano Americana S. A., Buenos Aires, 1972, Pág. 219.
38. – R. W. Paarse and A. G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", Chapman and Hall, 1976, Page 83.
39. – D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC, 77th Edition 1955-1996.
40. – R.W. Ladenburg, B. Lewis, R.N. Pease, H.S. Taylor, "Physical Measurements in Gas Dynamics and Combustion", Oxford Univ. Press, London, 1955, Page 26.
41. – S. Siano & R. Pini, Optics Comun, 135 (1997) 279-284.
42. – M. Villagrán-Muniz, H. Sobral and E. Camps, IEEE Journal of Transactions on Plasma Science, vol 29, No. 4 pp. 613-16, 2001.
43. – J. Cai, N. Lu and C.M. Sorensen, Langmuir 9(11), (1993) 2861-2867.

44. – H. O. Pierson, "Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes properties, processing and applications", Noyes publications ridge, New Jersey, USA.