



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CAMPO DE CONOCIMIENTO MATERIALES ELECTRÓNICOS

**“IMPLEMENTACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA GUÍA DE MICROONDAS PARA MODIFICACIÓN CONTROLADA DE NANOTUBOS DE CARBONO”**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRIA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

TOPACIO LLARENA BRAVO

TUTOR PRINCIPAL

DR. EDGAR ALVAREZ ZAUCO  
FACULTAD DE CIENCIAS

COMITÉ TUTOR

DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA  
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, JULIO 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

# **Implementación y Caracterización de una guía de microondas para Modificación Controlada de Nanotubos de Carbono**

Topacio Llarena Bravo

Julio 2018

# Agradecimientos

Agradezco de manera especial a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por todos los apoyos recibidos mediante el Programa de Apoyo a estudios de Posgrado (PAEP).

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el financiamiento brindado a través de los proyectos con número IG100918 e IN101906.

También agradezco al Taller de Ciencia de Materia de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UNAM, en donde se realizó el presente trabajo de investigación y en especial a todo el personal técnico y administrativo que me ha apoyado durante mi estancia en este taller.

Agradezco al CONACYT por el otorgamiento de beca de Maestría de tiempo completo con número de registro 779339.

Quiero dar las gracias al Doctores Edgar Alvarez Zauco, a la Dra. Monserrat Bizarro Sordo y a la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva por apoyarme y guiarme en este trabajo como miembros de mi comité tutorial.

De forma particular deseo agradecer a los doctores, Cesar Leonardo Ordoñez Romero y Hugo Martín Sobral por todo el apoyo en la realización de este trabajo de investigación. Poniendo a la disposición del mismo, su tiempo, sus conocimientos y sus laboratorios en la ejecución de estudios de caracterización que fueron indispensables en la conformación de este trabajo.

Agradezco de forma especial a la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por su ayuda, en los estudios de espectroscopia Raman e Infrarrojo, así como su apoyo en la interpretación de los resultados. En el mismo Sentido, agradezco profundamente al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) de la UNAM por el acceso a estas técnicas de caracterización.

Hago extensivos mis agradecimientos a los doctores Juan Carlos Alonso Huitron, Hugo Martín Sobral, Cesar Leonardo Ordoñez Romero, José Álvaro Chávez Carvayar, miembros del jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y sus contribuciones a la misma.

Muy especialmente deseo agradecer a Luis Alberto Briseño Aguirre, por todo el apoyo que me ha brindado a lo largo de toda mi formación profesional. Por confiar en mí en todo momento y ser parte importante en las discusiones conmigo misma.

*A Petete y Nicasio..*

## Resumen

En busca de mecanismos, con el menor impacto en el medio ambiente; que propicien cambios morfológicos o químicos en moléculas, que logren cambios específicos como la afinidad con otras moléculas o mejorar sus propiedades eléctricas o térmicas, se presenta en este trabajo de investigación basado en un proceso de química verde. En este proceso se utiliza la propiedad intrínseca de moléculas con momento dipolar o afines a cambios en su estructura por procesos de calentamiento. La manera para conseguir lo anterior, es por medio de la interacción con radiación electromagnética y como caso particular trataremos con nanoestructuras de carbono.

El presente trabajo de investigación se ha enfocado en el problema particular relacionado a la modificación de nanotubos de carbono (NTCs) con el uso de microondas. Diversos autores [1-5] reportan favorablemente la modificación de los mismos teniendo como una ventaja la disminución en el tiempo de modificación. Según Sánchez-Márquez [25] al hacer pruebas de áreas superficiales con la técnica de Brunauer, Emmety Teller (BET) indica que la modificación de NTCs con microondas ocasiona menos daños estructurales frente a técnicas con ácidos. Asimismo, en nuestro grupo de trabajo se han reportado [1] resultados similares acerca de la poca destrucción de NTCs basados en espectroscopia Raman y microscopía electrónica.

Debido a los hechos fehacientes de los resultados anteriores, hemos realizado la conexión con el tema de líneas de transmisión. Estos dispositivos se utilizan para transportar energía electromagnética de un punto a otro con bajas pérdidas energéticas. Con respecto a las pérdidas de energía se adjudican a la geometría, la sonda que produce la radiación y el material con que están hechos los dispositivos [6-9]. No obstante, dichas pérdidas son bajas y no son comparables con las ventajas que se obtienen de los dispositivos. Como consecuencia se eligió implementar una línea de transmisión conocida como guía de ondas resonante. La guía fue diseñada para trabajar en un rango de frecuencia cercano a 2.45 GHz, de ese modo las dimensiones de la guía fueron (8.6 x 4.3 x 17.4) cm.

Con respecto al dispositivo para producir microondas a 2.45 GHz, se utilizaron componentes eléctricos de microondas convencionales lo que hace que nuestro dispositivo sea de bajo costo. Asimismo se realizó una caracterización de la cavidad. En este sentido, primero se corroboró la existencia del campo eléctrico dentro de la cavidad. Este resultado fue sustentado por el mapeo de la onda resonante utilizando un arreglo periódico y paralelo de vidrios con pintura de cloruro de cobalto. En particular, la pintura tiene la característica de cambiar de color al secarse, de este modo se asoció el cambio de color en los vidrios con la onda que los atravesaba. Por otro lado, con el propósito de corroborar y cuantificar dicho resultado se realizó un análisis de redes. Éste análisis sirve para identificar la potencia de las ondas que se reflejan, parámetro S11 y la potencia de las ondas que se transmiten, parámetro S21, al variar la frecuencia y considerando posiciones fijas dentro de la cavidad. Respecto al resultado, encontramos la frecuencia de resonancia de la cavidad en 2.36 GHz y la frecuencia de corte en 1.9 GHz. De esta manera, el primer resultado es asociado a la frecuencia donde la cavidad absorbe la mayor parte de potencia, es decir, mayor transmisión de energía dentro de la cavidad y en segundo lugar la frecuencia mínima para la cual la cavidad comienza a funcionar.

Asimismo, con el parámetro S21, se establecieron zonas de mayor transmisión de potencia. Estas zonas, respecto al centro de la antena de emisión, fueron 2.1 cm y 10.8 cm.

Confirmado el funcionamiento de la cavidad se buscó de manera indirecta relacionar el voltaje aplicado al sistema de microondas frente a la intensidad luminosa producida por una lámpara de descarga de neón, dicha lámpara manifestó diferencias de intensidad luminosa al aplicarle diferentes voltajes. Con esta diferencia de voltaje se realizaron graficas de campo eléctrico (E) vs intensidad luminosa ( $I_L$ ), además haciendo una aproximación de la densidad de energía por unidad de volumen que almacena un campo eléctrico mediante la expresión  $u = \frac{1}{2} \epsilon_0 |E|^2$ , pudimos relacionar la energía vs intensidad luminosa.

Teniendo una caracterización de la guía resonante, lo siguiente fue irradiar nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM). Para ello se introdujeron 15 mg de NTCPM dentro de reactores de borosilicato, a partir de este procedimiento se dividieron dos tipos de muestras. El primero solo contempló los 15 mg de NTCPM y el segundo tipo se le fue añadido 15  $\mu$ l de una solución de  $H_2O_2$  para provocar una atmosfera oxidante. Ambos tipos de muestras fueron selladas en vacío de  $4 \times 10^{-4}$  Torr. Cada tipo de muestras se colocaron dentro de la cavidad resonante a una distancia de 10.8 cm y fueron irradiadas a diferentes voltajes o potencia durante una exposición de 30 s.

Las muestras fueron caracterizadas con espectroscopia Raman, el tipo de análisis que se hizo con estos datos fue en relación al cociente de intensidades de los picos característicos de NTCPM. Este tipo de análisis según Di Leo et. al [2] nos proporciona un índice de pureza y modificación de los NTCPM, por lo que se relacionó el voltaje aplicado contra el cociente de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ). Los espectros obtenidos nos dieron dos resultados notables, uno fue la existencia de bandas energéticas al encontrar una tendencia tipo gaussiana para ambas muestras. El segundo resultado fue que la presencia de esta tendencia tuvo un cambio en cuanto a la ubicación de dicha banda respecto al voltaje. Para muestras sin atmosfera oxidante el rango de esta banda fue de 80 V a 110 V en comparación a las muestras con atmosfera oxidante de 88 V a 105 V. La banda de densidad de energía por unidad de volumen para estos voltajes se encuentra entre  $1.03 \times 10^{-2}$  J/m<sup>3</sup> y  $1.11 \times 10^{-2}$  J/m<sup>3</sup>.

Finalmente, concluimos que el equipo que se diseñó, funcionó para la modificación de NTCPM. Con este dispositivo se logró determinar la región de potencia de radiación en la cual la modificación o funcionalización de los NTC es óptima, además de tener una potencia en donde dicha modificación es máxima.

## Introducción

Desde el descubrimiento de las formas alotrópicas del carbono, se ha intensificado la investigación de sus propiedades y aplicaciones. En los últimos 20 años se ha tenido una tasa promedio de 300 artículos de investigación mensuales, en donde se han enfocado en la funcionalización de estas nanoestructuras. La mayoría de los trabajos reportados se enfocan en los procedimientos químicos basados en ácidos, digestiones, aplicaciones de energía mecánica y ultrasonido. En la mayoría de los casos no se cuenta con un control del nivel de la funcionalización de los nanotubos, su densidad o la estabilidad de los grupos funcionales agregados. En un aspecto más profundo, aunque existen diversos trabajos teóricos de la energía de formación de enlaces para la funcionalización de estas estructuras de forma individual, no se han reportado trabajos que establezcan un parámetro o rango de energía para lograr la funcionalización en muestras de algunos miligramos de material. La obtención de este rango de energía de funcionalización, toma importancia significativa, ya que a partir de estos valores se, podrán plantear mecanismos y procesos más eficientes para la funcionalización.

Por otro lado, en los protocolos usualmente utilizados se generan diversos residuos derivados de los reactivos y solventes involucrados en el proceso de funcionalización. Esto representa un problema ambiental que poco a poco debe erradicarse al buscar mecanismos alternos que propicien los mismos cambios.

Son por estas razones que se propone trabajar con un mecanismo alternativo. El cual no genera residuos y optimiza las reacciones. Estas reacciones se llevan a cabo con interacción de microondas, es decir, el mecanismo produce calentamiento de los nanotubos haciendo que se activen los enlaces para promover una funcionalización más rápida. Obteniéndose enlaces ya sea covalentemente o por medio de fuerzas de Van de Wals con otras estructuras. Esta técnica presenta algunas ventajas con respecto a las mencionadas anteriormente, un ejemplo de ello es la disminución del tiempo de reacción y aumenta la eficiencia de la concentración de material funcionalizado.

Con el fin de generar un control en el tiempo de reacción y cuantificar la eficiencia, es indispensable contar con datos específicos de la energía de reacción, la uniformidad de la radiación en el volumen ocupado por la muestra y el tiempo de radiación. Es por esto que la generación de un dispositivo en el cual se tenga: *una densidad de campo eléctrico uniforme, un control de la densidad de energía por unidad de volumen y un control del tiempo efectivo de radiación* se hace indispensable, por las posibles aplicaciones, así como por la información del proceso de funcionalización de nanoestructuras que a partir de ahora se puede conocer.

Por otro lado, generación de este dispositivo contribuirá como un parteaguas en el área de funcionalización de nanoestructuras, como las de este proyecto, de debido a las potenciales aplicaciones que se pueden generar. Ya sea en el ámbito tecnológico al funcionalizar materiales con diferentes especies que puedan mejorar su respuesta eléctrica, óptica, mecánica o térmica.

De forma paralela se vislumbra, en el ámbito biomédico. En relación a esta línea de investigación, se plantea el uso de nanotubos funcionalizados con moléculas orgánicas sobre sustratos inertes, debido a que todos los procesos involucrados en la síntesis de los materiales generados se encuentran libres de solventes y reactivos. Obteniendo materiales que se pueden utilizar

de forma directa (sin procesos de limpieza o purificación) a temas como: regeneración de tejidos o células, contención de material celular, así como, en el caso de calentamiento localizado de nanotubos funcionalizados en moléculas orgánicas específicas, promoviendo un mecanismo de eliminación de células de forma selectiva.

# Contenido

Resumen.....	I
Introducción .....	III
Objetivo general.....	1
Objetivos Particulares .....	1
CAPÍTULO 1.....	2
1. ANTECEDENTES .....	2
1.1. Líneas de transmisión.....	3
1.2. Algunos tipos de líneas de transmisión.....	4
1.3. Tipos de Guías de ondas.....	5
1.4. Modos de Propagación de Guías de Onda.....	6
1.5. Guía de ondas resonante.....	7
1.6. Modelo teórico de cavidad resonante.....	8
1.7. Nanotubos de Carbono.....	17
1.7.1. Propiedades estructurales, electrónicas y térmicas.....	18
1.8. Síntesis de Nanotubos de Carbono.....	19
1.8.1. Síntesis por método de arco eléctrico.....	19
1.8.2. Síntesis de vaporización por láser.....	19
1.8.3. Síntesis por método de deposición en fase de vapor.....	20
1.9. Funcionalización de Nanotubos de Carbono.....	20
1.10. Irradiación de Nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) asistidos con microondas.....	21
1.10.1. Mecanismos de interacción con microondas.....	21
CAPÍTULO 2.....	23
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	23
2.1. Análisis de redes de Radio Frecuencia.....	24
2.2. Intensidad luminosa .....	25
2.3. Espectroscopia Raman .....	26
2.4. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).....	30
2.4.1. Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS).....	31
CAPITULO 3.....	32
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	32
3.1. Diseño y construcción de la guía de onda resonante.....	33
3.2. Irradiación de NTCPM.....	37
3.2.1. Secado de NTCPM.....	38

3.2.2. Grupos de Muestras.....	38
3.2.3. Condiciones de irradiación.....	39
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>40</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>40</b>
4. 1. Barrido espacial del interior de la guía con sustratos de cloruro de cobalto.....	41
4. 2. Caracterización de la guía de ondas por análisis de redes.....	42
4. 3. Caracterización de la energía dentro de la guía mediante el uso de Intensidad luminosa.....	45
4. 4. Tratamiento de NTCPM mediante radiación controlada.....	50
4.4.1. Espectroscopia Raman.....	50
4.4.2. Solubilidad de NTCPM.....	59
4.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	64
4. 5. Aplicación (Síntesis de material híbrido).....	66
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>68</b>
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
<b>6. Referencias.....</b>	<b>70</b>

# Objetivo general.

**Modificar nanotubos de carbono con control de energía con irradiación de microondas**

## Objetivos Particulares

- Diseñar y construir una guía de microondas que contenga una onda estacionaria.
- Determinar los parámetros de operación de la guía de ondas.
- Caracterizar la propagación de la onda radiada por un magnetrón de 2.45 GHz.
- Determinar la densidad de energía eléctrica por unidad de volumen en diferentes posiciones dentro de la cavidad.
- Funcionalizar Nanotubos de Carbono controlando la energía de radiación.

# **CAPÍTULO 1**

## **1. ANTECEDENTES**

## 1.1. Líneas de transmisión.

Para 1838 con la invención del telégrafo y más tarde en 1876 con el teléfono, el mundo sufrió radicalmente un cambio, permitiendo que la información se transmitiera a una velocidad muy rápida para la época. Para ello se extendieron miles de kilómetros de líneas de cable sobre postes elevados en las principales ciudades del mundo, por los caminos y vías férreas. Este gran paso sirvió para transmitir mensajes telegráficos codificados y más tarde conversaciones vía telefónica a una alta velocidad y a una distancia considerable.

Las primeras líneas eran de un solo conductor de hierro suspendido en postes y el retorno de la corriente eléctrica se conseguía por tierra [3]. Esta configuración era la más económica al ahorrarse la mitad del alambre y su principal desventaja eran fugas de corriente en ambientes muy húmedos o lluviosos. Años más tarde el hierro fue sustituido por cobre por su mejor conducción de electricidad y por la fácil manufacturación como cable.

Con el inicio de las líneas telefónicas de ciudad a ciudad de un solo conductor se halló el problema de grandes niveles de interferencia entre las conversaciones, esto debido a los materiales conductores que se usaban. El problema fue resuelto al incorporar dos conductores lo cual tuvo un doble uso al transmitir simultáneamente señales telefónicas y telegráficas. El desarrollo de las líneas fue todo un éxito y lo siguiente fue extender cables telegráficos por ríos, canales y mares. Los primeros cables de este tipo cruzaron el canal de la Mancha, el Mar del Norte y el Mar Mediterráneo en 1850.

En 1855 Lord Kelvin realizó una teoría acerca del telégrafo eléctrico uniendo el trabajo de Faraday y las ecuaciones de Fourier sobre la difusión de calor en cuerpos sólidos. Este trabajo contribuyó al denotar algunos factores que debían considerarse para realizar un cableado trasatlántico. Por ejemplo las características eléctricas de los cables, los aparatos de emisión y de recepción de la señal así como una buena aproximación de la teoría de líneas de transmisión que se ajustaba a la descripción del proyecto. No obstante, a pesar de esas recomendaciones en 1858, se llevó a cabo el primer proyecto de cable trasatlántico lo cual resultó en un fracaso. Con las modificaciones adecuadas y siendo responsable Kelvin en 1866 se extendió con éxito el primer cable trasatlántico entre Irlanda y Canadá.

A partir de los conceptos que contribuyeron a las líneas de transmisión por parte de Kelvin y principalmente Oliver Heviside [4] hubo una expansión que complementó la teoría de líneas de transmisión. Heviside introdujo dos nuevos factores que no se habían considerado anteriormente: estos eran pérdidas de la línea y la autoinducción. El último término ya había sido introducido en 1857 por Gustav Kirchoff pero no había trascendido en la teoría de las líneas de transmisión.

Las expresión matemática que introduce los factores anteriores hecha por Heviside se le conoce como ecuación (1) del telégrafo

$$\frac{d^2v}{dx^2} = ck \frac{dv}{dt} + sc \frac{d^2v}{dt^2} \dots\dots\dots(1)$$

donde  $v$  es el valor instantáneo del voltaje en cualquier punto ( $x$ ) de la línea, en función de sus características eléctricas resistencia ( $k$ ), capacitancia ( $c$ ) e inductancia ( $s$ )

Este conocimiento mejoró la manera de realizar óptimamente los cableados trasatlánticos, dando como resultado un incremento de ellos y para 1940 ya eran 20 cables trasatlánticos, mientras que los primeros cables telefónicos trasatlánticos se hicieron en 1956.

Con base a los estudios realizados por Kelvin y Heviside [1], sabemos que una línea de transmisión se puede considerar a cualquier estructura compuesta de conductores, semiconductores o una combinación de ambos que transmite información en forma de energía eléctrica o electromagnética entre dos puntos del espacio. De la misma manera confinan la energía electromagnética en un espacio limitado definido por la misma línea.

Asimismo, con el estudio que resulta de las ecuaciones de Maxwell, con la teoría de circuitos de Kirchoff, los problemas de autoinducción y el desarrollo matemático hecho por Rayleigh[5] se establece una relación entre la frecuencia y las dimensiones de éstas, por lo que una línea de transmisión no puede propagar todas las frecuencias.

***Finalmente para caracterizar una línea de transmisión se necesita de una constante de propagación  $\alpha$ , una constante de atenuación  $\beta$  y una impedancia característica.***

## **1. 2. Algunos tipos de líneas de transmisión.**

Existen clasificaciones de estos tipos de líneas de transmisión que son capaces de transmitir información y cada una de ellas tiene un fin específico dentro de las diferentes áreas, a continuación se expondrán algunas de ellas [9-7]

*Línea Bifilar:* Es la configuración más simple y consta de dos cables de cobre como se ve en la figura 1a). Es la línea con menor ancho de banda y tiene la menor capacidad de transmisión de energía. Sin embargo fueron muy importantes y fundamentales al inicio de las telecomunicaciones.

*Placas Paralelas:* Consiste en un par de placas conductoras con las mismas dimensiones, en la figura 1 b) se puede observar el esquema de este dispositivo. Las placas se encuentran separadas por un dieléctrico como puede ser aire, tiene una mayor pérdida de campo eléctrico debido a la parte abierta del dispositivo.

*Microcinta:* Consta de dos placas conductoras pero cada una de ellas con diferentes dimensiones y separadas por un dieléctrico como se observa en la figura 1c). La placa con mayor dimensión

es el plano de tierra, mientras que la placa con menor área es la placa conductora. La distribución del campo eléctrico es máximo bajo la placa conductora y su principal inconveniente es que presenta pérdidas del mismo en la parte abierta de la microcinta. Lo anterior es debido a que el campo eléctrico viaja a diferente velocidad en el dieléctrico y en el aire, por lo que la velocidad de transmisión es diferente lo que provoca pérdidas de energía.

*Cable coaxial:* Contiene un conductor interno y uno externo separado por material dieléctrico. En la figura 1d) se muestra la disposición espacial de dicho arreglo. Una de sus principales características es que de acuerdo al material dieléctrico que contenga la línea puede transmitir campo eléctrico de alta potencia.

*Fibra óptica:* Son hechas completamente de dos materiales dieléctricos concéntricos como se muestra en la figura 1e). El principio de su funcionamiento es el resultado de múltiples reflexiones.

*Guía de ondas:* Este tipo de dispositivos están hechas de un tipo de material conductor que puede contener aire o algún material dieléctrico en su interior. En la figura 1f) se muestra una guía de onda rectangular, abierta y con aire en su interior. No obstante, existen otros tipos de ellas, por ejemplo las circulares y elípticas, además pueden ser completamente abiertas o cerradas ya sea por una pared o por ambas.

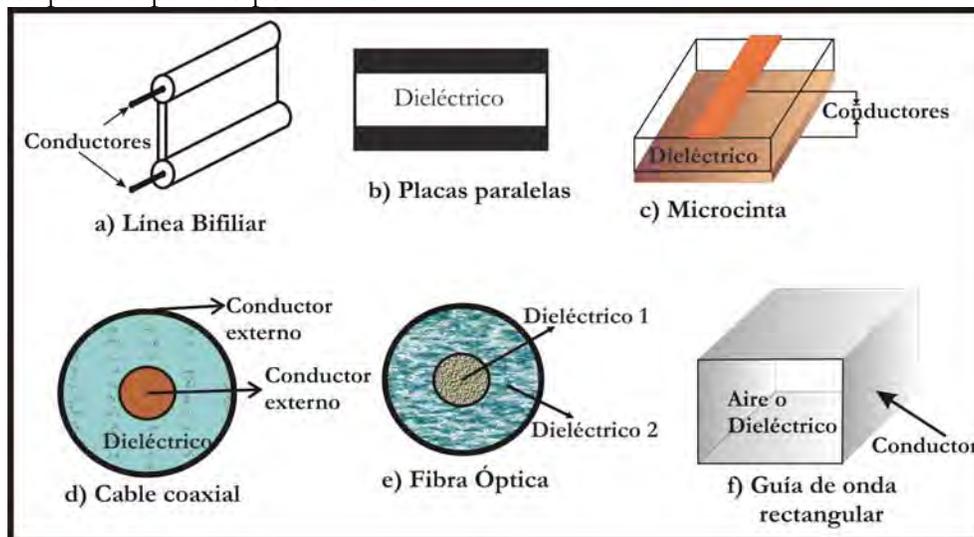


Figura 1. Se observan algunos tipos de líneas de transmisión que van desde a) línea bifilar, b) placas paralelas, c) Microcinta, d) cable coaxial, e) fibra óptica y f) guía de onda rectangular.

Cada uno de estos sistemas tiene características, bondades y aplicaciones diferentes de acuerdo a lo que se quiera transmitir. Sin embargo una ventaja que se presenta es que pueden ser analizadas matemáticamente resolviendo las ecuaciones de Maxwell poniendo condiciones de frontera adecuadas.

### 1. 3. Tipos de Guías de ondas.

Enfocándonos a las guías de ondas que existen comúnmente en el mercado se pueden hallar diferentes tipos como son:

Guía de onda de haz: contiene una serie de lentes o espejos que guían la onda electromagnética.

Guía de onda acanalada, guiada en forma de V o H: contienen otras estructuras metálicas que sobresalen de sus paredes metálicas. Lo anterior implica cambios en la frecuencia y potencia de la radiación electromagnética que se transmite.

Guías de onda con sección transversal rectangular, circular y elípticas: son estructuras hechas de un solo conductor como se muestra en la figura 2.

De acuerdo a estas geometrías se encuentra otra clasificación de ellas como el material dieléctrico que contiene en su interior o si el dispositivo es completamente cerrado o parcialmente cerrado. Todas estas características dan como resultado diferentes aplicaciones como antenas, resonadores, acopladores, entre otros.

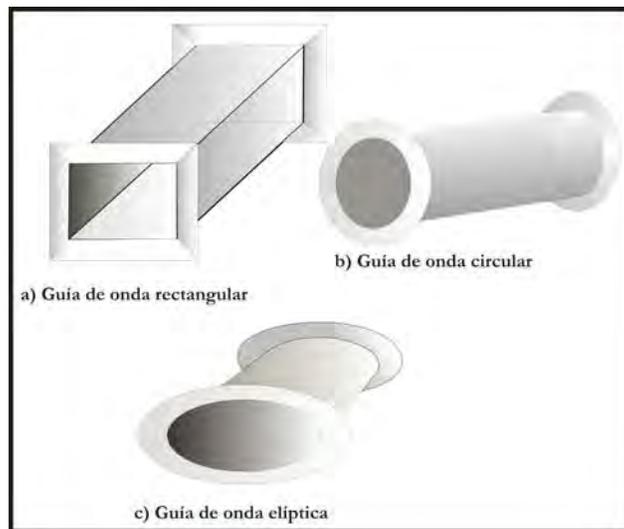


Figura 2. Guías de ondas con diferentes geometrías

## 1. 4. Modos de Propagación de Guías de Onda.

Se conoce como modo de propagación a las diversas configuraciones de campo eléctrico y magnético que tienen las ondas electromagnéticas cuando viajan a través de las guías. Además los modos de propagación determinan la manera en que la energía se transmite dentro y a lo largo de la guía de ondas. Este hallazgo fue encontrado matemáticamente por Lord Rayleigh en 1897 [5] al notar que existía un conjunto infinito de modos de propagación del tipo transversal eléctrico (TE) y transversal magnético (TM) en las guías de ondas circulares y rectangulares. Asimismo, encontró que había una frecuencia de corte para cada uno de estos modos. Esta frecuencia de corte define la frecuencia mínima de funcionamiento y que por debajo de ella el sistema no puede transmitir energía. Sin embargo para la época no se podían verificar experimentalmente estos conceptos, siendo hasta 1936 con George C. Southworth y W. L. Barrow que presentan en diferentes publicaciones la confirmación experimental de los modos de propagación en guías de ondas.

Por otro lado cada modo de propagación es asociado a una frecuencia de corte y satisface ciertas condiciones de frontera. Teóricamente existe un número infinito de ellos, por lo que al incrementar la frecuencia de corte va incrementando el número de modos.

Dentro de la teoría de líneas de transmisión existe el modo de propagación transversal electromagnético (TEM). Para poder propagar este tipo de modo se necesitan de al menos dos conductores. Así es como se obtiene un gradiente de potencial transversal, por lo que el modo TEM no está permitido en guías de ondas ya que se elaboran con un solo conductor. El análisis que permite descartar este modo [3] hace referencia a la ley circuital de Ampere, que establece que la integral de línea cerrada del campo magnético en el plano transversal debe ser igual a la suma de las corrientes longitudinales que pasan dentro de la trayectoria cerrada. Estas corrientes pueden ser de dos tipos: de conducción y de desplazamiento. Al no haber dos tipos de materiales en la guía implica que no haya corriente de conducción. Por otro parte, la definición de onda TEM no tiene componente  $E_z$ , lo que da como resultado que no haya corriente de desplazamiento longitudinal. En consecuencia la ley circuital de Amper vale cero y con ello se concluye que no puede haber trayectorias cerradas de líneas de campo magnético en ningún plano transversal.

Particularmente las guías de ondas soportan dos tipos de modos de propagación los cuales son:

*TE*: Es el modo transversal eléctrico; las soluciones para este modo se obtienen de la componente de campo magnético  $H_z$  con la condición de que la componente  $E_z=0$ .

*TM*: Es el modo transversal magnético; las soluciones se obtienen a partir de la componente del campo eléctrico  $E_z$  con la condición en la componente  $H_z=0$ .

A continuación ahondaremos en las características de la guía de onda cerrada que comúnmente se conoce como guía de ondas resonante, cavidad resonante o simplemente resonador, esto con el fin que se tiene en el presente tema de investigación.

## 1. 5. Guía de ondas resonante.

En la teoría de líneas de transmisión [6] encontramos una definición de guía de ondas resonante como una línea de transmisión cortocircuitada y que consiste de una región dieléctrica rodeada totalmente por paredes conductoras.

Estos dispositivos son utilizados en diversas aplicaciones de alta frecuencia como elementos de propagación guiada. Su principal desventaja se refleja en que dadas las dimensiones de la guía existe una frecuencia de corte, la cual sirve para definir la frecuencia mínima de funcionamiento y que por debajo de ella el sistema no puede transmitir energía en su interior. Esta frecuencia depende de las dimensiones y del material dieléctrico que contenga en su interior la guía. Como consecuencia, las estructuras resonantes son de tamaños razonables, centímetros (cm), para frecuencias mayores a 1 GHz. Mientras que rangos de frecuencias menores a estas, se obtienen guías en el orden de metros y para rangos más grandes de frecuencia se obtienen guías en milímetros o micras.

Lo que lleva a elegir antes de la modelación y creación de la guía la frecuencia con la cual se trabajará, el material de las paredes y con ello el sistema de sonda o antena que se utilizará.

En la figura 3 se encuentra el diagrama que generaliza a la cavidad resonante rectangular. Las restricciones que se realiza para este tipo de cavidad es que debe haber siempre una longitud mayor con referencia al corte transversal de la cavidad, en este caso  $a > b$ . En cuanto a la distancia  $d$ , en

guías de onda abierta no hay restricciones. Sin embargo en resonadores o cavidades resonantes este parámetro queda definido por un múltiplo entero de media longitud de onda de la frecuencia de resonancia.

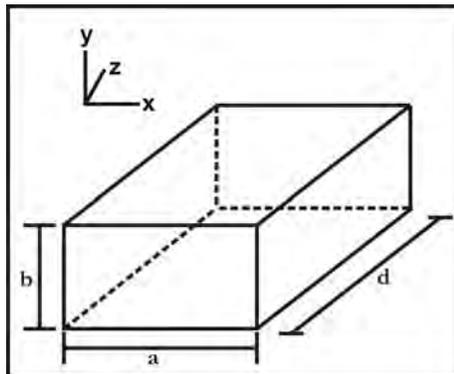


Figura 3. Esquema de una cavidad resonante con geometría rectangular.

## 1. 6. Modelo teórico de cavidad resonante.

Para obtener una expresión analítica se considera que lo que se propaga dentro de la cavidad es una onda electromagnética, lo que nos permite utilizar las ecuaciones de Maxwell para modelar el comportamiento de la misma. Estas son:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots (3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \dots \dots \dots (4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) \dots (5)$$

donde  $\mathbf{D}$  es la densidad de flujo eléctrico,  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{B}$  es la densidad de flujo de campo magnético y  $\mathbf{H}$  es campo magnético. Asimismo las ecuaciones constitutivas para un medio lineal son:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \dots \dots \dots (6)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \dots \dots \dots (7)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{fuente} + \mathbf{J}_{conducción} \dots (8)$$

$$\mathbf{J}_{conducción} = \sigma \mathbf{E} \dots \dots \dots (9)$$

donde  $\mathbf{J}$  es la densidad de corriente total,  $\mathbf{J}_{fuente}$  es la densidad de corriente generada por una fuente exterior,  $\mathbf{J}_{conducción}$  es la densidad de corriente debida a una diferencia de potencial en el conductor y que es proporcional al campo eléctrico que se le aplica y  $\sigma$  es la conductividad eléctrica del material conductor.

Sin embargo estas ecuaciones se utilizan para pequeños rangos de frecuencia, pues en la realidad no existe un medio material que sea únicamente dieléctrico o conductor ante todas las frecuencias. Además se considera el amortiguamiento de la propagación de la onda electromagnética debida a la conductividad no nula de los materiales, asimismo y amortiguamiento o pérdida de potencia por los mecanismos de absorción dada por la distribución o patrón de corrientes en las paredes de la cavidad.

Aun así todos estos mecanismos quedan envueltos en los parámetros que determinan el comportamiento físico del material y que se conocen como la constante dieléctrica relativa ( $\epsilon$ ) y permeabilidad magnética relativa ( $\tilde{\mu}$ ), ambas complejas y están dadas por las siguientes ecuaciones

$$\epsilon = \epsilon_0(\epsilon' + i\epsilon'') + i\frac{\sigma}{\omega} \dots \dots (10)$$

$$\tilde{\mu} = \mu_0(\mu' + i\mu'') \dots \dots \dots (11)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío,  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética en el vacío,  $\epsilon'$  es la parte real de la constante dieléctrica,  $\epsilon''$  es la parte compleja de la constante dieléctrica,  $i$  es la unidad imaginaria,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica del material,  $\omega$  es la frecuencia en la cual se irradia,  $\mu'$  es y  $\mu''$  es.

Con respecto al sistema que se propone en este proyecto se utiliza una fuente que genera una densidad de corriente externa ( $\mathbf{j}_{ext}$ ). Esta densidad de corriente es producida por fuerzas electromotrices externas, por lo que la ecuación que describe mejor el comportamiento general del dispositivo estará dada por la siguiente ecuación

$$\nabla^2 E - \epsilon\tilde{\mu} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial \mathbf{j}_{ext}}{\partial t} \dots \dots (12)$$

donde  $\epsilon$  la constante dieléctrica relativa,  $\tilde{\mu}$  es permeabilidad magnética relativa,  $E$  el campo eléctrico y  $\mu$  es la permeabilidad magnética que tiene la sonda. Esto es típicamente un filamento metálico y es la responsable de alimentar la cavidad.

Es claro que la ecuación (12) se puede resolver únicamente de forma numérica. Este desarrollo no se encuentra en este escrito, sin embargo, en las referencias consultadas se puede prescindir de este desarrollo, suponiendo que tenemos una onda viajando libremente y que en un momento determinado queda confinada dentro de una cavidad, donde las únicas restricciones a considerar son la geometría de la cavidad y el lugar donde se colocará la sonda que proporcionará la onda.

Otra suposición que hacemos es que el material metálico con el que están hechas las paredes es un conductor ideal, además el material dieléctrico que contiene la cavidad tiene una conductividad igual a cero ( $\sigma = 0$ ). Asimismo, suponemos que la solución que encontraremos es para una región lejana sin fuentes de radiación, es decir que si existen pero se encuentran en un lugar lejano del espacio libre.

Aplicando las condiciones anteriores en las ecuaciones (2-5) de Maxwell, obtenemos las siguientes expresiones

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 0 \dots \dots \dots (13)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \dots (14)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \dots \dots \dots (15)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) \dots \dots (16)$$

Considerando que los campos eléctrico y magnético tienen una dependencia senoidal con el tiempo a una frecuencia angular  $\omega = 2\pi f$ , entonces los campos quedarán expresados como

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \cos(\omega t + \theta(\mathbf{r})) \dots \dots (17)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) \cos(\omega t + \theta(\mathbf{r})) \dots \dots (18)$$

donde  $\mathbf{E}_0$ ,  $\mathbf{H}_0$  y  $\theta$  sólo dependen de la posición. En este sentido, algunos autores [6,7] proponen trabajar de manera fasorial, por lo que se definen los campos como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) e^{i\omega t} \dots \dots (19)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) e^{i\omega t} \dots \dots (20)$$

De esta forma, las ecuaciones (17) y (18) se reescriben como:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{i\omega t}] \dots \dots (21)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{H}(\mathbf{r}) e^{i\omega t}] \dots \dots (22)$$

Sustituyendo (21) y (22) en (14) y (16) y utilizando las ecuaciones constitutivas (6) y (7). Se obtienen las siguientes ecuaciones

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -i\omega \mu \mathbf{H} \dots \dots (23)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = i\omega \varepsilon \mathbf{E} \dots \dots (24)$$

con  $\mu$  la permeabilidad magnética,  $\varepsilon$  la permitividad eléctrica,  $\omega$  la frecuencia angular e  $i$  la unidad imaginaria. Por consiguiente será necesario desacoplar las ecuaciones (23) y (24) para encontrar la solución analítica del campo eléctrico del sistema.

Antes de continuar con el desarrollo matemático, se establecen las condiciones para tener un modo transversal eléctrico (TE) en la cavidad resonante. El motivo de seleccionar este modo queda soportado en las investigaciones concernientes a la interacción de microondas con la materia, más aún, con nanotubos de carbono. Según Míngos [23] la principal contribución en esta interacción es debida a la rotación de dipolos, esta rotación es provocada por la componente del campo eléctrico de las microondas. Por otro lado, por la fácil manufacturación de cajas rectangulares metálicas y por los dispositivos que se han generado en el tema de resonadores se eligió una cavidad rectangular. Asimismo, al fijar la estructura geométrica de la cavidad, queda determinada la condición para obtener el modo TE en coordenadas rectangulares, lo que indica que el campo eléctrico será nulo en la dirección longitudinal de la onda, es decir,  $E_z = 0$ .

Ahora bien, retomando las ecuaciones (23) y (24) se observa que son ecuaciones vectoriales, por lo que al desarrollar el producto vectorial se desglosan 6 ecuaciones acopladas que se deben resolver, a continuación se despliegan estas ecuaciones:

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega \mu H_x \dots (25)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = -i\omega \mu H_y \dots (26)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = -i\omega\mu H_z \dots (27)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = i\omega\mu E_y \dots (29)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\mu E_x \dots (28)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = i\omega\mu E_z \dots (30)$$

Suponiendo que la dependencia en la dirección  $z$  está dada por la función  $e^{-\gamma z}$  donde  $\gamma$  es la constante de propagación dada por  $\gamma = \alpha + i\beta$  con  $\alpha$  constante de atenuación y  $\beta$  la constante de fase.

De la ecuación (25) al incorporar la dependencia de  $z$  en la expresión general de la componente  $\mathbf{y}$  del campo eléctrico definido como  $E_y = E(y)e^{-\gamma z}$ , obtenemos:

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = \frac{\partial E(y)e^{-\gamma z}}{\partial z} = -\gamma E_y = i\omega\mu H_x$$

$$\therefore E_y = -\frac{i\omega\mu}{\gamma} H_x \dots (31).$$

Este desarrollo nos permite encontrar una relación entre la componente del campo eléctrico en la dirección  $\mathbf{y}$  la componente del campo magnético  $\mathbf{x}$ .

Usando la ecuación (26) y sustituyendo la dependencia de en la dirección  $\mathbf{z}$  con  $E_x = E(x)e^{-\gamma z}$  obtenemos:

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = \frac{\partial E(x)e^{-\gamma z}}{\partial z} = -\gamma E_x = -i\omega\mu H_y$$

$$\therefore E_x = \frac{i\omega\mu}{\gamma} H_y \dots (32).$$

Por lo que la componente del campo eléctrico en la dirección  $\mathbf{x}$  está relacionada con la componente del campo magnético  $\mathbf{y}$ .

Utilizando las ecuaciones (28) y (29) con  $H_y = H(y)e^{-\gamma z}$  y  $H_x = H(x)e^{-\gamma z}$  se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} + \gamma H_y = i\omega\epsilon E_x \dots (33)$$

$$-\gamma H_y - \frac{\partial H_z}{\partial x} = i\omega\epsilon E_y \dots (34).$$

Sustituyendo las ecuaciones (31) y (32) en (33) y (34), respectivamente, se obtiene una expresión para  $H_y$  y  $H_x$  de la siguiente forma:

$$H_y = -\frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2\mu\epsilon} \frac{\partial H_z}{\partial y} \dots (35)$$

$$H_x = -\frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2 \mu \epsilon} \frac{\partial H_z}{\partial x} \dots (36).$$

De los resultados anteriores se concluyen expresiones para las componentes del campo eléctrico y dos de las tres ecuaciones del campo magnético, por lo tanto la única ecuación que falta desacoplar es (27). Para ello, usaremos los resultados de las ecuaciones (31), (32), (35) y (36), de esta manera nos queda una ecuación diferencial parcial que es la que debe resolverse:

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} + (\gamma^2 + \omega^2 \mu \epsilon) H_z = 0 \dots (37)$$

Para resolver esta ecuación diferencial parcial se usa el método de separación de variables; por lo que se propone que la solución para  $H_z$  sea el producto de tres funciones. Por lo que se define la solución como:

$$H_z = X(x)Y(y)e^{-\gamma z} \dots (38).$$

Por lo que la solución general que se obtiene es de la forma:

$$H_z = [A \cos(vx) + B \sin(vx)][C \cos(hy) + D \sin(hy)]e^{-\gamma z} \dots (39).$$

Al sustituir la solución propuesta (39) en (37) se obtiene la relación:

$$v^2 + h^2 = \gamma^2 + \omega^2 \mu \epsilon = k_c^2 \dots (40).$$

Además, de las ecuaciones (35) y (36) se puede obtener las componentes  $H_x$  y  $H_y$ . Por otro lado, para obtener la solución que describa el problema que se está tratando es necesario colocar las condiciones a la frontera que mejor describan el comportamiento de las ondas dentro de la cavidad. En este caso, la componente normal a las paredes derecha e izquierda del campo magnético deben ser cero, es decir:

$$H_x(x=0) = H_x(x=a) = 0 \dots (41).$$

Por la ecuación (35) esta condición es similar a

$$\frac{\partial H_z}{\partial x}(x=0) = \frac{\partial H_z}{\partial x}(x=a) = 0 \dots (42).$$

La misma condición del campo magnético nulo se aplica a las paredes inferior y superior, por lo que la condición en estas posiciones es:

$$H_y(y=0) = H_y(y=b) = 0 \dots (43).$$

Usando la ecuación (36), estas condiciones se transforman en las siguientes:

$$\frac{\partial H_z}{\partial y}(y=0) = \frac{\partial H_z}{\partial y}(y=b) = 0 \dots (44).$$

Al derivar parcialmente la solución general (39) con respecto a  $x$  y con respecto a  $y$  se obtienen las ecuaciones:

$$\frac{\partial H_z}{\partial x} = v[-A \operatorname{sen}(vx) + B \operatorname{cos}(vx)][C \operatorname{cos}(hy) + D \operatorname{sen}(hy)]e^{-\gamma z} \dots\dots(45)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} = h[A \operatorname{cos}(vx) + B \operatorname{sen}(vx)][-C \operatorname{sen}(hy) + D \operatorname{cos}(hy)]e^{-\gamma z} \dots\dots(46)$$

Evaluando las ecuaciones (45) y (46) en las condiciones de frontera dadas por las ecuaciones (42) y (44), es decir en  $x = 0$  y  $y = 0$  se obtiene:

$$\left(\frac{\partial H_z}{\partial x}\right)_{x=0} = vB[C \operatorname{cos}(hy) + D \operatorname{sen}(hy)]e^{-\gamma z} = 0 \dots(47)$$

$$\left(\frac{\partial H_z}{\partial y}\right)_{y=0} = hD[A \operatorname{cos}(vx) + B \operatorname{sen}(vx)]e^{-\gamma z} = 0 \dots(48)$$

Para que (47) y (48) sean cero se concluye que  $B = D = 0$ . Debido a lo anterior, la función  $H_z$  ahora será:

$$H_z = [A \operatorname{cos}(vx)][C \operatorname{cos}(hy)]e^{-\gamma z} \dots\dots(49).$$

Derivando parcialmente con respecto a  $x$  y con respecto a  $y$  la ecuación (49) se obtiene:

$$\frac{\partial H_z}{\partial x} = -vAC[\operatorname{sen}(vx)][\operatorname{cos}(hx)]e^{-\gamma z} \dots\dots(50)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} = -hAC[\operatorname{cos}(vx)][\operatorname{sen}(hx)]e^{-\gamma z} \dots\dots(51).$$

Sustituimos la condición de frontera (42) para  $x = a$  da como resultado

$$\left(\frac{\partial H_z}{\partial x}\right)_{x=a} = 0 = -vAC[\operatorname{sen}(va)][\operatorname{cos}(hx)]e^{-\gamma z},$$

para que el resultado anterior cumpla su igualdad, se concluye que:

$$\operatorname{sen}(va) = 0$$

$$\rightarrow va = m\pi$$

$$\therefore v = m \frac{\pi}{a} \quad \text{con } m=0,1,2,3\dots$$

Asimismo la condición de frontera (44) al sustituir  $y = b$  es:

$$\left(\frac{\partial H_z}{\partial y}\right)_{y=b} = 0 = -hAC[\operatorname{cos}(vx)][\operatorname{sen}(hb)]e^{-\gamma z}$$

para cumplir esta igualdad se concluye que:

$$\text{sen}(hb) = 0$$

$$\rightarrow hb = n\pi$$

$$\rightarrow h = n \frac{\pi}{b} \quad \text{con } n=0,1,2,3\dots$$

De lo anterior se concluye que la componente de campo  $H_z$  estará dada por

$$H_z = A' \cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) e^{-\gamma z} \dots (52)$$

donde  $A'$  es una constante de amplitud arbitraria.

De acuerdo a las ecuaciones (31), (32), (35), (36) y (52) obtenemos todas las componentes del campo magnético y eléctrico. Para simplificar el resultado hacemos la suposición de que no hay pérdidas en la guía por lo que  $\gamma = i\beta$ . Ésta condición es la necesaria para la existencia de ondas dentro de la cavidad. Además otra simplificación es considerar que el modo eléctrico en el cual trabajará la cavidad es el modo fundamental  $TE_{10}$ , por lo que  $m=1$  y  $n=0$ , de este modo las componentes del campo magnético  $H_z$ ,  $H_y$ , y  $H_x$ , estarán dadas por la ecuaciones:

$$H_z = A' \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-i\beta z} \dots (53)$$

$$H_y = 0 \dots (53)$$

$$H_x = \frac{i\beta\pi}{k_c^2 a} A' \text{sen}\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-i\beta z} \dots (54)$$

Mientras que las componentes del campo eléctrico  $E_x$ ,  $E_y$  y  $E_z$ , son respectivamente:

$$E_x = 0 \dots (55)$$

$$E_y = \frac{-i\omega\mu\pi}{k_c^2 a} A' \text{sen}\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-i\beta z} \dots (56)$$

$$E_z = 0 \dots (57)$$

Ahora es momento de incluir la dependencia completa de la variable  $z$ . El desarrollo incluido hasta este apartado solo contempla las ondas que viajan en la dirección  $+z$ , mediante la función  $e^{-i\beta z}$ . Incorporando la función complementaria  $e^{i\beta z}$ , se obtendrá el comportamiento de las ondas reflejadas por el mismo medio conductor que viajan en la dirección  $-z$ .

Acorde con la descripción anterior, las ecuaciones (52), (54) y (56) quedan definidas como:

$$E_y = \frac{-i\omega\mu\pi}{k_c^2 a} A' \text{sen}\left(\frac{\pi}{a}x\right) (B^+ e^{-i\beta z} - B^- e^{i\beta z}) \dots (58)$$

$$H_x = \frac{i\beta\pi}{k_c^2 a} A' \text{sen} \left( \frac{\pi}{a} x \right) (B^+ e^{-i\beta z} + B^- e^{i\beta z}) \dots (59)$$

$$H_z = A' \text{cos} \left( \frac{\pi}{a} x \right) (B^+ e^{-i\beta z} - B^- e^{i\beta z}) \dots (60),$$

donde  $B^+$  es una constante arbitraria que representa el desplazamiento de las ondas en la dirección  $z^+$  y  $B^-$  una constante arbitraria que representa a las ondas que se desplazan en la dirección  $z^-$ . Para la dirección  $z$  se requiere que el campo eléctrico tangencial desaparezca en  $z = 0$  y  $z = d$ . De esta forma, la primera condición de frontera que se pide es  $E_y(z = 0) = 0$ , por lo que sustituyendo en la ecuación (58) se obtiene:

$$E_y = \frac{-i\omega\mu\pi}{k_c^2 a} A' \text{sen} \left( \frac{\pi}{a} x \right) (B^+ + B^-) = 0 \dots (61).$$

La única solución posible para la ecuación (61) es que  $(B^+ + B^-) = 0 \rightarrow -B^+ = B^-$ .

Por otro lado, utilizando la ecuación de Euler dada por:  $e^{-iz} = \cos(z) - i \text{sen}(z)$  se simplifica la segunda condición de frontera. Esta se define por la condición  $E_y(z = d) = 0$ , así se obtiene la siguiente ecuación:

$$E_y = \frac{-i\omega\mu\pi}{k_c^2 a} A' \text{sen} \left( \frac{\pi}{a} x \right) B^+ (e^{-i\beta z} - e^{i\beta z}) = \frac{-2\omega\mu\pi}{k_c^2 a} C' \text{sen} \left( \frac{\pi}{a} x \right) (\text{sen}(\beta z)) \dots (62),$$

donde se ha sustituido  $C' = A'B^+$ . Evaluando la condición de frontera con  $z = d$ , obtenemos:

$$E_y(z = d) = \frac{-2\omega\mu\pi C'}{k_c^2 a} \text{sen} \left( \frac{\pi}{a} x \right) \text{sen}(\beta d) = 0.$$

Para que se cumpla tal condición es necesario que

$$\text{sen}(\beta d) = 0$$

$$\leftrightarrow \beta d = l\pi$$

$$\rightarrow \beta = \frac{l\pi}{d} \quad \text{con} \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

que representa una solución no trivial para el sistema. Finalmente, representando la solución del campo eléctrico para el modo transversal eléctrico  $TE_{102}$ , la componente del campo eléctrico que se estudia quedará definida por la siguiente ecuación:

$$E_y = \frac{-2\omega\mu\pi}{k_c^2 a} C' \text{sen} \left( \frac{\pi}{a} x \right) \text{sen} \left( \frac{2\pi}{d} z \right) \dots (63).$$

Ahora expondremos algunos términos que se necesitan para describir las características que tienen las ondas generalmente en el modo transversal eléctrico.

Recordando la ecuación (40) y sustituyendo el valor de  $\gamma = i\beta$  se encuentra:

$$\omega^2 \mu \varepsilon - \beta^2 = \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2.$$

Al despejar  $\omega$  y sustituir el valor encontrado anteriormente de  $\beta$  se obtiene:

$$\omega = 2\pi f_{m,n,l} = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}} \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{l\pi}{d}\right)^2} \dots\dots(64).$$

Es conveniente resaltar que la ecuación anterior contempla la permeabilidad magnética  $\mu$  y la permitividad eléctrica  $\varepsilon$  absolutas. Estas son del material dieléctrico que contenga en su interior la cavidad resonante. Sin embargo al sustituir la permeabilidad magnética absoluta como  $\mu = \mu_0 \mu_r$ . Asimismo, la permitividad eléctrica absoluta se puede escribir como  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ . Sustituyendo estos dos resultados en (64) se tendrá:

$$2\pi f_{m,n,l} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu_r \varepsilon_0 \varepsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{l\pi}{d}\right)^2} \dots\dots(65),$$

pero la velocidad de la luz está dada por:  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$ . Sustituyendo el valor de  $c$  en la ecuación (65) se obtiene la frecuencia de resonancia del modo  $TE_{mnl}$  donde  $m$ ,  $n$  y  $l$  representan el número de variaciones en el patrón de onda estacionaria

$$f_{mnl} = \frac{c}{2\pi\sqrt{\mu_r \varepsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{l\pi}{d}\right)^2} \dots\dots\dots (66).$$

Por otro lado, la constante de fase ( $\beta$ ) está íntimamente ligada con la longitud de onda dentro de la cavidad ( $\lambda_g$ ), [3] y [6-10] mediante la expresión

$$\lambda_g = \frac{2\pi}{\beta} \dots\dots\dots(65).$$

Combinando el valor  $\beta$  con la ecuación (65) obtenemos:

$$d = \frac{l\lambda_g}{2} \rightarrow \lambda_g = \frac{2d}{l} \dots\dots\dots(66).$$

Además  $\lambda_g$  está relacionada con la frecuencia que se suministra y la frecuencia de corte. Esta última frecuencia es muy importante ya que está definida como la frecuencia mínima para producir el patrón de onda. Sin embargo, el concepto solo se aplica para guía de ondas abiertas. No obstante, se utiliza para simplificar operaciones matemáticas en resonadores. De esta forma la frecuencia de corte ( $f_c$ ) y la longitud de corte ( $\lambda_c$ ) del modo principal  $TE_{10}$  están dadas por:

$$f_{c10} = \frac{c}{2a} \text{ y } \lambda_{c10} = 2a \dots\dots (67).$$

Con relación a la frecuencia de corte, la frecuencia de excitación y la frecuencia de la onda en el interior de la cavidad se establecen la siguiente relación, de acuerdo con [3] y [6]:

$$\frac{1}{\lambda_g} = \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_{c10}^2}} = \frac{l}{2d} \dots\dots(68),$$

donde se ha sustituido el valor de  $\lambda_g$  dada por la ecuación (66). En consecuencia, se obtiene el tamaño de la cavidad para los modos transversales eléctricos con  $m = 1$ ,  $n = 0$  y  $l = 1,2,3 \dots$ . De forma general, el tamaño longitudinal de la cavidad estará dado de la siguiente manera:

$$d_{10l} = \frac{l}{2} \left[ \left( \frac{f}{c} \right)^2 - \frac{1}{\lambda_{c_{10}}^2} \right]^{-1/2} \dots(69),$$

donde  $f$  es la frecuencia de excitación. Todos los resultados anteriores han sido suposiciones en el régimen armónico y dirección de propagación en la dirección  $z$ .

## 1. 7. Nanotubos de Carbono.

Los nanotubos de carbono han existido desde épocas remotas como subproductos de quemar cualquier material que esté constituido de carbono, sin embargo la primera visualización de ellos se remonta a los años setenta. Este descubrimiento no constituyo ningún efecto en los investigadores de la época. Fue hasta el año de 1991 que Sumio Iijima enfocó su mirada al subproducto resultante que quedaba depositado en el cátodo en la síntesis de fullerenos usando la técnica de deposición química de vapor o CVD (por sus siglas en ingles). Iijima realizó estudios de microscopía de transmisión electrónica a dichas muestras. Como resultado encontró una gran variedad de subproductos. Sin embargo enfoco su mirada a pequeñas estructuras que parecían agujas, cada una de estas estructuras estaban hechas de entre 2 y 50 tubos coaxiales, dichas estructuras posteriormente se les conocería como nanotubos de carbono.

A partir de este estudio, se realizó una revolución en la investigación de estas estructuras para determinar las propiedades físicas y químicas. Ante todo este avance se logró abrir una brecha en diferentes áreas y que hoy en día nos sigue sorprendiendo debido a la versatilidad que tienen estas estructuras.

En cuanto a la teoría ideal de los nanotubos de carbono se modelan como una hoja de grafeno enrollada sobre sí misma consiguiendo una estructura tubular cerrada, como se muestra en la figura 3. Por otro lado, los enlaces entre los carbonos son energéticamente elevados por la curvatura que se va generando al doblar la hoja de grafeno al formar el nanotubo, sin embargo se ha podido determinar que el sistema se ve favorecido al presenta estabilidad energética.

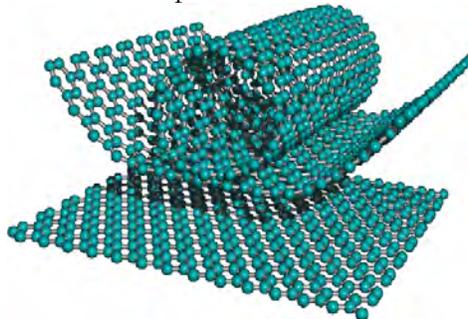


Figura 3. Formación de un nanotubo de carbono de una sola pared a partir de una hoja de grafeno.

Asimismo la hibridación que se obtiene en estas estructuras es  $sp^2$ , por lo que cada carbono se enlaza a tres vecinos próximos dejando un electrón en orbital puro  $2p_z$ . Como consecuencia, al

considerar nanotubos de pared múltiple, esta configuración representa un aumento en su estado energético. Es de esta manera, que los electrones, antes mencionados, son los que juegan un papel importante en la interacción con la radiación electromagnética incidente, ya que son los electrones que directamente interactuarán con la energía aplicada al sistema. La respuesta de dicha interacción va directamente relacionada al calentamiento de la muestra y se ve incrementada cuando hay un bulto de nanotubos de carbono debido a la interacción entre cada uno de ellos.

En este sentido se han realizado estudios y aplicaciones de estas estructuras como sistemas de antenas en la zona electromagnética de microondas ya que se genera una buena respuesta de los mismos y la radiación no destruye el material.

### 1.7.1. Propiedades estructurales, electrónicas y térmicas.

La formación del nanotubo de carbono (NTC) se puede expresar mediante los vectores unitarios de la red cristalina hexagonal del grafeno acompañados de dos números enteros  $m$  y  $n$  donde  $0 \leq m \leq n$  de esta manera queda caracterizado cada punto del NTC. Mediante estos vectores y números enteros se define la quiralidad que es el modo en que la red hexagonal del grafeno está orientada con respecto al eje del NTC y que es expresada mediante el vector quiral dado por:

$$c_n = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \equiv (m, n)$$

Asimismo, definiendo el ángulo quiral que es el ángulo entre el vector quiral y la dirección en la que se enrolla la hoja de grafeno es posible identificar tres tipos de NTCs los cuales son armchair con  $n=m$  y ángulo quiral de  $30^\circ$ , zigzag con  $m=0$  o  $n=0$  y ángulo quiral  $0^\circ$  y chiral con  $(m,n)$  y ángulo quiral  $\theta \neq 0$  ó  $30^\circ$ .

El carácter metálico y semiconductor [11] para NTC chiral se obtiene por medio de una condición geométrica donde una banda de energía metálica es obtenida bajo la restricción de que  $(2n+m)$  o  $(n-m)$  sea múltiplo de 3, mientras que para NTC zigzag la condición se presenta cuando  $n$  sea múltiplo de 3 y para NTC armchair siempre presentan carácter metálico. De acuerdo con R. Saito [12] se obtiene que  $1/3$  de los NTC generados en la síntesis son metálicos y  $2/3$  de ellos son semiconductores, la proporción anterior [13] es comprobada experimentalmente por medio de medidas de conductividad hechas con microscopios de fuerza atómica (AFM) sobre los NTC, por lo que las propiedades electrónicas de los NTC dependen del diámetro, quiralidad y por presencia de defectos de los NTC. Frecuentemente se encuentran defectos de tipo Stones-Wales que es la aparición de un par pentágono-heptágono sustituyendo a dos hexágonos, de igual manera la presencia de un átomo de otro elemento sustituyendo a uno de carbono y de la misma forma la existencia de vacantes o grupos vacantes.

Se ha encontrado [14] que los electrones de los NTC resuenan mecánicamente cuando una señal electromagnética se les hace incidir, con la presencia de un campo eléctrico los NTC pueden deformarse por fuerzas electrostáticas y transformar la luz en electricidad o producir luz al generar movimiento de carga, además pueden presentar comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo.

## 1. 8. Síntesis de Nanotubos de Carbono.

Hay diversos métodos para sintetizar NTC y todos ellos se basan en la formación de estructuras cilíndricas sólidas a partir de unidades elementales de carbono en fase de vapor [12]. A continuación se describen algunos de los métodos de síntesis que existen en el mercado.

### 1.8.1. Síntesis por método de arco eléctrico.

Este es el método original con el cual se encontraron los primeros NTC [15] y consiste en una cámara que debe ser conectada tanto a una línea de vacío como a un suministro de Helio a una presión de 500 Torr. Los electrodos dentro de la cámara son dos barras de grafito de alta pureza.

El ánodo es una barra larga de aproximadamente 6 mm de diámetro y el cátodo de una varilla de 9 mm, entre estas se les aplica una diferencia de potencial de 20 V con una fuente DC. Al aplicarle tal voltaje salta una chispa de corriente DC, esta corriente depende del diámetro de las varillas, de su separación y la presión del gas pero se encuentra normalmente en el intervalo de 50 A-150 A [15], de esta manera el carbono se evapora en un plasma caliente y se vuelve a condensar en forma de NTC en el electrodo negativo. Considerando los parámetros anteriores se generan temperaturas de 4000C que permiten la sublimación del carbono en el ánodo. En la figura 4 se puede observar el esquema del dispositivo que se utiliza para este método de síntesis. Las ventajas de este método radican en la producción de NTC de pared simple y pared múltiple con pocos defectos estructurales. Las desventajas son que los NTC suelen ser cortos y se depositan en formas y tamaños aleatorios.

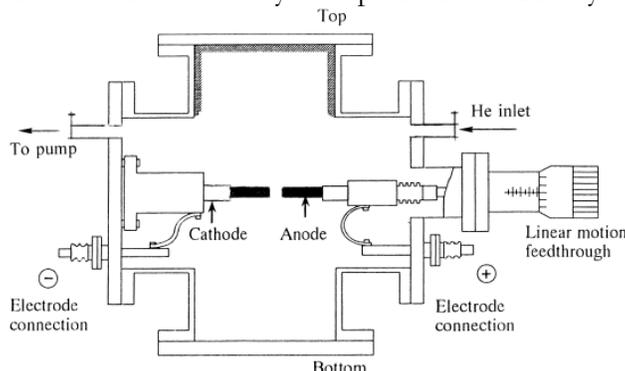


Figura 4. Esquema del dispositivo utilizado para sintetizar NTC por medio de arco eléctrico [12].

### 1.8.2. Síntesis de vaporización por láser.

Este método consiste [16] en el bombardeo con pulsos cortos intensos de un láser Nd:YAG con una energía de 250 mJ sobre barras de grafito a 1200C. Las barras de grafito se encuentran dentro de un tubo de cuarzo con argón gaseoso, en el extremo opuesto al láser y alejado al horno se encuentra un colector de cobre enfriado con agua. Las barras de grafito contienen pequeñas cantidades de cobalto y níquel que sirven como sitios de nucleación catalítica para la formación de los NTC. El diagrama experimental para este método se encuentra en la figura 5. Las ventajas de este método es la producción de NTC de pared simple de diferentes diámetros que pueden ser controlados variando la temperatura de reacción. La desventaja del método es que para la producción de NTC se necesitan láser de gran costo.

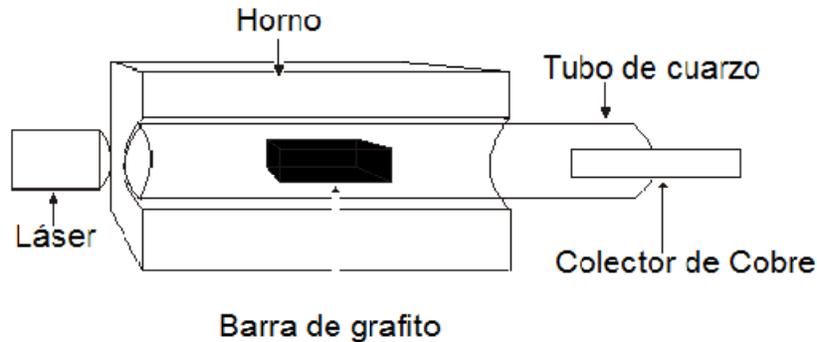


Figura 5. Esquema del dispositivo utilizado para sintetizar NTC por medio de vaporización por láser.

### 1.8.3. Síntesis por método de deposición en fase de vapor.

El método [16] de deposición química en fase de vapor (CVD), consiste en colocar un sustrato que contiene nanopartículas de Fe, Co o Ni formando una capa de 1 nm a 50 nm de espesor en un horno con una atmósfera inerte de helio a baja presión. El horno es calentado a 600C y lentamente se añade gas metano, acetileno o benceno de esta manera son liberados átomos de carbono que se pueden recombinar para forman NTC.

Gracias a las altas temperaturas el catalizador se aglutina en nanopartículas separadas que funcionan como centros de crecimiento siendo así la base de los NTC por lo tanto el tamaño de la partícula de define el diámetro del NTC. Las ventajas de este método, a comparación de los antes descritos es que es el más sencillo y se obtiene un mayor porcentaje de material.

## 1.9. Funcionalización de Nanotubos de Carbono.

El términos generales la funcionalización se define [17] como el proceso que añade a algún material nuevas funciones, características o propiedades mediante el cambio químico de la superficie del material. Para los NTC la modificación de propiedades es debida a la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores. Las propiedades que se pueden controlar son la solubilidad y dispersión, esto les permite tener una mejor interacción con moléculas biológicas y solventes [17], [18].

En particular la funcionalización en nanotubos de carbono (NTC) con grupos funcionales puede ser covalente o no-covalente [18], la primera da lugar a enlaces entre la pared de los NTC y el grupo funcional. Cuando la funcionalización se presenta en los extremos de los NTC los cambios son muy localizados y no modifican las propiedades a lo largo de la pared de los mismos. Con este tipo de funcionalización da lugar al uso de los NTC como sensores en el reconocimiento de moléculas, ampliar sus propiedades conductoras así como mejorar sus propiedades magnéticas [16]. La funcionalización no covalente es la unión entre el NTC y el grupo funcional sin afectar la estructura electrónica del NTC. Las interacciones son principalmente por medio de fuerzas de Van der Waals o interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Este tipo de funcionalización es asociada con algunas biomoléculas (ADN y proteínas) y polímeros.

## **1.10. Irradiación de Nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) asistidos con microondas.**

En los últimos años se ha reportado una gran cantidad de trabajos relacionados con el uso de microondas para llevar a cabo reacciones químicas y funcionalizaciones de diferentes grupos funcionales en nanotubos de carbono. En la mayoría de los trabajos reportados se usa un microondas convencional para hacer dichas reacciones. Las características de las microondas asociadas son: frecuencia de 2.45 GHz y potencias entre los 100 W y 1100 W [19-21]. Sin embargo no existe un estudio realizado para predecir y afirmar los valores óptimos con las que las microondas interactúan con nanotubos de carbono.

### **1.10.1. Mecanismos de interacción con microondas.**

Las microondas son un tipo de radiación electromagnética situada entre los rayos infrarrojos y las ondas de radio. Su longitud de onda se encuentra entre 1 mm y 30 cm. Estas son generadas con tubos de electrones como el kilmstrom o el magnetrón, estos utilizan resonadores para controlar la frecuencia.

En cuanto lo referente a la interacción con materia se ha reportado [22][23] que la respuesta es principalmente al movimiento de las cargas en el material. Debido a la energía que corresponde a este tipo de radiación se considera como no ionizante. De esta forma se afirma que las microondas no pueden inducir reacciones químicas por absorción directa de energía electromagnética como lo hacen la radiación visible o ultravioleta [24][25].

Como consecuencia, el principal fenómeno que se obtiene es el calentamiento de los materiales. El calentamiento se produce debido a que el campo eléctrico de las microondas es alterno, provocando que las especies polares se muevan rápidamente al tratar de alinearse con el campo, la resistencia a este movimiento genera calor. Asimismo se clasifican tres mecanismos de reacción procesos. El primero es la rotación de dipolos; donde las moléculas polares intentan alinearse con la radiación. Durante este proceso se consigue una transferencia de energía por fricción molecular. El segundo es polarización iónica; generalmente se presenta en soluciones que contienen especies iónicas libres. Al incidir el campo eléctrico los iones intentan reorientarse obteniéndose un sobrecalentamiento instantáneo. El tercero es la polarización interfacial; en ella se considera dos tipos de materiales con conductividad eléctrica diferente. Este proceso se maximiza al tener un material metálico y uno aislante [26]. El calentamiento se obtiene por la fricción molecular que se intensifica al tener un material con mayor resistencia. Todos los mecanismos anteriores dan lugar al calentamiento uniforme en todo el volumen del material a diferencia del calentamiento convencional que se genera por conducción o convección.

Abordando la interacción de los nanotubos de carbono con microondas se puede asociar dos de los mecanismos anteriores lo que da como resultado un sobrecalentamiento debido a las especies que se tienen en las muestras [27]. Las temperaturas que se han reportado se encuentran entre 1283 C y 1850 C [28] cuando las muestras contienen las partículas catalizadoras de crecimiento. Además durante la interacción se observan fuertes absorciones lo que provocan desgasificación y emisión de luz. [28-30].

Desde otro punto de vista el sistema de electrones  $\pi$  de los nanotubos son los que interactúan con las microondas. Propiciando el calentamiento por medio del efecto Joule ya que se genera un movimiento de carga sobre toda la pared de los nanotubos. Aunado a lo anterior se considera la fricción con los electrones de nanotubos vecinos provocando el fuerte calentamiento [31].

Se hace notar el calentamiento que se ejerce con las microondas porque gracias a esto provoca la modificación de los nanotubos. Asimismo, se crea la posibilidad de la funcionalización con otras estructuras asistidas con este método. Provocando una modificación química sin necesidad de solventes, generando un mecanismo de química verde. Sin embargo, en todas las publicaciones consultadas no se cuenta con la energía asociada a las modificaciones de los nanotubos. Lo que ha provocado la búsqueda de dicha variable en el presente trabajo de investigación.

# **CAPÍTULO 2**

## **2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

## 2. 1. Análisis de redes de Radio Frecuencia.

Para obtener la frecuencia de resonancia, frecuencia de corte o las pérdidas de potencia en líneas de transmisión, se utilizan equipos que nos proporcionen medidas relativas de voltaje, corriente o potencia de las señales de reflexión y transmisión producidas por las ondas reflejadas o transmitidas dentro de las líneas de transmisión.

En este trabajo de investigación se utilizó un analizador de redes Agilent Technologies, *PNA Series Network Analyzer*, este equipo nos proporciona medidas relativas entre potencias. La potencia en radiofrecuencias (RF) se mide en Watts (W) o miliwatts (mW). Sin embargo, este tipo de equipos utilizan razones conocida como decibelios o decibels (dB) que es una medida que relaciona y compara dos magnitudes (potencia).

La conversión que existe entre ambas formas de medir el nivel de señal de RF sustenta que  $1\text{mW} = 0\text{dBm}$ . Los dBm expresan la potencia absoluta mediante una relación logarítmica, respecto al valor de referencia que es  $1\text{mW}$ .

Estos dispositivos basan su funcionamiento en una representación conocido como matriz de dispersión. De esta manera se obtienen mediciones directas que se ven sustentadas en los conceptos de ondas incidentes, reflejadas y transmitidas.

La matriz de dispersión [6] proporciona una descripción completa de la red eléctrica, donde la red es un conjunto de elementos eléctricos interconectados de una forma específica. De esta manera, las fuentes de poder, los motores, capacitores, resistencias, entre otros, forman parte de la red. Suponiendo un sistema eléctrico de  $N$  puertos, donde los puertos se definen como cualquier lugar donde se puede transmitir voltaje y corriente. Con  $V_n^+$  la amplitud del voltaje de la onda incidente en el puerto  $n$  y  $V_n^-$  la amplitud del voltaje de la onda reflejada desde el puerto  $n$ . En consecuencia, la red será descrita por la siguiente matriz de dispersión con relación a las ondas con voltaje incidente y reflejado como:

$$\begin{bmatrix} V_1^- \\ V_2^- \\ \vdots \\ V_N^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{N1} & S_{N2} & \cdots & S_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1^+ \\ V_2^+ \\ \vdots \\ V_N^+ \end{bmatrix}$$

donde  $S_{NN}$  son los parámetros de dispersión, estos se calculan utilizando técnicas de análisis de red que es lo planteado en esta técnica de caracterización.

Respecto a los parámetros de dispersión, se obtiene de la siguiente razón:

$$S_{ij} = \frac{V_i^-}{V_i^+} \Big|_{V_k^+ = 0} \text{ para } k \neq i.$$

La manera de leer la expresión anterior es: el parámetro  $S_{ij}$  se encuentra determinado para un puerto  $j$  con un voltaje de onda incidente  $V_j^+$  y midiendo la amplitud de la onda reflejada  $V_i^-$  que sale del puerto  $i$ .

En el presente trabajo se recopila la información necesaria para encontrar las características básicas de una cavidad resonante, como son la frecuencia de resonancia, de corte y las medidas de transferencia de potencia en diferentes puntos dentro de la cavidad. Estos resultados se obtienen mediante los parámetros de dispersión  $S_{11}$  y  $S_{21}$ . En la figura 6 se muestra un esquema de dos puertos que representaría las condiciones de la cavidad.

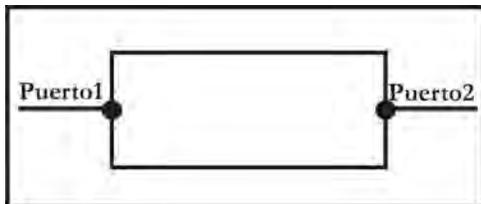


Figura 6. Esquema de un sistema eléctrico con solo dos puertos.

Los significados físicos de estos parámetros se ven resumidos a continuación[10][27]:

**S11** Coeficiente de reflexión directa o de entrada con el puerto de salida. Representa la potencia reflejada que el puerto 1 intenta transmitir al puerto 1.

**S12** Ganancia de voltaje inverso o coeficiente de transmisión inverso. Representa la potencia transferida del puerto 2 al puerto 1.

**S21** Ganancia de voltaje directo o coeficiente de transmisión directa (ganancia o pérdida). Representa la potencia transferida del puerto 1 al puerto 2.

**S22** Coeficiente de reflexión inversa o de salida, con circuito de entrada adaptado. Representa la potencia reflejada que el puerto 2 intenta transmitir al puerto 2.

## 2. 2. Intensidad luminosa

La intensidad luminosa se define como la cantidad de flujo luminoso que emite una fuente por unidad de ángulo sólido y su unidad de medida es la candela (Cd). En este caso, utilizamos esta respuesta para encontrar de manera indirecta la relación de la energía transmitida por una fuente de microondas.

El método de análisis consistió en suponer una lámpara de neón como un sistema de placas paralelas, como se muestra en la figura 5. De este dispositivo se conoce la distancia que hay entre los electrodos que se encuentran ubicados dentro de la lámpara y se controló la diferencia de potencial que existe entre ellos. Al relacionar la diferencia de potencial y la distancia de los mismos con la suposición anterior, se obtiene el campo eléctrico mediante la ecuación (70).

$$E = \frac{\Delta V}{d} \dots (70)$$

donde  $E$  es el campo eléctrico,  $\Delta V$  es la diferencia de potencial entre los electrodos y  $d$  es la distancia de los mismos. Así mismo, a cada diferencia de potencial se le recolecta la intensidad luminosa por medio de un espectrofotómetro, por lo que el resultado es el comportamiento del campo eléctrico frente a la intensidad luminosa.

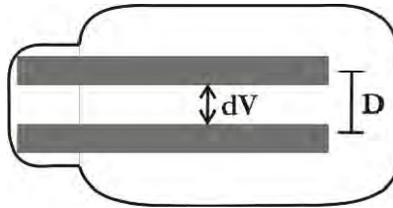


Figura 5. Esquema del foco Neón junto con las características que se pueden obtener para determinar el campo eléctrico.

Por otro lado al conocer el campo eléctrico se realizar otra aproximación. La cual se basa en la uniformidad del campo eléctrico. Como consecuencia, se obtiene la energía que está incidiendo en una posición específica. Lo anterior se relaciona con el concepto de almacenamiento de energía en un campo electromagnético dado por:

$$u = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \dots\dots(71)$$

donde  $u$  es la energía almacenada por unidad de volumen,  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío y  $E$  el campo eléctrico. Esta ecuación nos dice que si existe un campo eléctrico  $E$  en cualquier punto del espacio vacío, se considera este último como el sitio donde está la energía almacenada por unidad de volumen de.

### 2. 3. Espectroscopia Raman

El descubrimiento del fenómeno de dispersión Raman hecha por Krishna y Raman en 1928, abrió una brecha en el conocimiento de las vibraciones moleculares, este descubrimiento permitió vislumbrar un mundo cuántico. A partir del descubrimiento se realizaron bastantes investigaciones para enfatizar en la teoría del fenómeno, instrumentación, aplicaciones y sobre todo la recopilación de espectros y frecuencias características de una variedad de muestras.

La descripción clásica de dispersión Raman [25] está basada en la polarización inducida en una molécula por el campo eléctrico oscilante de la luz entrante, este dipolo después irradia luz con o sin intercambio de energía con las vibraciones de las moléculas, el esquema que representa lo anterior se muestra en la figura 6.

De esta manera la polarización viene dada por:

$$P = \alpha E \dots\dots(72)$$

donde  $\alpha$  es un factor de polarizabilidad y  $E$  el campo eléctrico aplicado. En la figura 6 se muestra este cambio en el vector de polarizabilidad.

Los tratamientos mecánicos clásicos o cuánticos de la dispersión Raman se basan en la ecuación anterior. Estos tratamientos son muy valiosos para comprender el efecto y la interpretación de los espectros.

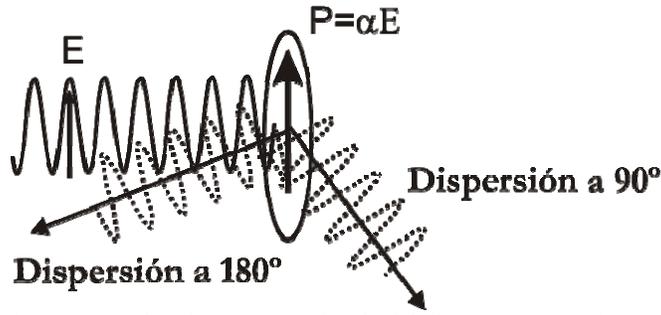


Figura 6. Polarización inducida en una molécula debida a un campo eléctrico oscilante.

Primero se desarrolla un tratamiento clásico de la dispersión Raman, donde la teoría se basa en los efectos de las vibraciones moleculares que modifican la polarizabilidad  $\alpha$  en la ecuación (72). Considerando el campo eléctrico óptico incidente como:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_o t \dots (73)$$

donde  $\nu_o$  es la frecuencia del láser. Las vibraciones moleculares generalmente se consideran compuestas por modos normales,  $Q_k$ , de los cuales hay  $3N-6$  en una molécula con  $N$  átomos (o  $3N-5$  para moléculas lineales).

$$Q_k = Q_k^0 \cos 2\pi \nu_k t \dots (74)$$

donde  $\nu_k$  es la frecuencia armónica característica del modo normal  $k$ -ésimo. Además, el factor de polarizabilidad se puede expresar en desarrollo en serie como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\delta\alpha}{\delta Q_k} \right) Q_k + \dots \dots (75).$$

De acuerdo a la ecuación (72) la polarizabilidad se obtiene del producto de la ecuación (73) y (75). El resultado será:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_o t + E_0 Q_k^0 \left( \frac{\delta\alpha}{\delta Q_k} \right) \frac{\cos 2\pi(\nu_o + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_o - \nu_k)t}{2} \dots (76)$$

donde se han despreciado los términos de orden superior en el factor de polarizabilidad y se ha sustituido  $\cos a \cos b = \frac{\cos(a+b) + \cos(a-b)}{2}$ .

Asumiendo clásicamente que los electrones polarizados irradiarán luz a la frecuencia de sus oscilaciones, la ecuación (76) demuestra que la luz se dispersará en tres frecuencias. La primera es el término de dispersión Rayleigh, que es la misma frecuencia del láser y tiene una magnitud proporcional a  $\alpha_0$ , la polarizabilidad inherente a la molécula. El segundo término es la dispersión anti-Stokes Raman que se produce en  $\nu_o + \nu_k$  y el tercer término es la dispersión Stokes Raman en  $\nu_o - \nu_k$ .

Este análisis es una aproximación clásica por lo que no está completa pero proporciona algunas ideas útiles para entender el fenómeno, como por ejemplo las intensidades de polarización y dispersión son lineales con la intensidad del láser. La dispersión Raman no lineal puede ocurrir a

valores altos de  $E_0$ . En segundo lugar solo las vibraciones que cambian la polarizabilidad, es decir  $\left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_k}\right) \neq 0$  producen dispersión Raman. Esta afirmación es la base de la regla de selección primaria para la dispersión Raman.

Para una descripción cuántica suponemos la colisión de un fotón y una molécula en el estado  $a$  y la energía del fotón corresponde a la diferencia de energías entre el estado  $a$  y un nivel superior. El fotón puede ser absorbido, produciéndose en la molécula una transición a un nivel más alto. Cualquiera que sea la energía del fotón, la colisión fotón-molécula puede dispersar el fotón. A pesar de que la mayoría de los fotones dispersados no originan ningún cambio en la frecuencia y en la energía (dispersión Rayleigh), una pequeña fracción de los fotones dispersados intercambia energía con la molécula durante la colisión. El resultado del aumento o disminución de la energía de los fotones dispersados se denomina *efecto Raman*.

Dados  $\nu_0$  y  $\nu_{disp}$  las frecuencias del fotón incidente y del fotón *Raman* dispersado respectivamente, y sean  $E_a$  y  $E_b$  las energías de las moléculas antes y después de que disperse el fotón. La conservación de la energía implica:

$$h\nu_0 + E_a = h\nu_{disp} + E_b$$

ó

$$\Delta E = E_b - E_a = h(\nu_0 - \nu_{disp}) = h\Delta\nu \dots\dots(77).$$

La diferencia de energía  $\Delta E$  es la diferencia de las energías de los estados estacionarios de la molécula. Por lo tanto, la medida del cambio del desplazamiento *Raman*  $\Delta\nu \equiv h(\nu_0 - \nu_{disp})$  da la diferencia de los espaciados de los niveles energéticos moleculares. En espectroscopia Raman se expone la muestra a radiación monocromática de cualquier frecuencia adecuada  $\nu_0$ , que a diferencia de la espectroscopia por absorción no tiene que estar relacionada con la diferencia de energía entre los niveles de las moléculas de la muestra. Las reglas de selección de *Raman* muestran que las moléculas esféricas no presentan espectro de rotación Raman, pero todas las moléculas simétricas y antisimétricas si. Se encuentra que para moléculas diatómicas las frecuencias *Raman* de rotación pura corresponden a  $\Delta J = \pm 2$ . Las reglas de selección para moléculas no lineales en rotación *Raman* son más complicadas. El espectro *Raman* de rotación pura puede darnos la estructura de moléculas no polares. Para las moléculas poliatómicas, el espectro *Raman* muestra varias bandas fundamentales  $\Delta\nu_j = 1$ , correspondientes a las vibraciones activas en *Raman*.

Ambos resultados que se han expuesto, muestran las características para que las moléculas puedan presentar espectros Raman, dándonos el entendimiento del proceso que se realiza al exponer muestras a un tipo de radiación electromagnética.

Ahora estudiaremos los posibles modos vibracionales que tiene una molécula activa en Raman, más aún basaremos el estudio en relación a nanotubos de carbono pared múltiple.

Los NTCPM presentan cambios en su polarización por lo que esta técnica es la indicada para obtener información acerca de posibles cambios en su composición estructural relacionándolos con posibles defectos en sus paredes.

La principal ventaja de utilizar esta técnica consiste en que ésta, es no destructiva ni invasiva para los NTCPM. Con relación a esto se ha estudiado la influencia de la energía asociada a la radiación que utilizan algunos equipos para obtener los espectros, dando como resultado un pequeño desplazamiento en la banda D. Sin embargo, hemos encontrado múltiples publicaciones que sugieren que la técnica funciona para la caracterización de estos materiales [28],[29] y [30].

La información que se recaba de los espectros de NTCPM es la aparición de cuatro bandas características que se muestran en la figura 7.

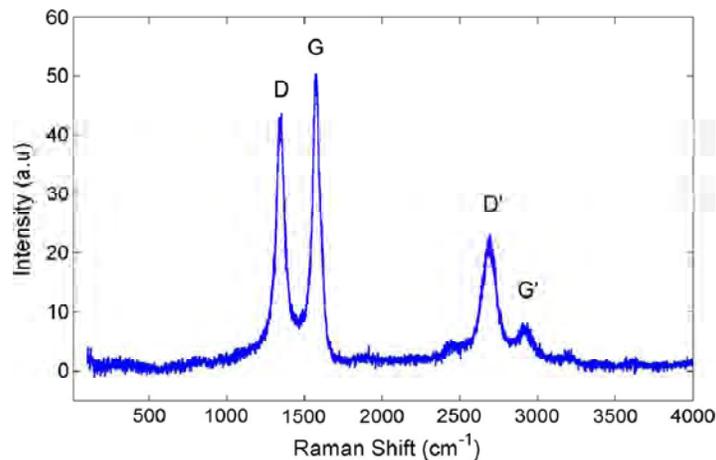


Figura 7. Espectro Raman de NTCPM, mostrando las bandas características de este material. Ubicando la banda D en 1350  $\text{cm}^{-1}$ , la banda G en 1600  $\text{cm}^{-1}$ , la banda D' en 2700  $\text{cm}^{-1}$  y la banda G' en 2950  $\text{cm}^{-1}$ .

La primera banda denominada D, se encuentra en 1340  $\text{cm}^{-1}$  y asigna el grado de desorden en el grafito. Esta banda hace referencia a carbono amorfo con estructura  $\text{sp}^3$ . Además la banda es generada en el proceso de dispersión de primer orden asociado a la presencia de defectos en las paredes como vacancias, heteroátomos y carbón amorfo que se engloban como impurezas y que rompen con la simetría del cristal.

La segunda banda se encuentra en 1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada G y la cual aparece en varios sistemas de carbono ordenado con configuración  $\text{sp}^2$ . Esta banda se atribuye al modo de estiramiento  $E_{2g}$  del grafito y es reconocida como banda de grafitización.

La tercer banda es un modo de segundo orden situada 2450  $\text{cm}^{-1}$  y es asignada al primer sobretono de la banda D. Esta banda es intrínseca de la red de grafito en 2D [31].

El análisis que tienen los espectros Raman va desde las posiciones de las bandas, el ancho medio y la intensidad de las bandas. Estas características se modifican de acuerdo a la forma del carbono que se esté estudiado. Además el análisis abarca algunas relaciones entre las intensidades de las bandas que según Di Leo et.al [2] sirve para calcular la pureza relativa de las muestras al variar la cantidad de nanotubos y carbón amorfo, es decir suministran información de la proporción de nanotubos de carbono sintetizados frente a carbón amorfo. Las relaciones antes mencionadas se analizan usando las razones de intensidades dadas por  $I_D/I_G$ ,  $I_{G'}/I_G$  y  $I_{G'}/I_D$ . Los autores notaron que estas dos últimas razones son demasiado sensibles pues la banda G' es influenciada por las paredes de los nanotubos que varían según el método de crecimiento. Mientras que la razón  $I_D/I_G$  puede

extraerse información sobre el número de defectos, dando como una condición que ha valores mayores que la unidad indican una elevada calidad de NTCPM.

## 2. 4. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento diseñado principalmente para estudiar la superficie de los sólidos sobre grandes ampliaciones. La resolución con una muestra ideal es a lo más igual al diámetro del haz electrónico que en el mejor de los casos puede ser de 5 *nm*. Sin embargo, la resolución en el SEM depende en mucho de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento por lo que normalmente se tiene una resolución de 15 *nm* aproximadamente.

El contraste de las imágenes obtenidas en el SEM, puede ser explicado por medio de la emisión de electrones fotonos debido al bombardeo electrónico. La dispersión del haz electrónico dentro de la muestra es causada por las colisiones sufridas por el haz de electrones primario mientras pierde su energía. Cada colisión de suficiente energía puede en principio, resultar en la emisión de un electrón de la muestra. La mayoría de las colisiones son inelásticas por lo cual existe un pico pronunciado en la distribución de electrones emitidos a energías entre 0 y 50 eV. La forma del espectro de electrones secundarios varía poco de material a material. El pico se corre a energías más altas con funciones de trabajo más bajas. Sin embargo, la emisión secundaria total es mayor para materiales con funciones de trabajo más altas. La cantidad de emisión en la región de los 100 eV a la energía primaria, se incrementa linealmente y de manera muy rápida con el número atómico hasta un valor alrededor de  $Z=45$ ; después más lentamente para los elementos de número atómico más alto. Si los electrones secundarios son excluidos polarizando la rejilla del colector negativamente, se puede obtener suficiente contraste debido a variaciones en el número atómico, incluso para muestras muy planas. Gracias a este contraste y en condiciones óptimas se pueden distinguir elementos con números atómicos adyacentes de hasta  $Z \approx 20$ .

Si la superficie de la muestra no es muy suave, el contraste debido al relieve superficial (contraste topográfico) es probable que sobrepase al contraste por número atómico. Esto es debido a que la eficiencia de electrones primarios y secundarios es dependiente tanto del ángulo de incidencia del haz electrónico como del ángulo de colección de los electrones emitidos.

Cuando un electrón en una capa interna de un átomo en la muestra es expulsado por un electrón de alta energía (proveniente del haz primario), el átomo puede regresar a su estado base o a algún estado de menor energía de dos maneras. En cada caso un electrón de una capa externa cae hacia la vacancia de la capa interna liberando energía, lo que trae como consecuencia la emisión de un fotón y en otro caso la expulsión de otro electrón de capa externa. La emisión del fotón lleva a un espectro de rayos X característicos, mientras que la emisión del electrón es conocida como efecto Auger. Los rayos X característicos pueden ser utilizados también para determinar la composición química de un material. Esto ocurre cuando el haz electrónico expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc. de los elementos que componen la muestra y se producen las líneas  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$  etc. En el proceso, los electrones de una capa atómica de mayor energía pasan a ocupar dichos niveles desocupados. Esta diferencia de energía de un electrón cayendo hacia un nivel más bajo provoca la emisión de un fotón de frecuencia  $\nu$  definida y que es característica del elemento en cuestión y que es expresada por la ley de Moseley:

$$\sqrt{\nu} \propto Z - C \dots\dots\dots(78)$$

en donde  $\nu$  es la frecuencia del fotón emitido,  $Z$  es el número atómico del elemento y  $C$  es una constante para cada tipo de línea característica.

### **2.4.1. Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)**

En el método de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) el rango completo de longitudes de onda es medido y desplegado simultáneamente como un espectro de intensidad en función de la longitud de onda o energía. En el análisis químico usando rayos-X existe una dificultad técnica en la detección de elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda larga, por ejemplo para el carbono  $K_{\alpha}$  (4.5nm), esto es debido a que estos rayos X son fácilmente absorbidos y difíciles de difractar por cristales ordinarios disponibles, además de encontrarse fuera del rango de detección de algunos detectores de estado sólido.

## **CAPITULO 3**

### **3. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En la actualidad existen muchas aplicaciones para las líneas de transmisión que funcionan para varias bandas de entre 1 y 220 GHz, como son detectores de acopladores, aisladores, atenuadores, líneas ranuradas y guía de ondas en las versiones cilíndricas y rectangulares. Esta última fue uno de los primeros tipos de dispositivos utilizados para transportar señales de microondas. Sus principales aplicaciones incluyen sistemas de alta potencia, aplicaciones de ondas milimétricas, sistemas satelitales y algunas aplicaciones de prueba de precisión. Una principal característica es que en guías de ondas rectangulares huecas solo pueden propagar los modos TE y TM, mientras que las ondas en el modo TEM no es posible propagar ya que solo se tiene un conductor.

El desarrollo de esta investigación está sustentado en la elaboración de una guía de onda resonante con geometría rectangular. La cavidad resonante se puede construir a partir de una sección completamente cerrada de una línea de transición. La energía eléctrica y magnética se almacena dentro de la cavidad y la energía se disipa de dos maneras, una por medio de las paredes metálicas y la segunda por el material dieléctrico que puede contener la cavidad.

### 3. 1. Diseño y construcción de la guía de onda resonante

El diseño de la guía de ondas comenzó con elegir la geometría de la cavidad resonante. De acuerdo con las referencias [3],[6],[32] la síntesis de materiales con microondas es debida principalmente a la componente electrica de la onda. Por consiguiente, se planteó trabajar con un modo transversal eléctrico, denominado  $TE_{102}$ . El cual presenta la siguiente distribución de campo eléctrico: visto desde el plano  $xy$  habrá media longitud de onda con un máximo de campo eléctrico en el centro de la cavidad, desde el plano  $xz$  se tendrá el campo eléctrico saliente y perpendicular a la página, además habrá dos regiones con mayor concentración de líneas de campo eléctrico. Finalmente, desde el plano  $yz$  habrá dos máximos de campo eléctrico. Las distribuciones anteriores se muestran en la figura 8.

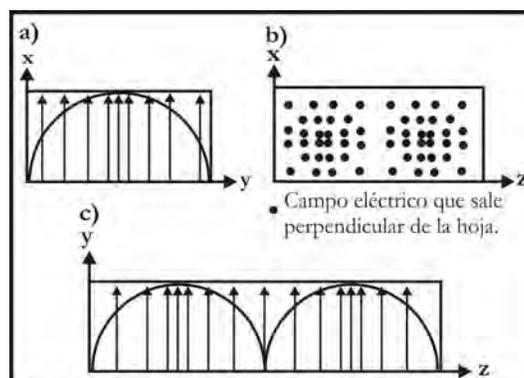


Figura 8. Distribución de la onda y del campo eléctrico en el interior de la cavidad para el modo  $TE_{102}$ . Donde las líneas con flecha representan el campo eléctrico en a) y c). Mientras que b) los puntos representan el campo eléctrico perpendicular a la página.

Con respecto a las características generales expuestas en la sección de modos de transmisión de guías de ondas, se establece que la componente del campo eléctrico es cero en la dirección  $z$  ( $E_z = 0$ ). Asimismo, se determinó la longitud de onda que ocupará el volumen interno de la cavidad.

Para ello se usó la ecuación (66), donde se obtuvo teóricamente que dicha longitud de onda sería de 17.3 cm.

Por otro lado, las medidas establecidas de la cavidad fueron consultadas en el marco de referencia de estandarización de guías de onda (WR) y verificadas en las publicaciones[3],[6],[7],[8]. Estas referencias basan sus dimensiones en la frecuencia de alimentación, como caso particular para una frecuencia de 2.45 GHz las dimensiones de la guía son de 8.6 cm x 4.3 cm. Sin embargo, estas dimensiones son estándar para un rango de frecuencia de 2.20 GHz a 3.30 GHz. Asimismo es importante resaltar que existe una diferencia entre la guía de ondas y la cavidad resonante. En la primera solo se considera las dimensiones en el plano “xy” para la elaboración de la misma, dejando libre el parámetro en la dirección z, lo que representaría una estructura abierta. Mientras que para la segunda es necesario calcular el tamaño en la dirección “z”, que está relacionada con el tamaño de la longitud de onda resonante que contendrá.

Por lo anterior, fue necesario encontrar el tamaño de la cavidad en la dirección “z”. Para ello consideramos la longitud de onda de corte en dos dimensiones (ecuación 67), dada por:

$$\lambda_{c_{10}} = 2a \rightarrow \lambda_{c_{10}} = 2(0.086 \text{ m}) = 0.172 \text{ m}.$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (68) se obtiene el tamaño de la cavidad al considerar el modo  $l=2$ :

$$d = \frac{l}{2} \left[ \left( \frac{f}{c} \right)^2 - \left( \frac{1}{\lambda_{c_{10}}} \right)^2 \right]^{-1/2} = \left[ \left( \frac{2.45 \times 10^9 \text{ Hz}}{3 \times 10^8 \text{ m/s}} \right)^2 - \left( \frac{1}{0.172 \text{ m}} \right)^2 \right]^{-1/2} = 17.4 \text{ cm}.$$

Por consiguiente, se tendrán las 3 dimensiones de la cavidad resonante y de esta manera al sustituir en la ecuación (64) se encuentra la frecuencia de resonancia dada por:

$$f_{102} = \frac{1}{2\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{l^2}{d^2}} = \frac{1}{2} \left( \frac{3 \times 10^8 \text{ m}}{s} \right) \sqrt{\frac{1}{(0.086 \text{ m})^2} + \frac{4}{(0.173 \text{ m})^2}} = 2.45 \text{ GHz}$$

Los valores anteriormente calculados son para las dimensiones antes dichas y varía el resultado con el cambio de la geometría y el material contenido dentro de la cavidad.

Otro punto a considerar es la forma de excitar la frecuencia de funcionamiento dentro de la cavidad. Para ello se utilizó un magnetron con terminación en antena, ésta es la responsable de radiar líneas de campo eléctrico y magnético. Generalmente se utilizan sondas muy delgadas por lo que el grosor de nuestra antena representa una incertidumbre que genera cambios en los valores obtenidos anteriormente. Asimismo, otro factor que afecta la desviación de estos valores es debido al material con la que está hecha la cavidad. La cavidad que se instrumentó en este trabajo se seleccionó de entre tres materiales metálicos que fueron cobre, latón y aluminio. Estos materiales se consideraron debido a que presentan una constante de atenuación electromagnética similar. La manera de descartar a dos de ellos fue principalmente el bajo costo del material, por ese motivo la cavidad fue hecha de aluminio. Éste material presenta una baja constante de atenuación, que si bien no absorbe tanta radiación incidente, si es una variable que suma a la desviación de los resultados.

El siguiente punto a considerar fue la posición de la antena, que de acuerdo con [3], la antena debe posicionarse cerca del lugar donde el campo eléctrico y magnético del patrón de propagación sea máximo. Además se toma en cuenta la reflexión de la onda y la propagación retardada de las ondas electromagnéticas. En este caso, la antena fue colocada a una distancia de  $\lambda_g/4$  con respecto a una de las paredes de área menor en donde comienza la guía. Lo anterior permite que las ondas reflejadas en la pared inicial se sumen constructivamente con las ondas radiadas por la antena en la dirección positiva de "z". En la figura 9 se muestra el diagrama de la cavidad resonante y respectivamente la posición donde debe colocarse la antena.

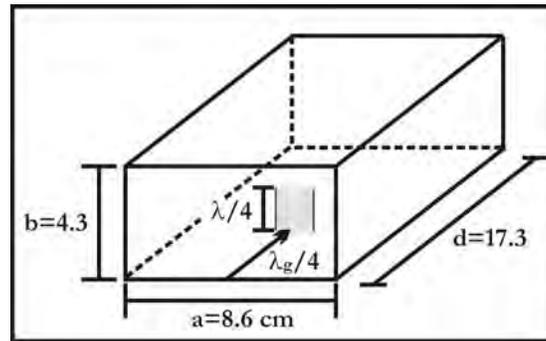


Figura 9. Esquema de la cavidad resonante, es caracterizado por el tamaño de la cavidad en las tres direcciones. Además se muestra la posición de la sonda de acuerdo a la longitud de onda dentro de la cavidad y a la longitud de onda que puede propagar la fuente.

Finalmente en la tabla 1 se resumen las características teóricas que obtuvimos para la cavidad resonante.

<i>Propiedad</i>	<i>Medida</i>
<i>Dimensión a</i>	<i>8.6 cm</i>
<i>Dimensión b</i>	<i>4.3 cm</i>
<i>Dimensión d</i>	<i>17.4 cm</i>
<i>Frecuencia de Resonancia</i>	<i>2.45 GHz</i>
<i>Frecuencia del modo principal</i>	<i>1.9 GHz</i>
<i>Onda en el interior de la cavidad</i>	<i>17.4 cm</i>

Tabla 1. La tabla contiene las características intrínsecas de la cavidad resonante para el modo transversal eléctrico  $TE_{102}$  y para una frecuencia de funcionamiento de 2.45 GHz.

Con esta información y considerando el modo de propagación se realizó el esquema de figura 10 que muestra la distribución del campo eléctrico dentro de la cavidad.

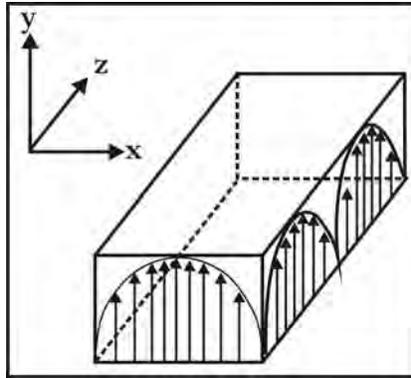


Figura 10. Esquema vectorial del campo eléctrico en el interior de la cavidad resonante para el modo  $TE_{102}$ .

Con respecto a la alimentación de la fuente de microondas, se considero el esquema eléctrico de los hornos de microondas convencionales y se determinó usar los principales componentes resistivos y capacitivos que hacen que el magnetron funcione.

A continuación se describen las componentes que son indispensables para generar las ondas que requerimos para radiar a 2.45 GHz, asimismo en la figura 10 se anexa un circuito electrónico de los componentes según la numeración correspondiente.

- 1.- Autotransformador con tensión regulable: Nos permite aplicar diferencias de voltaje regulable al sistema por lo que es el precursor del cambio de potencia en las microondas dentro de la guía de ondas.
- 2.- Transformador de alto voltaje: este componente alimenta al circuito transformando el voltaje de entrada de 120Vac a 2000 Vac.
- 3.- Capacitor de alto voltaje: Este capacitor se carga durante el ciclo positivo de la onda sinusoidal A.C. Esto con ayuda del diodo rectificador (4), durante esta carga no hay voltaje al magnetron.
- 4.- Diodo rectificador: Permite la carga del capacitor de alto voltaje y cuando el ciclo de la onda sinusoidal tiene lugar, el capacitor intenta descargarse por este diodo; sin embargo, este no conduce en dirección opuesta. En este instante, el transformador se encuentra en el punto máximo de voltaje en el ciclo negativo y que junto con el capacitor se convierten en dos fuentes de voltaje en serie por lo que los voltajes se suman y este nuevo voltaje es el que se aplican al cátodo del magnetron, dando como resultado una corriente continua pulsante.
- 5.- El magnetron: es una fuente que transforma energía electromagnética en forma de microondas. La estructura básica del magnetron es un ánodo, un cátodo, una antena y dos imanes.  
El ánodo es un cilindro hueco de hierro, este cilindro tiene zonas abiertas en forma de trapecios que funcionan como cavidades resonantes y determinan la frecuencia de salida del tubo. Las características que tienen es que cada cavidad trabaja como un circuito resonante en paralelo y permite la aceleración de los electrones dentro del magnetron.  
El filamento o cátodo se ubica en el centro del magnetron este se calienta y genera electrones en movimiento. Los imanes que se encuentran en los extremos proporcionan un campo magnético permanente y axial.
- 6.- Antena: se conecta con el ánodo del magnetron y es la responsable de transmitir la energía de las microondas dentro de la guía.

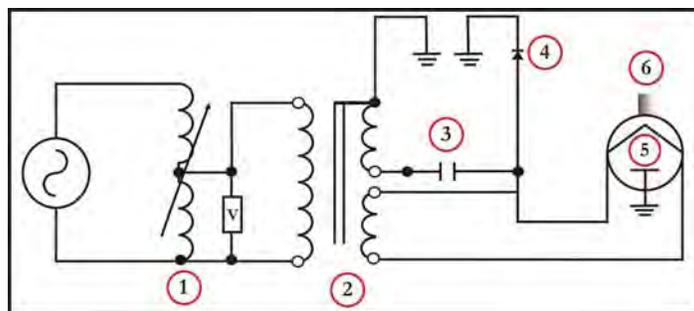


Figura 11. Esquema del circuito de alimentación para generar microondas.

En cuanto al dispositivo real para radiar microondas e incorporación de la cavidad resonante se puede apreciar en la figura 12. Las medidas finales de la cavidad resonante que se instrumentó fueron:  $8.6 \pm 0.1$  cm en la dirección “x” (ancho),  $4.3 \pm 0.1$  cm en la dirección “y” (alto) y  $17.3 \pm 0.2$  cm en la dirección “z”. La posición del centro de la antena se ubicó a 4.3 cm, con referencia a la pared de la cavidad. Además, se introdujo la antena  $2.1 \pm 0.025$  cm, de este modo el error porcentual presente es del 31 %.



Figura 12. Dispositivo experimental para radiar microondas controlando su potencia y por ende su energía.

### 3. 2. Irradiación de NTCPM.

Antes de colocar muestras de NTCPM dentro de la cavidad resonante es importante que los nanotubos pasen por un proceso que llamamos secado de NTCPM.

La adquisición de los NTCPM son por parte de la empresa NanoAmor. Las características de estos NTCPM, según el proveedor es: sintetizados por CVD, pureza mayor a 95 %, diámetro entre 10 nm-20 nm, longitud entre 10 nm-30  $\mu$ m y densidad aproximada de  $1.35 \text{ gcm}^3$ .

### 3.2.1. Secado de NTCPM.

Para este proceso se tomó una muestra de 10 gr de NTCPM de la empresa NanoAmor, esta cantidad de material fue introducida en un reactor de borosilicato. Además se conectó una bomba de vacío en la boquilla del reactor como se muestra en la figura 13. Este proceso se lleva a cabo para desorber la humedad que contienen los NTCPM en sus paredes y entre ellos. Al mismo tiempo se colocó el reactor en un horno tubular, la rampa de calentamiento fue de aproximadamente 5 °C por minuto hasta 150 °C. Durante el proceso de calentamiento se empleó vacío dinámico por lo que se asegura que la humedad dentro de los aglomerados de NTCPM se desorbe.

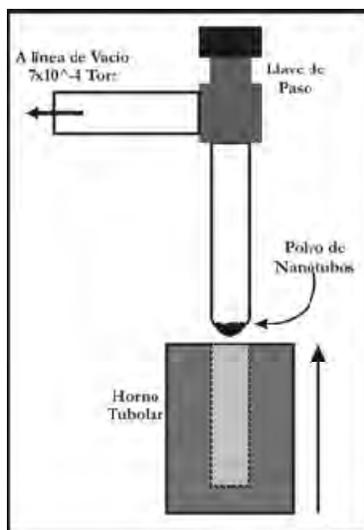


Figura 13. Esquema del proceso de secado de NTCPM.

### 3.2.2. Grupos de Muestras.

En esta sección abordaremos la preparación de las muestras antes de su irradiación. Dentro de ésta se clasifican dos grupos de muestras que serán nombradas: NTCPM en atmósfera en vacío y NTCPM en atmósfera oxidante.

El primer grupo está compuesto de 15 mg de NTCPM previamente secados, este gramaje se colocó en reactores de borosilicato de 5 cm de largo y un diámetro de 0.6 mm. Posteriormente el reactor es conectado a una bomba mecánica de vacío, esta lleva a la muestra a un vacío de  $4 \times 10^{-3}$  Torr. Finalmente el reactor es sellado con un soplete; esto último manteniendo el vacío dinámico en el reactor.

Para el segundo grupo de muestras, la preparación fue similar hasta antes del sellado de los reactores, en este punto se agregaron 20  $\mu$ l de una solución compuesta de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), finalmente fueron sellados con el mecanismo descrito anteriormente. Debido a la solución de  $H_2O_2$  cuando inciden las microondas, se genera una atmósfera rica en oxígeno e hidrógeno por lo cual hay una alta probabilidad de oxidar los NTCPM, como consecuencia se obtiene funcionalización con grupos hidroxilos y posiblemente carboxilo sobre las paredes de los NTCPM.

### 3.2.3. Condiciones de irradiación.

De acuerdo a los resultados que se presentan en las secciones posteriores, se determina una sección en específico donde se ha verificado que el campo eléctrico es considerable y uniforme. La distancia de la muestra al magnetrón es de  $(10.8 \pm 0.3)$  cm que representa  $5\lambda_g/8$ , donde  $\lambda_g$  es la longitud de onda existe dentro de la cavidad, el resultado anterior se muestra en el esquema de la figura 14. Además se controló el voltaje de alimentación al sistema de microondas lo que se puede traducir en cambios de potencia de las microondas que se generan dentro de la cavidad.

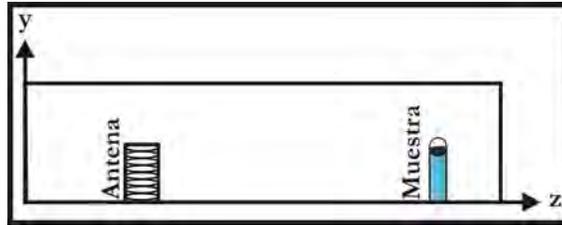


Figura 14. Representación del lugar dónde la muestra fue colocada en el interior de la cavidad.

# **CAPÍTULO 4**

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4. 1. Barrido espacial del interior de la guía con sustratos de cloruro de cobalto de cobalto.

La primera prueba fehaciente del funcionamiento de guía de ondas resonante se realizó utilizando una mezcla de pintura de vinil blanca con el compuesto de cloruro de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ). Una de las características que tiene el cloruro de cobalto es que en presencia de humedad o en solución líquida presenta un color rosado, mientras que en ausencia de humedad el color de este compuesto es azul.

Se elaboraron sustratos de vidrio con la pintura blanca de vinil, de tal manera que el pintado fuera uniforme. Lo anterior fue hecho con el propósito de considerar la respuesta de la pintura de vinil sobre el sustrato. Posteriormente los sustratos, pero con pintura de  $\text{CoCl}_2$ , fueron colocados dentro de la guía, con distancias entre ellos de  $(2.17 \pm 0.03)$  cm a lo largo de la guía, lo que representa la dirección de propagación de la onda. Finalmente fueron irradiados con diferentes potencias.

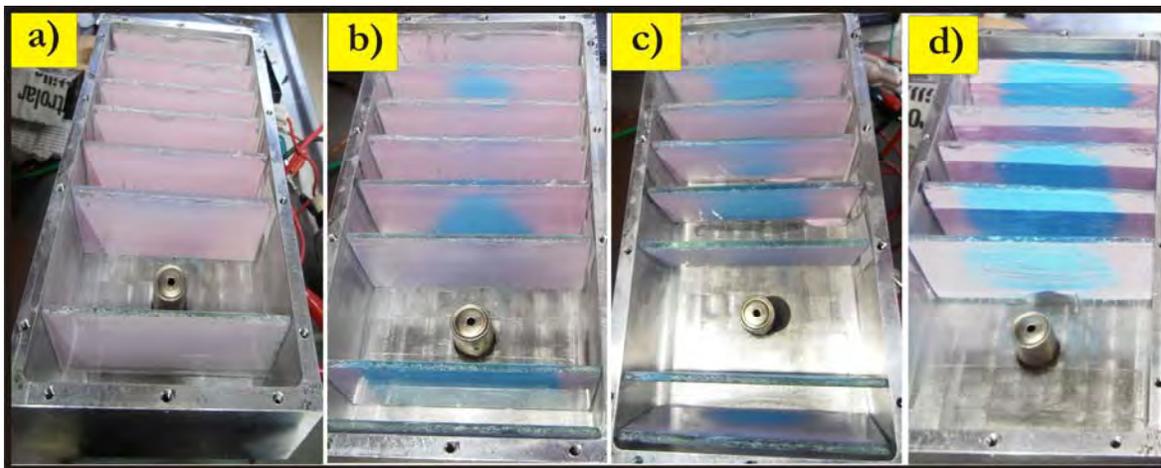


Figura 15. Sustratos con pintura de cloruro de cobalto siendo irradiadas a diferentes voltajes aplicados al sistema de microondas y tiempos de irradiación, a) sin ser irradiadas, b) a 55 V y 10 s, c) 60 V y 20 s y d) 90 V y 20 s.

La respuesta de los sustratos con pintura de cloruro de cobalto ante la radiación de microondas a diferentes tiempos fue el secado de algunas regiones en los sustratos. En la figura 13 a) se muestra la apariencia de los sustratos sin ser irradiados. La figura 15 b), 13 c) y 13 d) muestran algunas regiones en color azul, lo que indica que hubo interacción entre microondas y el  $\text{CoCl}_2$  llevándose a cabo calentamiento en el compuesto y en consecuencia el cambio de color. Por otro, se puede concluir que al suministrar mayor voltaje al sistema se obtiene un incremento en la potencia y con ello en la energía que lleva la radiación de microondas. Así mismo se observa dos regiones bien definidas con mayor calentamiento por lo que se puede asociar a una radiación uniforme en la parte central de la cavidad.

En resumen, el cambio en el color de los sustratos con pintura de  $\text{CoCl}_2$  está estrechamente relacionado con la distribución de la onda electromagnética. Más aún, acorde con la teoría podemos excluir al campo magnético de este resultado. Lo anterior, debido a la restricción del modo en el que fue elaborada la cavidad, de este modo se concluye de manera indirecta que la respuesta que se presenta es debida al campo eléctrico. En consecuencia podemos hablar directamente de la

distribución del campo eléctrico en el interior de la cavidad y rescatamos dos situaciones: la primera es la existencia del calentamiento uniforme en dos posiciones bien definidas dentro de las envolventes en color azul de la figura 15 y la existencia de un área y volumen de aproximadamente 3 x 2 x 1 cm de radiación uniforme en las posiciones con mayor distribución dentro de la cavidad.

Finalmente, gracias a esta prueba se encontró un mapeo o una forma definida de la onda estacionaria, además pudimos constatar que a 1 mm de las paredes no hay existencia de la onda. Esta primera prueba fue esencial para continuar con el desarrollo de esta investigación pues con esta respuesta aseguramos que la irradiación hecha con el sistema sonda-guía de ondas resonante funciona y es confiable el resultado.

## 4. 2. Caracterización de la guía de ondas por análisis de redes.

Al encontrar una distribución espacial de la onda que existe en el interior de la guía, lo siguiente fue considerar una manera fehaciente de medir y obtener un perfil del desplazamiento de la onda; para ello utilizamos el analizador de redes PNA Series Network Analyzer. En la figura 16 se presenta el dispositivo, las conexiones y configuración del equipo. De esta manera se obtuvo la información necesaria para la caracterización de la cavidad.

En otras palabras, el análisis se basó en los parámetros S11 y S21, que como se explicó en la sección de técnicas de caracterización, están relacionados con las propiedades de reflexión y transmisión de las ondas que se transmiten en la cavidad. Lo que conlleva a realizar un perfil de las ondas respecto a la frecuencia dejando fija la geometría y dimensiones de la cavidad.

La respuesta de reflexión o absorción de la onda por la cavidad se obtuvo con el parámetro S11. Para medir este parámetro se introdujo una sonda o antena emisora como se muestra en la figura 16, la posición de esta antena ante la pared metálica más cercana se encuentran a 4.3 cm

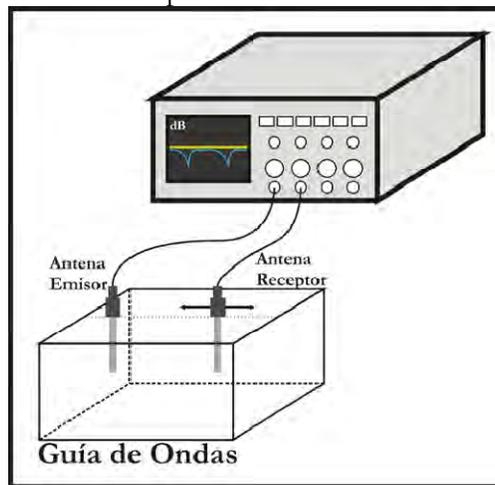


Figura 16. Esquema de guía de ondas resonante siendo censada con un barrido de frecuencia entre 1 GHz y 3 GHz con Analizador de redes.

Mientras que la respuesta de transmisión dada por el parámetro S21 se obtuvo introduciendo una antena emisora y una receptora. Esta última fue situada en posiciones fraccionales de  $\frac{1}{4}$  de la cavidad, como se muestra en la figura 17.

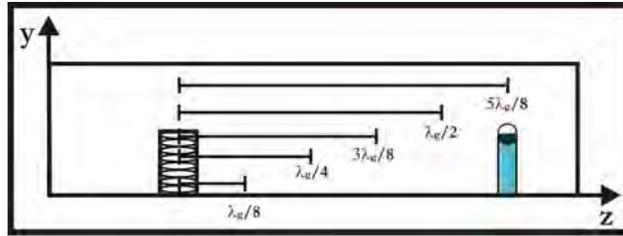


Figura 17. En el esquema se muestran las 5 posiciones usadas para medir la respuesta de transmisión dentro de la cavidad.

Los parámetros que se utilizaron en el analizador de redes para el censado fueron barrido de frecuencia de 1 GHz a 3 GHz y potencia 1 mW, este último parámetro se eligió de esta manera para conocer la respuesta de la cavidad al obtener el parámetro S11.

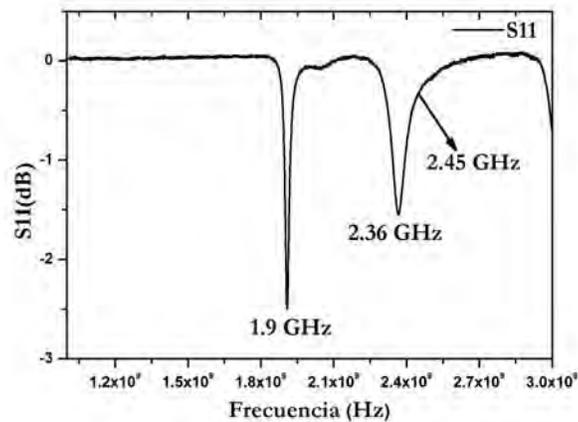


Figura 18. Gráfica del parámetro S11, se obtiene la potencia de retorno a la sonda que envían señales de entre 1 GHz y 3 GHz.

Los resultados de dichos barridos se pueden observar en la figura 18, que contiene la gráfica de la respuesta del parámetro S11 en dB con respecto de la frecuencia. De este parámetro podemos observar la existencia de dos frecuencias una situada en 1.99 GHz y otra en 2.36 GHz. La primera es debida a la frecuencia del modo  $TE_{101}$  que en este caso representa el modo fundamental para la cavidad resonante que se elaboró. En consecuencia, se convierte en la frecuencia de corte que marca la primera frecuencia para la cual la cavidad absorbe la señal transmitida o en otras palabras a partir de la cual la cavidad empezará a transmitir la potencia enviada.

Mientras que la frecuencia que se encuentra en 2.36 GHz corresponde a la frecuencia de resonancia de la cavidad. Esta medida considera un error porcentual de entre 2.02% y 3.6% respecto al que se calculó en la sección de diseño de la cavidad resonante. El primer valor es considerando una fuente puntual de radiación y el segundo error porcentual considerando el grosor de la antena de nuestro magnetrón.

Además de la información anterior, se puede estimar el porcentaje de la onda eléctrica que regresa al magnetrón, es importante considerar que debe haber la menor cantidad de reflexión de la onda al magnetrón para que el sistema no sufra un sobrecalentamiento o que la misma radiación incidente provoque que la antena se funda y con ello daños al magnetrón.

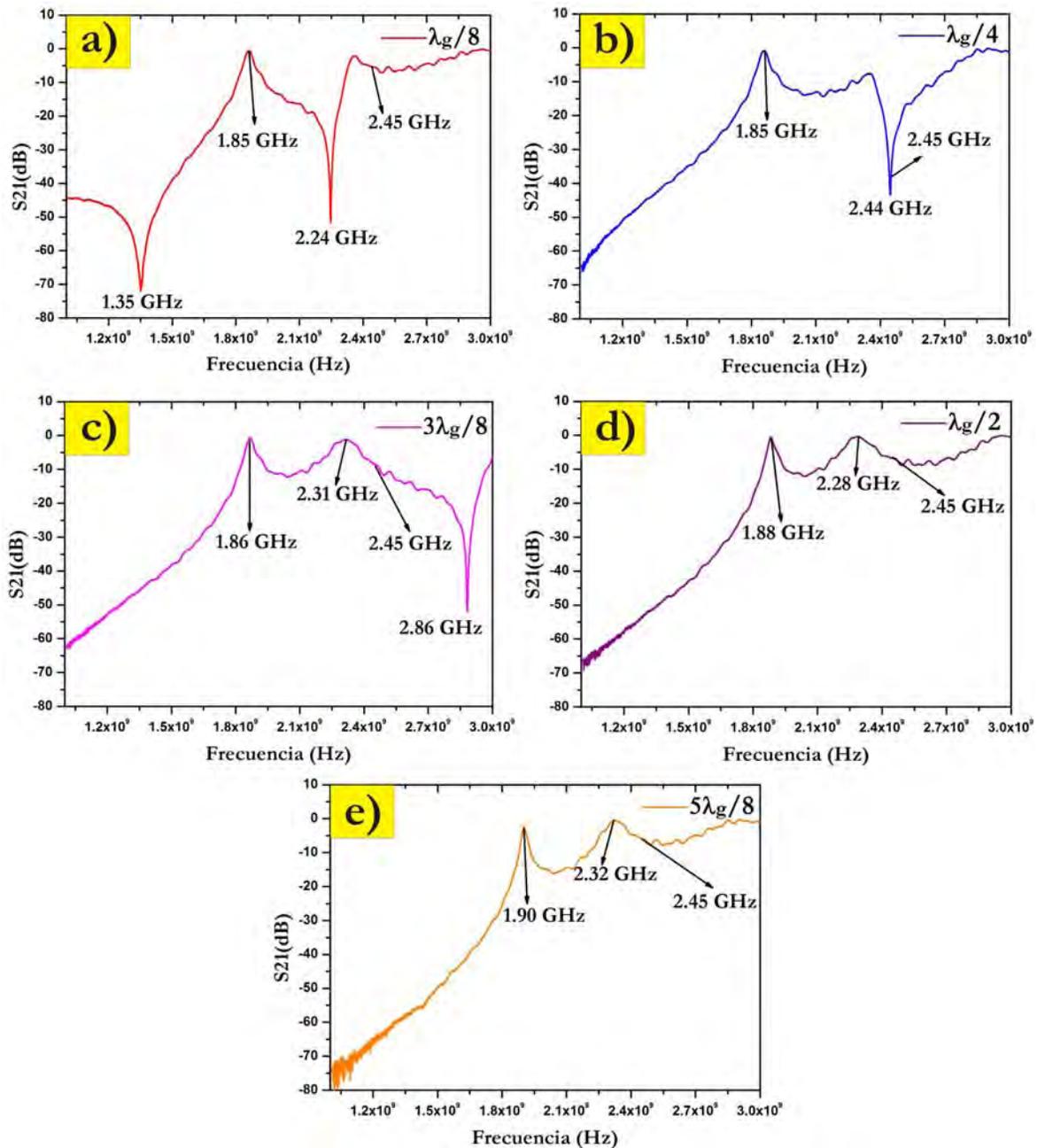


Figura 19. Graficas de las respuestas del parámetro S21 o de transmisión entre diferentes puntos dentro de la guía. a)  $\lambda_g/8$ , b)  $\lambda_g/4$ , c)  $3\lambda_g/8$ , d)  $\lambda_g/2$  y e)  $5\lambda_g/8$ .

En cuanto los resultados obtenidos del parámetro S21, que se muestran en las gráficas de la figura 19, se observa el espectro de transmisión para diferentes posiciones de la antena de recepción. Estas respuestas se han obtenido para mapear la onda que existe en el interior de la cavidad.

Ahora, si consideramos a la antena receptora como la simulación de algún material en el interior de la cavidad podemos conocer de manera cualitativa donde el material recibe con mayor intensidad eléctrica la onda que se le hace incidir.

En otras palabras, este comportamiento sirve para determinar espacialmente las posiciones donde la onda electromagnética entrega la mayor parte de su energía proveniente del campo eléctrico. Los resultados que se consiguieron pueden ser vistos en la tabla 2 con las posiciones específicas a partir de la antena; el resultado está dado en centímetros y en partes fraccionarias de longitud de onda  $\lambda_g$ .

<i>dB</i>	<i>cm (<math>\pm 0.1</math>)</i>	$\lambda$	<i>% de potencia transmitida</i>
-5.43	2.1	$\lambda_g/8$	28
-38.07	4.3	$\lambda_g/4$	$1 \times 10^{-2}$
-8.44	6.5	$3\lambda_g/8$	14
-6.70	8.7	$\lambda_g/2$	21
-5.79	10.8	$5\lambda_g/8$	26

Tabla 2. Valores del parámetro S21 para diferentes posiciones en el interior de la cavidad.

Los valores de la tabla nos revelan que la mejor posición para colocar cualquier muestra es a  $\lambda_g/8$  y  $5\lambda_g/8$  ya que tienen las medidas más cercanas a cero. Esto representa que detrás de la unidad de medida hay un logaritmo que depende de un número cercano a cero. Así, en unidades directas representaría un lugar donde se encuentra un valor de campo eléctrico mayor. Este cambio de unidades se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$dB = 10 \log_{10} \left( \frac{P_m}{P_{ref}} \right)$$

donde dB son los decibeles,  $P_m$  es la potencia transmitida y  $P_{ref}$  la potencia de referencia o la que se manda.

### 4. 3. Caracterización de la energía dentro de la guía mediante el uso de Intensidad luminosa.

En esta sección se continúa con la caracterización de la guía de ondas resonante. Hasta ahora tenemos un panorama mayor en referencia a la distribución espacial de la onda resonante dentro de la cavidad. Además se obtuvo un mapeo mediante la relación de intensidades de la potencia transmitida en diferentes puntos en el interior de la cavidad con el uso del analizador.

Partiendo de los resultados espaciales de la sección anterior, es decir para los cuales hay mayor transmisión de potencia, se planteó un arreglo experimental para determinar la energía por unidad de volumen. Esta energía se obtuvo de manera indirecta mediante la detección de fotones emitidos por un foco de neón. Una de las características del foco es que el gas en su interior es posible excitar por medio de microondas.

Para desarrollar esta caracterización se utilizó un espectrofotómetro *Ocean Optics Mod: USB2000+UV-NIR* al cual se le conectó una fibra óptica que colectó la luz generada por un foco de Ne cuyo funcionamiento es de 65 V<sub>ca</sub> y 30 mA. Este foco es catalogado como una lámpara de descarga y contiene dos electrodos en su interior. También el gas dentro del foco se encuentra a baja presión y sus dimensiones son 5.8 mm de diámetro por 15.5 mm de largo y su emisión es de luz color naranja.

La caracterización se realizó en dos partes. La primera parte consistió en diseñar un circuito eléctrico para estudiar el comportamiento del foco al aplicar una diferencia de potencial. Al mismo tiempo, se recabo el espectro de la luz emitida por el foco. De esta manera se relacionó la diferencia de potencial con su respectiva intensidad luminosa. El circuito que se realizó se muestra en la figura 20, éste estaba constituido por un autotransformador que sirvió para controlar el voltaje aplicado al foco y una resistencia de  $100\ \Omega$ . Con el fin de conocer el voltaje en el foco se midió el voltaje del autotransformador y el voltaje de la resistencia. Por otro lado, el foco se ubicó a una distancia de 10.8 cm que fue establecida por el procedimiento anterior como la posición de irradiación óptima.

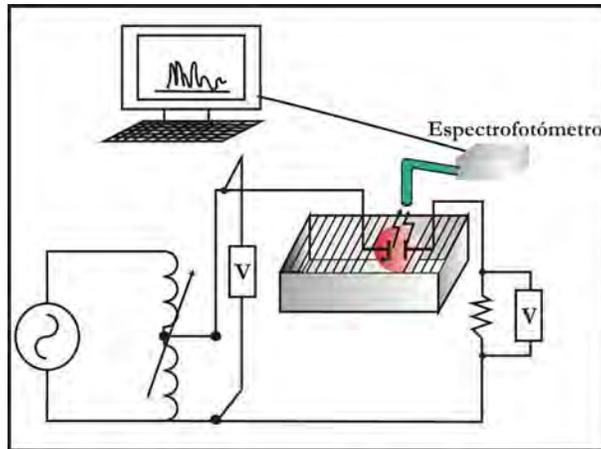


Figura 20. Diagrama del circuito electrónico diseñado para la caracterización de la guía de ondas. Se conectó en serie un foco de Ne y una resistencia de  $100\ \Omega$  y  $5W$  a la que se le midió el voltaje; todo el circuito fue alimentado por diferentes voltajes con un transformador.

El desplazamiento espacial que se realizó en esta caracterización fue en la dirección “y” o variando la posición del foco a lo alto de la cavidad. Con estos resultados se encontró el voltaje que pasa por la lámpara y son esenciales para encontrar el campo eléctrico.

El método para el análisis de estos resultados se discute en el capítulo de técnicas de caracterización en el apartado método por intensidad luminosa; sin embargo daré una descripción condensada de este.

Se considera al foco como un sistema de placas paralelas y para ello consideramos que el campo eléctrico es uniforme dentro de la cavidad. Así se obtiene el campo eléctrico utilizando la ecuación (70). Asimismo para cada diferencia de potencial obtenido se obtuvo el espectro de emisión del foco; De esta manera, tenemos una relación entre campo eléctrico e intensidad luminosa por unidad de volumen. Esto último considerando que el campo eléctrico que producimos se encuentra entre los electrodos y es definido por un volumen de diámetro 1.5 mm, correspondiente a la distancia entre ellos como se ve en la figura 21.

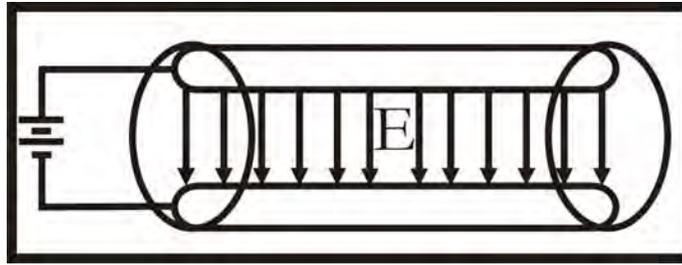


Figura 21. Aproximación del campo eléctrico por volumen.

El resultado de este análisis, considerando la ubicación de nuestro interés, se muestra en la figura 22, donde los datos mantienen una relación entre el campo eléctrico y su correspondiente intensidad luminosa por unidad de volumen. En cuanto a este resultado podemos observar que existe una dependencia lineal entre ambos fenómenos, por lo que los resultados que posteriormente se desarrollan se simplifican.

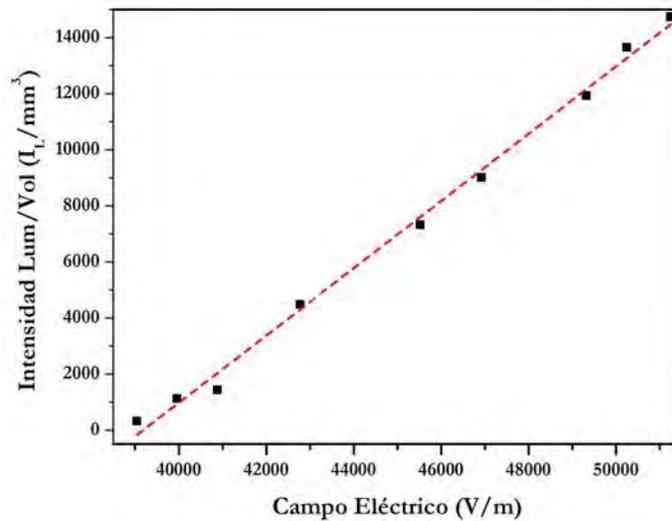


Figura 22. Relación entre campo eléctrico de la lámpara y la intensidad luminosa que se obtiene con el espectrofotómetro.

La curva que se reporta en la figura 22 se obtuvo con las características de una distancia de 10.8 cm medidas desde el centro de magnetrón. Asimismo la fibra óptica se colocó a 5 cm de distancia sobre la tapa superior de la cavidad y se recolectó el espectro de emisión a diferentes voltajes aplicados.

La relación lineal entre el campo eléctrico y la intensidad luminosa por unidad de volumen es la siguiente:

$$\frac{I_L}{V} = (0.74 \pm 0.01)E - (29278 \pm 843)...(79)$$

Este resultado fue obtenido para la posición específica antes mencionada, con referencia al centro de la sonda (4.3 cm a partir de la pared metálica más cercana), con un foco específico y controlando las mismas variables de exposición de luz.

Utilizando los valores calculados del campo eléctrico, la permitividad del vacío ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F/m$ ) y la ecuación (71), obtuvimos una aproximación a la energía almacenada debida el campo electromagnético, este resultado se puede consultar en la figura 23.

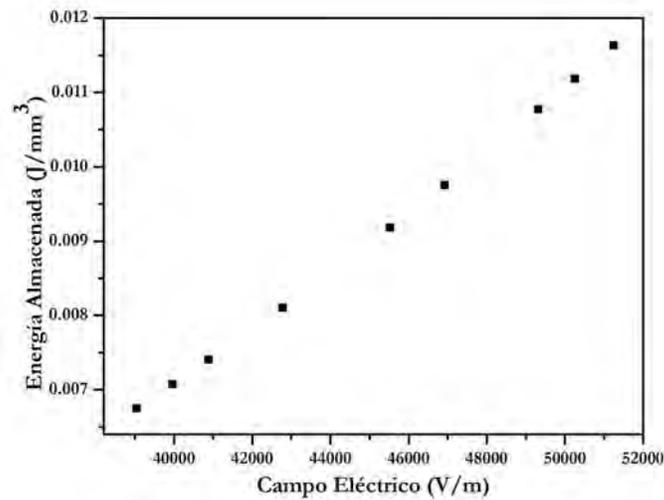


Figura23. Relación entre el campo eléctrico y la energía almacenada por unidad de volumen, estos resultados se obtuvieron de la ecuación (71).

De acuerdo a la gráfica de la figura 23, el resultado para la región del campo eléctrico que se estudia mantiene una relación lineal con la energía almacenada del mismo. El rango de estudio queda restringido por el foco que utilizamos, sin embargo las gráficas que se han presentado son extrapolables hasta antes de la fundición de los electrodos.

La segunda parte de este experimento consistió en trabajar con el sistema de microondas y la cavidad resonante. El esquema de dicho experimento se muestra en la figura 24, en él se observa el foco en el interior de la cavidad sin estar conectado a ningún circuito, es decir que el fenómeno que ocurre es directamente relacionado a la interacción entre las microondas y el gas del foco. Los datos que se obtuvieron fueron el voltaje de alimentación al sistema de microondas frente a la intensidad luminosa recolectada con el espectrofotómetro.

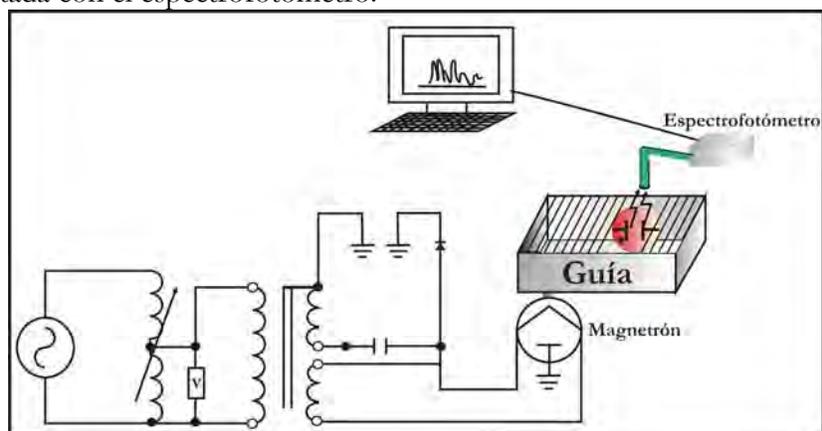


Figura 24. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la caracterización de la guía de ondas usando el circuito de microondas.

Una descripción del funcionamiento del dispositivo experimental de la figura 24 para generar microondas es la siguiente: El circuito de microondas funciona solo cuando se encuentra en el ciclo

negativo de la onda sinusoidal A.C y se recarga cuando se encuentra en el ciclo positivo. El magnetrón funciona cuando el capacitor se descarga y se apaga cuando el capacitor se carga. Para que suceda la carga y descarga del capacitor es fundamental la existencia del diodo que marca la dirección de la corriente, pues en un sentido hace que se cargue el capacitor y en otro no permite el paso de corriente por lo que esta se dirige al magnetrón. Con base en lo anterior sabemos que el magnetrón es activado según la frecuencia de voltaje de la línea, es decir 60 veces por segundo.

Para hacer la conexión entre el experimento anterior y el presente experimento se utilizó la variable de Intensidad luminosa. En este sentido y para mantener concordancia con el análisis de la parte anterior, se dividió dicha magnitud entre el volumen total del foco. La concordancia se mantuvo debido a que el campo eléctrico que interactúa con el gas es sobre todo el volumen. Además, se encontró una mayor intensidad con el uso de las microondas lo que se adjudica a una mayor energía de la radiación lo que provoca una emisión más energética

En cuanto al análisis, al obtener la intensidad luminosa por unidad de volumen se utilizó la ecuación (79), se consiguió una aproximación al campo eléctrico para diferentes voltajes aplicados al sistema de microondas, asimismo usando la ecuación (71) se determinó una aproximación a la energía, estos resultados se muestran en la siguiente tabla 3.

<b>Intensidad Lum/ Vol (cuentas/mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Campo eléctrico (V/m)</b>	<b>Energía (C<sup>2</sup>V/Nm<sup>3</sup>)</b>
6873	48394.7	0.0103
7429	49138.6	0.0106
7891	49758.1	0.0109
8031	49945.2	0.0110
8137	50086.6	0.0111
7903	49774.5	0.0109
6837	48346.7	0.0103
6485	47875.7	0.0101

Tabla 3. Conexión entre la intensidad luminosa de la lámpara usando el dispositivo de microondas y el campo eléctrico debido a esta intensidad calculada de manera indirecta con la ecuación 70.

Enfocándonos en el resultado para la energía de la tabla 3, podemos observar que estos valores son más grandes que el resultado del apartado anterior. Además cambian conforme se suministra mayor diferencia de potencial al sistema, lo que esto confirma un incremento de la potencia controlada dentro de la cavidad.

Asimismo, la figura 25 muestra la gráfica correspondiente al voltaje aplicado al sistema generador de microondas frente a la energía almacenada de los datos de la tabla 3. En ella se puede observar que hay una disminución de la energía para valores mayores a 102 V aplicados. Por ese motivo se asocia esta respuesta a las limitantes de la cavidad. Es decir, para las múltiples suposiciones que se generaron en la construcción del dispositivo, éste tendrá una respuesta no contemplada para voltajes cercanos al 100% del funcionamiento sistema de microondas.

Además éste resultado se puede justificar debido al comportamiento del sistema real, aunado a los factores de atenuación de los componentes por fatiga electrónica y a la atenuación del campo eléctrico por las paredes que no son completamente conductoras al presentar una resistencia a la corriente eléctrica generada por la onda.

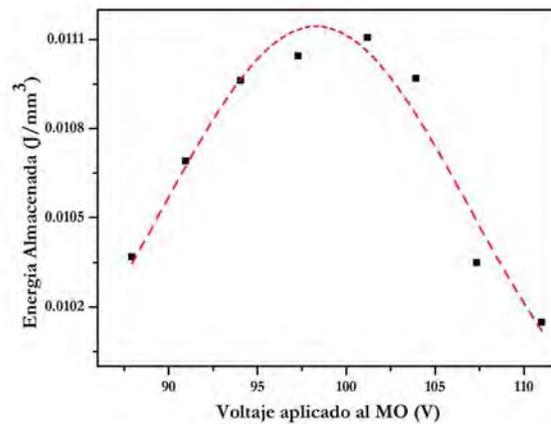


Figura 25. Muestra el voltaje aplicado al sistema generador de microondas y su respectiva energía de almacenamiento.

## 4. 4. Tratamiento de NTCPM mediante radiación controlada.

### 4.4.1. Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman se obtuvieron en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (ICAT). Para obtener los espectros Raman se utilizó un espectrofotómetro *Almega XR Dispersive Raman* equipado con un microscopio BX52 y un láser Nd:YVO4, 532 nm como fuente de excitación. Para enfocar el haz sobre la muestra se usó un objetivo Olympus  $\times 10$  con una área efectiva de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

El desarrollo de caracterización vía espectroscopia Raman fue utilizado para los diferentes tipos de muestras; a continuación se separan estos dos tipos para una mejor comprensión.

#### Muestras 1

Se realizó primero un muestreo que comprende 6 muestras previamente irradiadas y una muestra control o referencia de NTCPM. Las características de aplicación de voltaje fueron de acuerdo al voltaje aplicado con un autotransformador al sistema de microondas y todas las muestras fueron irradiadas por un tiempo de 30 s. En la tabla 4 se refleja el porcentaje del autotransformador que se aplica al sistema de magnetrón y el voltaje relacionado a este porcentaje

Muestra	% Aplicado $\pm 1\%$	Voltaje medido [V] $\pm 0.8\%$
1	40	59.8
2	55	82.4
3	60	89.1
4	70	104.9
5	80	120.8
6	90	135.3

Tabla 4. Relación entre el nombre de las muestras y voltaje aplicado al sistema de microondas.

El espectro Raman para los NTCPM de control se muestra en la figura 26. Los resultados muestran la existencia de las bandas características de nanotubos de carbono pared múltiple. La banda D aparece en  $1340\text{ cm}^{-1}$ , que como se ha mencionado en el marco teórico, la banda está relacionada con la presencia de desorden o defectos del nanotubo expresando una hibridación  $sp^3$ .

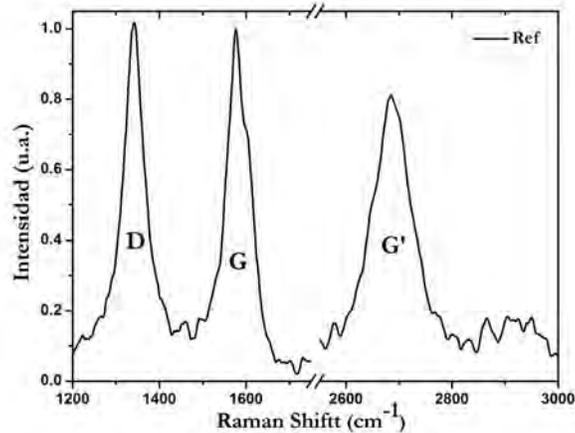


Figura 26. Espectro Raman de los NTCPM referencia o prístinos.

También notamos la presencia de la banda G en  $1577\text{ cm}^{-1}$  relacionado a la hibridación  $sp^2$  y la banda G' en  $2688\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de segundo orden de la banda D y de la misma manera se atribuye a defectos e impurezas del nanotubo.

Por otro lado el cociente entre las intensidades de la banda D sobre la banda G es de  $1.11 \pm 0.03$ , lo que significa según Berrio et.al [19] que existe alto grado de ordenamiento de las paredes de los NTCPM.

En cuanto a los espectros Raman de las muestras que contemplan las características expuestas en la tabla 4, se han graficado junto con la muestra prístina para apreciar los cambios sucedidos después de la irradiación, estos resultados se observan en la figura 27.

El análisis Raman de las muestras irradiadas del grupo 1 Figura 27, muestra que se conservan las bandas características de los nanotubos de carbono. Indicando que la estructura de las muestras se conserva, sin embargo se puede apreciar que dichos espectros presentan ligeros cambios en su intensidad comparados con los nanotubos prístinos. Es importante resaltar que los espectros han sido normalizados a su respectiva banda G. De esta manera la información que se recaba de cada espectro es la razón entre las intensidades de la banda D respecto a la G. Este resultado se muestra en la figura 28.

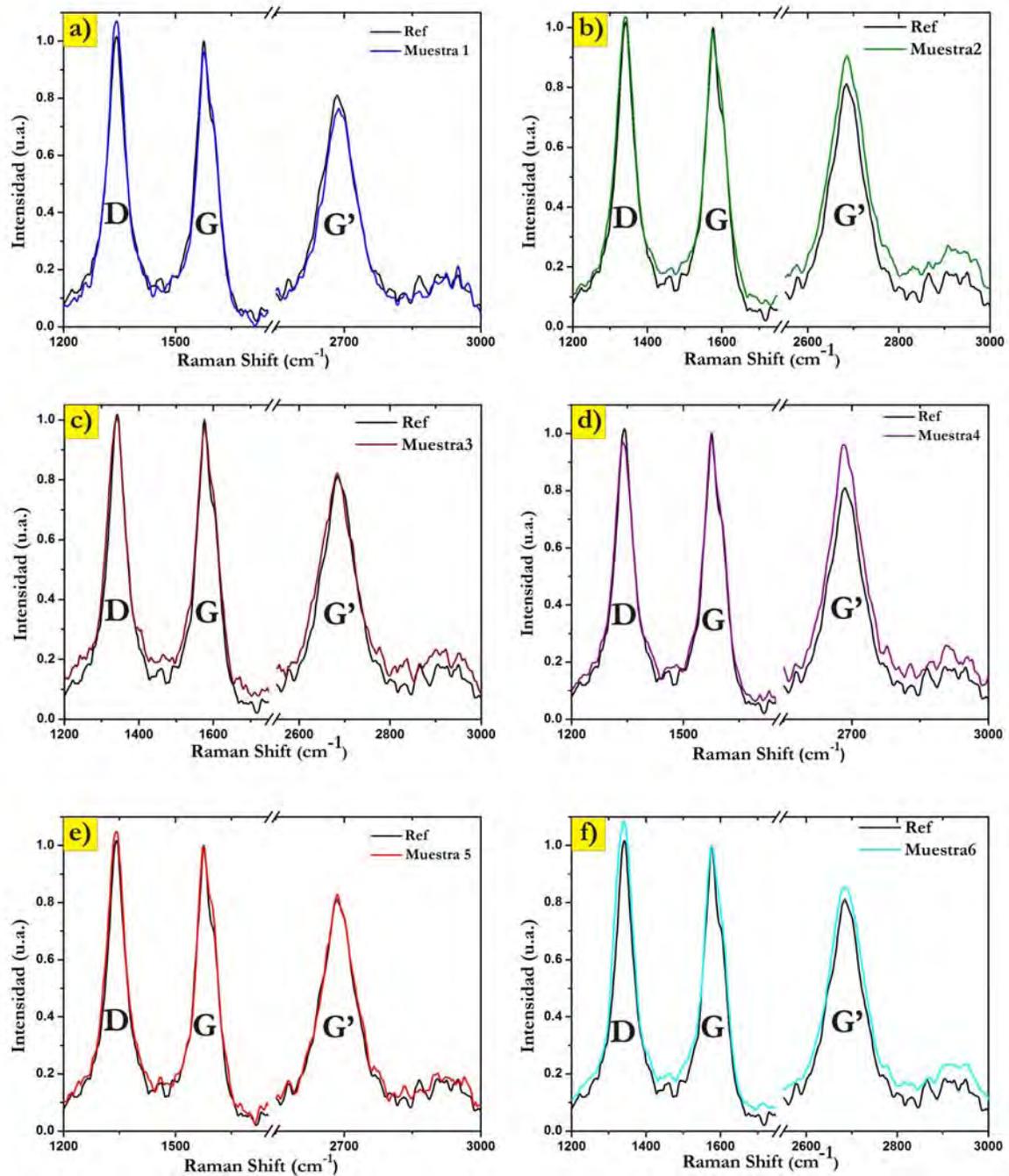


Figura 27. Comparación de espectros Raman entre NTCPM de referencia y NTCPM con diferentes potencia de radiación. a) aplicando un voltaje de 59.8 V, b) aplicando un voltaje de 82.4 V, c) aplicando un voltaje de 89.1 V, d) aplicando un voltaje de 104.9 V, e) aplicando un voltaje de 120.8 V y f) aplicando un voltaje de 135.3 V.

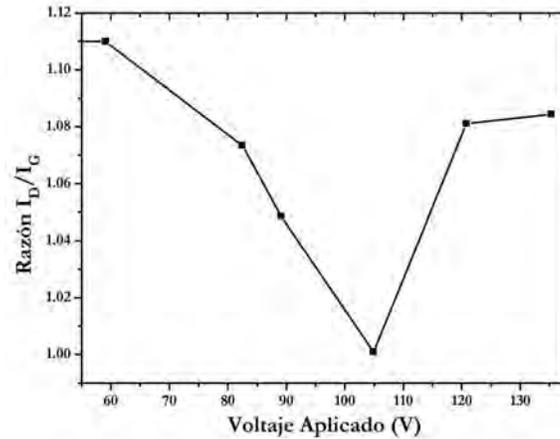


Figura 28. Gráfica de la razón  $I_D/I_G$  frente al voltaje aplicado al sistema.

La Figura 28 muestra la gráfica de los cambios de la razón de intensidades entre las banda D y G. Asimismo se observa un mínimo de esta razón en la muestra 4, dicha muestra fue irradiada con una diferencia de potencial de 104.9 V por 30 s, además de la sección anterior la energía correspondiente a ese voltaje es aproximadamente  $0.01 \text{ J/m}^3$ .

Sin embargo, en la búsqueda de corroborar estos resultados y obtener una reproducibilidad en la modificación de NTCPM mediante el mecanismo propuesto, se realizó una ampliación al rango de diferencia de potencial suministrado. Para lo anterior se hizo un segundo muestreo concerniente a 20 muestras, las características indirectas de irradiación se presentan en la tabla 5.

<i>Muestra</i>	<i>% Aplicado</i>	<i>Voltaje aplicado [V] ± 0.8%</i>
1	45	67.3
2	50	74.9
3	52	77.9
4	54	80.9
5	56	83.9
6	58	87.0
7	60	90.0
8	62	93.0
9	64	96.0
10	66	99.0
11	68	102.1
12	70	105.1
13	72	108.1
14	74	111.1
15	76	114.1
16	78	117.2
17	80	120.2
18	82	123.2
19	84	126.2
20	86	129.3

Tabla 5. Relación entre el nombre de las muestras y voltaje aplicado al sistema de microondas.

El análisis para estos resultados fue el mismo que se ha expuesto con anterioridad. De esa forma, para cada espectro se normalizo a la banda G y con base en los resultados se obtuvo la razón entre las intensidades de la banda D respecto a la banda G. En la figura 29 se exponen algunos espectros que corresponden a mayores cambios en la razón de sus intensidades.

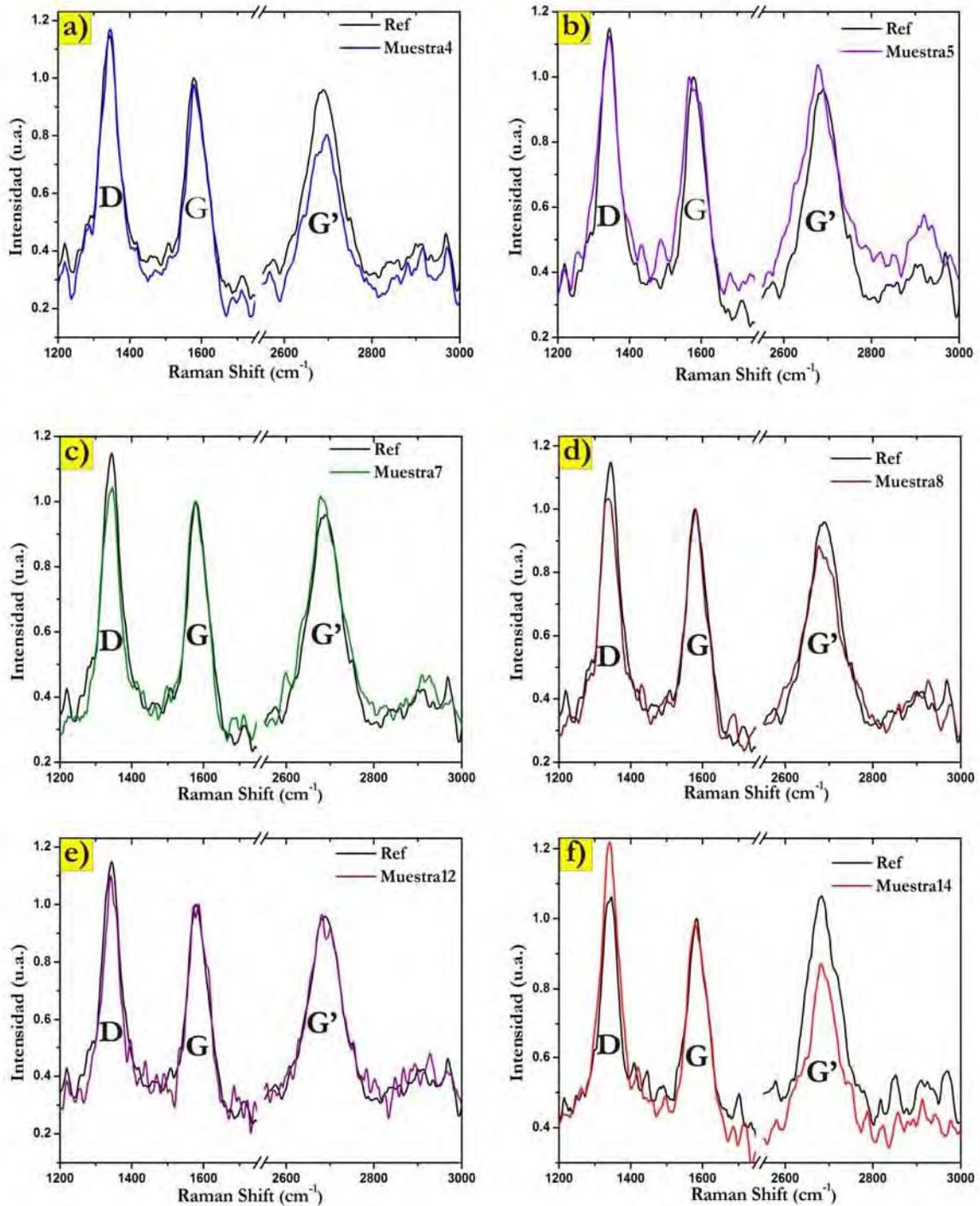


Figura 29. Comparación de espectros Raman entre una referencia y NTCPM con diferentes potencia de radiación. a) aplicando un voltaje de 80.9 V, b) aplicando un voltaje de 83.9 V, c) aplicando un voltaje de 90 V, d) aplicando un voltaje de 93 V, e) aplicando un voltaje de 105.1 V y f) aplicando un voltaje de 111.1 V.

De igual manera que en el muestreo anterior, se encuentra que las bandas se preservan, por lo tanto no hay destrucción del material. Es indispensable notar la relación entre las intensidades de las bandas D y G ya que presentan cambios en NTCPM irradiados en comparación con los prístinos. Además, los espectros de la figura 29 se encuentran normalizados a la banda G, lo que implicaría de manera directa que el comportamiento de la razón entre D/G se puede observar de la banda D. La imagen 29 c) presenta la mayor diferencia entre el cociente de intensidades ubicándose este resultado en un voltaje de 90 V. El análisis del cociente de las intensidades  $I_D/I_G$  de las muestras irradiadas se muestra en la figura 30.

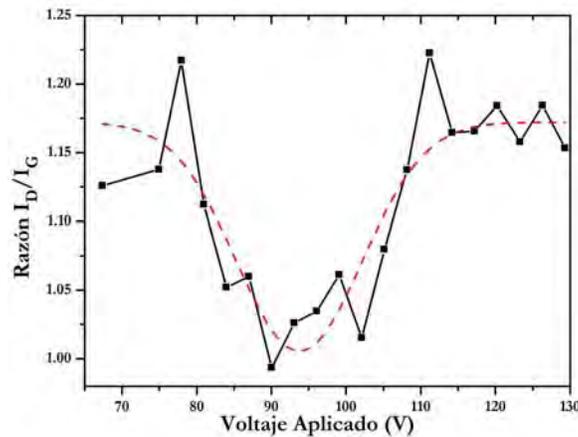


Figura 30. Grafica de la razón  $I_D/I_G$  frente al voltaje aplicado al sistema para el segundo muestreo.

Este resultado es un indicador fehaciente de la existencia de una banda energética entre los voltajes de 78 V a 111.2 V.

Finalmente, se resumen los siguientes resultados: Del cociente de las intensidades y el voltaje aplicado (figura 30), se observa un comportamiento decreciente en la primera parte, este comportamiento asegura que los nanotubos presentan una grafitización de sus paredes después del tratamiento de microondas. Lo anterior debido a la disminución de enlaces  $sp^3$ , lo que indica una disminución de los defectos en las paredes de los nanotubos, este resultado es congruente con lo reportado por E. Alvarez-Zauco [1]. Aunado a esto, los resultados indican de forma explícita la existencia de una banda de energía de radiación para la cual esta disminución de defectos es máxima. Asimismo, acorde con la aproximación que se realizó por medio de intensidad luminosa esta banda se encuentra entre  $0.0103 \text{ J/m}^3$  y  $0.0111 \text{ J/m}^3$ .

## Muestras 2

Este grupo de muestras contienen una atmósfera oxidante, para provocarla se introduce  $20 \mu\text{l}$  de una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Después del proceso de irradiación, las muestras pasan por un proceso de secado mediante calentamiento convencional a  $120 \text{ C}$  durante 1 hr, al mismo tiempo, las muestras se encuentran en vacío dinámico.

En cuanto al análisis de las muestras se realizan sus respectivos espectros Raman y se interpretan las diferencias en intensidades. El estudio completo de la comparación de intensidades fue por medio de la razón entre las intensidades de la banda D con respecto a G.

En la tabla 6 se recopila la información de este muestreo como el porcentaje del autotransformador que se aplica al sistema de magnetrón y el voltaje relacionado a este porcentaje.

<i>Muestra</i>	<i>% Aplicado ± 1%</i>	<i>Voltaje medido [V] ±0.8%</i>
1	55	74.9
2	60	90.0
3	65	89.1
4	70	105.1
5	75	120.8
6	90	132

Tabla 6 Características de radiación para el segundo grupo de muestras

En La figura 30 se muestran los espectros Raman correspondientes a los datos de la tabla 6.

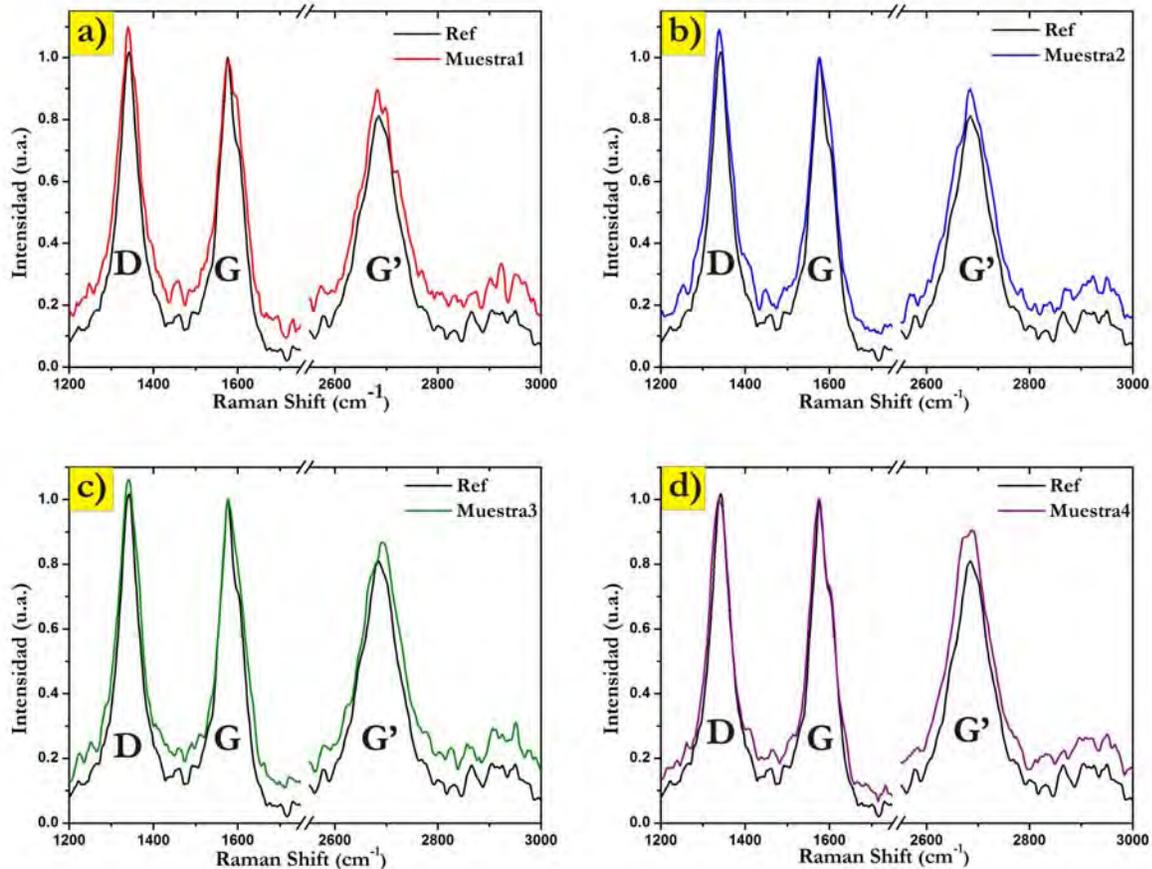


Figura 31. Comparación de espectros Raman entre NTCPM de referencia y NTCPM con diferentes potencia de radiación. a) Aplicando un voltaje de 74.9 V, b) aplicando un voltaje de 90 V, c) aplicando un voltaje de 89.1 V y d) aplicando un voltaje de 105.1 V.

Los resultados muestran que el segundo grupo de muestras también mantuvo la estructura de los nanotubos después de ser expuestos a la radiación de microondas. Respecto a las intensidades que se muestran en los espectros de la figura 31 podemos ver una diferencia en comparación con el de NTCPM prístinos, sin embargo esta diferencia es menor comparado con los resultados del apartado anterior.

En cuanto la relación entre el cociente de la banda D y G, se observó un comportamiento diferente en comparación con las muestras anteriores. Es claro que al exponer a los NTCPM a una atmosfera oxidante, existe una mayor probabilidad de generar enlaces entre los nanotubos y los átomos de oxígeno o de hidrogeno. El tipo de enlaces que se generaría dependería de la reactividad de los NTCPM y de los átomos de O o H. Con respecto a la reactividad de los NTCPM, es posible activarla mediante la radiación de microondas que estimula a toda la estructura generando la posibilidad de dichos enlaces.

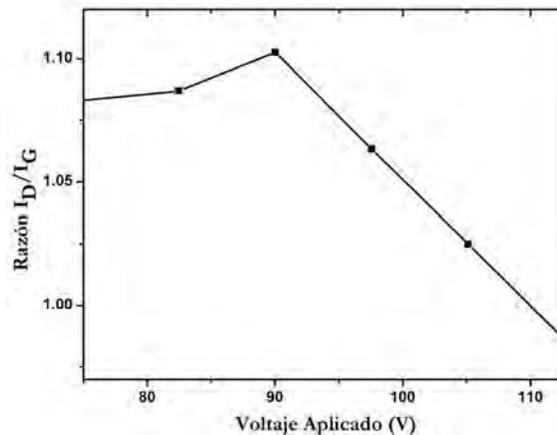


Figura 32. Grafica de la razón  $I_D/I_G$  frente al voltaje aplicado al sistema para el segundo grupo de muestras.

La grafica de la figura 32 se obtuvo para este muestreo en relación al cociente entre las bandas D y G. La tendencia mostró un incremento en el valor del cociente para un voltaje suministrado de 90 V. De acuerdo a la sección anterior la energía para este voltaje sería aproximadamente de  $0.0106 \text{ J/m}^3$ .

Para corroborar el resultado anterior, se realizó un muestreo más amplio lo que generó más datos y con ello una mejor tendencia en el resultado del voltaje frente a la razón de intensidades. Asimismo se obtiene la energía para dichos voltajes, estableciendo una relación entre esta variable y la razón D sobre G. En la figura 33 se observan 4 espectros Raman para estas muestras. Comparando estos resultados con los de la imagen 31, podemos ver que hubo diferencias significativas.

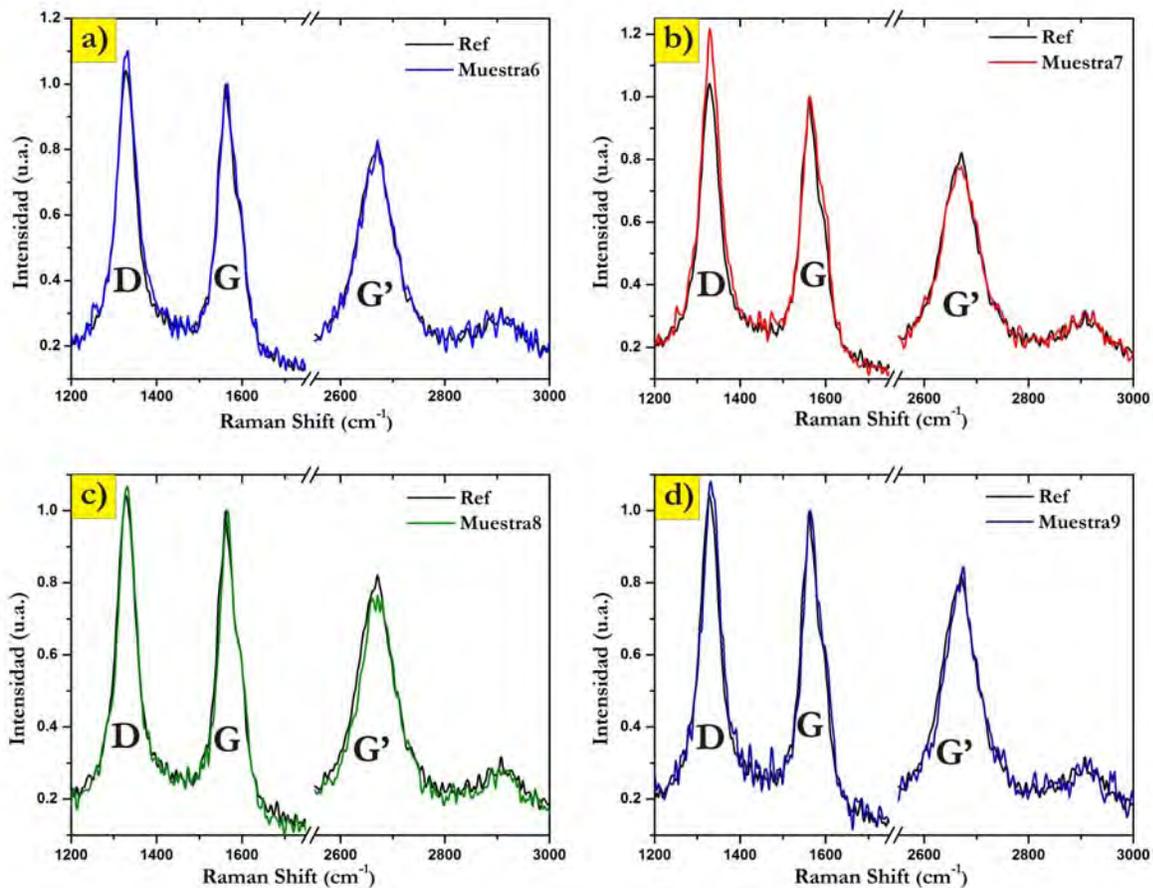


Figura 33. Comparación de espectros Raman entre NTCPM de referencia y NTCPM con diferentes potencia de radiación. a) aplicando un voltaje de 87 V, b) aplicando un voltaje de 90 V, c) aplicando un voltaje de 93 V y D) aplicando un voltaje de 99 V.

Mientras que la tendencia del cociente entre la Banda D y G, se muestra en la figura 34.

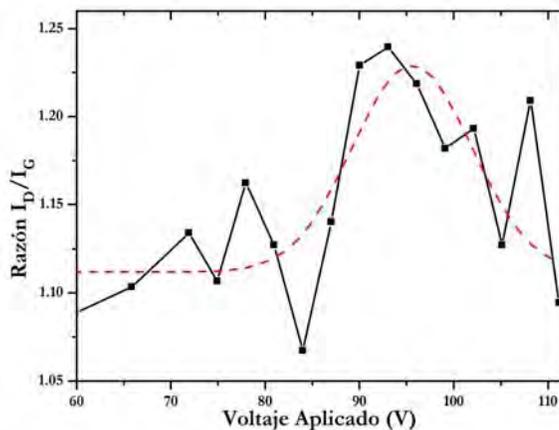


Figura 34. Grafica de la razón  $I_D/I_G$  frente al voltaje aplicado al sistema para el segundo grupo de muestras del segundo muestreo.

Finalmente el análisis de los resultados muestra un incremento de la razón de intensidades entre las bandas D y G. Indicando un aumento de enlaces  $sp^3$  para la región comprendida entre 84 V y 111 V. Este resultado es el primer indicio de la funcionalización de los nanotubos de carbono

mediante la generación de grupos funcionales hidroxilo y posiblemente carboxilo. Aunado a lo anterior, también se tiene una energía en donde esta funcionalización es máxima dada entre  $0.0106 \text{ J/m}^3$  y  $0.0111 \text{ J/m}^3$ .

En comparación con el experimento anterior, podemos observar que la tendencia de la banda en relación con la razón entre intensidades se recorre hacia la derecha y se hace más estrecha. Luego, es necesario aplicar más energía para poder percibir los cambios y que correspondería a la energía necesaria para evaporar la solución oxidante.

#### **4.4.2. Solubilidad de NTCPM.**

De acuerdo a diferentes autores [20], una de las propiedades intrínsecas que tiene los NTCPM es que no son solubles en la mayoría de los solventes comunes, como el agua, debido a su hidrofobicidad. Esta condición representa un gran problema para la comprensión y estudio de la química de estas estructuras a nivel molecular. Además, limita las aplicaciones en múltiples áreas como la creación de dispositivos o en esta última vertiente que se está generando y que va en aumento en el área médica. Sin embargo, de acuerdo a los estudios que se han generado con el uso del proceso de funcionalización de los nanotubos de carbono (NTCs), se ha establecido que la formación o incorporación de grupos funcionales en las paredes de los NTCs aumenta la solubilidad de los mismos. De esta manera se propicia que estas estructuras puedan interactuar con otras moléculas por ejemplo grupos funcionales como aminas o partículas metálicas.

De acuerdo Kubota K. [22] se obtiene una mejor dispersión de los NTC al irradiarlos con microondas, quien utilizó una mezcla de NTCs de pared simple con alquilaminas y obtuvo una mejor dispersión ante procedimiento convencionales.

Otro punto a tratar de acuerdo con Kurt Ernst Geckeler y Thathan Premkumar [33], es establecer si nuestro método de radiación hace solubles a los NTCPM o solo los dispersa. Estos dos conceptos son diferentes, para el primero se obtiene la capacidad de disolver moléculas o iones en un disolvente específico; generalmente la solubilidad conduce a soluciones. Por otro lado, la dispersión se estructura de dos o más fases una líquida y una sólida. En este caso, conduce a suspensiones coloidales, en consecuencia, al pasar el tiempo el soluto se decanta.

Para la prueba de solubilidad de NTCPM usamos el material que previamente se irradiado. Se seleccionaron algunas muestras de acuerdo a los resultados expuestos por espectroscopia Raman. Para ello utilizamos 1.5 mg de NTCPM de cada muestra y la introducimos en viales de vidrio y después fueron llenados con propanol. Luego, fueron colocadas dentro de un baño de ultrasonido marca Branston, por 15 min.

Esta misma prueba se realizó con agua tridestilada y los resultados que se presentan a continuación, son fotografías de los viales que contienen NTCPM a diferentes tiempos.

#### **Muestras 1**

Las características de las muestras con una atmósfera en vacío e irradiadas a diferentes voltajes se observan en la tabla 8.

<i>Muestra</i>	<i>Voltaje aplicado [V]</i> $\pm 0.8\%$
<i>Pristino</i>	0
<i>M3</i>	77.9
<i>M4</i>	80.9
<i>M5</i>	83.9
<i>M7</i>	90.0
<i>M10</i>	99.0
<i>M11</i>	102.1
<i>M12</i>	105.1
<i>M13</i>	108.1
<i>M14</i>	114.1

Tabla 7 Características de Irradiación de microondas de NTCPM a 30 s.

La figura 35 muestran a los nanotubos de carbono si ser irradiados en propanol y agua tridestilada después de 24 hrs. El proceso para dispersarlos fue mediante baño de ultrasonido por 15 min.



Figura 35. Muestras de referencia para nanotubos prístinos con propanol y Agua tridestilada después de 24 hrs.

Mientras que en la figura 36 se observan las fotografías para diferentes tiempos de reposo de las muestras citadas en la tabla 7 en una solución de propanol. Asimismo la figura 36 a) muestra el tiempo de referencia y que es referido al momento después del baño de ultrasonido que duro 15 min para todas las muestras. De esta fotografía se puede observar que todos los viales tiene una buena solubilidad de los NTCPM en el solvente.

Este estado se conservó en todas las muestras hasta después de las 30 hrs. En la muestra m14 se observa una separación de aglomerados. Además una buena parte de la muestra se decantó en el fondo del vial y hubo una separación de la mezcla observándose dos fases.

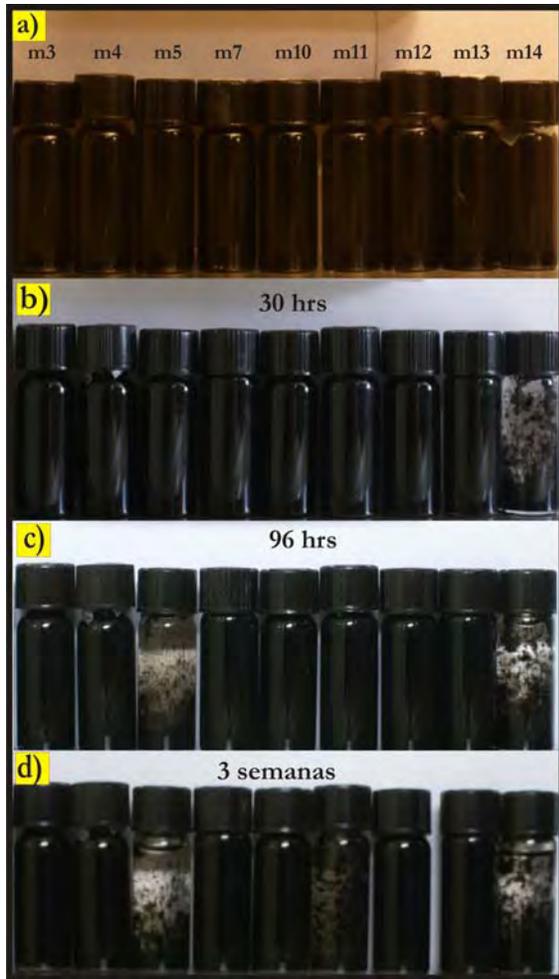


Figura 36. Mezclas de NTCPM irradiados a diferentes potencias dispersos propanol a) a tiempo cero, es decir después del baño de ultrasonido, b) a 30 hrs, c) 96 hrs y d) 3 semanas de reposo.



Figura 37 Se muestran las fotografías de NTCPM dispersos en agua a) después del baño de ultrasonido, b) a 5 hrs, c) a 4 días y d) 3 semanas después del baño ultrasonido.

Después de 96 hrs, hubo una decantación de los NTCPM en la muestra m5. Sin embargo, hay una mejor dispersión de esta muestra con aglomerados más pequeños y decantación en la muestra en el fondo del vial. Posteriormente, 3 semanas después, la muestra m11 tuvo una separación de aglomerados aún más pequeños y de igual manera se observó dos fases dentro del vial.

Estos resultados muestran que hay una buena dispersión los NTCPM en este solvente después de la interacción con microondas. Sin embargo, con forme pasa el tiempo las muestras comienzan a decantarse. De los resultados puede concluirse que la irradiación propicia la dispersión de los nanotubos y favorece la misma para lapsos de tiempo mayores en comparación con la muestra prístina. Finalmente, el resultado es comparable con diversos trabajos de investigación pues en principio se establece que los nanotubos no son solubles en este solvente.

Por otro lado, los resultados de las muestras disueltas en agua tridestilada como solvente se muestra en la figura 37, donde las características de voltaje aplicado para irradiación son los mismos que las pruebas anteriores y sus características se observan en la tabla 7.

En la figura 37 a) se muestra el tiempo de referencia después del baño de ultrasonido. Se puede observar que no hay precipitación de los NTCPM en el fondo del vial y que la solución parece homogénea. Sin embargo al pasar 5 hrs (figura 37 b)) hubo trazas de decantación de los NTCPM en el fondo del vial en casi todas las muestras. Por lo que la dispersión de los nanotubos no es comparable con el resultado anterior. Después de 4 días (figura 30 c)), los únicos viales que presentaron aún dispersión, fueron las muestras m4, m7, m10, m12 y m13. Por el color que presentan estas muestras se puede decir que la dispersión de los nanotubos es homogénea. Lo anterior implica que se tienen nanotubos de carbono dispersos individualmente. Asimismo, se extrapola este resultado para las muestras después de tres semanas como se muestra en la figura 37 d).

Al comparar los resultados de la figura 37 con los de la figura 36 se observan diferencias en el tipo de aglomerados, siendo más grandes los de propanol. Lo que nos lleva a suponer diferencia en la interacción del material con el solvente y el grado de dispersión en cada uno de ellos.

Finalmente, el resultado notable de este experimento es el tiempo de dispersión que se mantuvo y la posible separación de nanotubos individualmente dispersos. Por otro lado, no pudimos realizar una tendencia en cuanto al voltaje aplicado o energía de radiación.

## Muestras 2

A continuación se muestran los resultados para las muestras que han sido irradiadas en atmósfera oxidante. La manera de seleccionar las muestras a las cuales se les hizo el test de solubilidad, fue usando la información obtenida por espectroscopia Raman. Las características de irradiación se muestran en la tabla 8.

<i>Muestra</i>	<i>Voltaje Aplicado</i> <i>[V] ± 0.8%</i>
<i>Prístino</i>	<i>0</i>
<i>M7</i>	<i>83.98</i>
<i>M8</i>	<i>87.00</i>
<i>M9</i>	<i>90.02</i>
<i>M10</i>	<i>93.04</i>
<i>M11</i>	<i>96.06</i>
<i>M12</i>	<i>99.09</i>
<i>M13</i>	<i>102.11</i>
<i>M14</i>	<i>105.13</i>
<i>M15</i>	<i>108.15</i>

Tabla 8. Características de Irradiación de microondas de NTCPM con atmósfera oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 30 s.

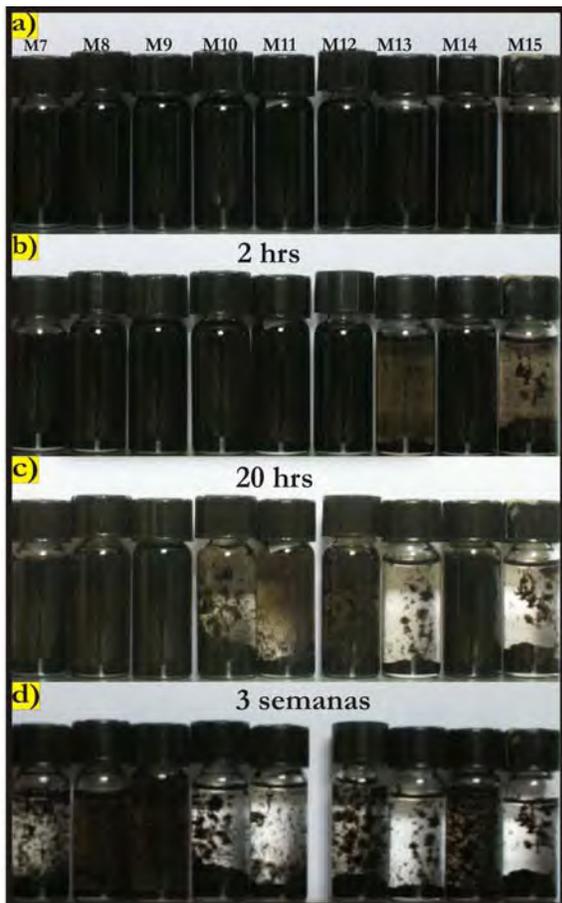


Figura 38. Fotografías de NTCPM funcionalizados con  $H_2O_2$  dispersos en propanol, a) después del baño de ultrasonido, b) a 2 hrs y c) a 20 hr y d) 3 semanas después del baño ultrasónico.

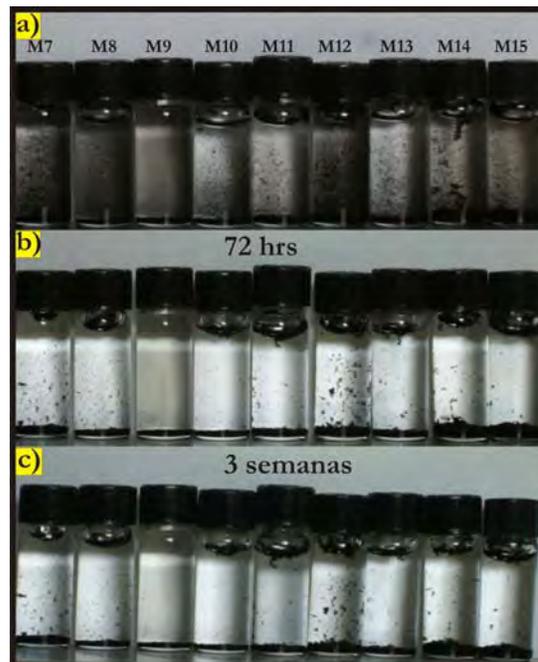


Figura 39. Fotografías de NTCPM funcionalizados con  $H_2O_2$  dispersos en agua a) después del baño de ultrasonido, b) a 72 hrs y c) 3 semanas después del baño ultrasónico.

La figura 38 muestra la prueba de solubilidad para NTCPM con las condiciones descritas en la tabla 8. Se puede observar en la figura 38a) que todas mezclas parecen uniformes después del baño de ultrasonido. Sin embargo después de 2 hrs (figura 38 b), las muestras m14 y M15 presentan decantación de los nanotubos en el fondo del vial. La muestra M14 presenta una dispersión uniforme en comparación con la muestra M15 que tiene grandes aglomerados de nanotubos suspendidos en el solvente.

En cuanto a la figura38 c), se expone una variedad de resultados más vistosos donde hay presencia de dos fases definidas y con aglomeraciones con grandes cantidades de NTCs. Este resultado representaría posibles enlaces o interacciones entre los nanotubos tal que se crean aglomerados más grandes suspendidos en el propanol. Finalmente, para un tiempo de 3 semanas (figura 38 d), todos los viales tiene aglomerados de NTCs y las muestras M7, M8 y M14 presentan dispersión de NTCs individuales o aglomeraciones de pocos nanotubos tal que se puede apreciar el solvente de un color tenue marrón.

A continuación, se presentan los resultados de los NTCPM funcionalizados, mezclados con agua tridestilada como solvente (figura 39).

La figura 39 a) contiene las muestras después de ser extraídas del baño de ultrasonido. El resultado que obtenemos es nula solubilidad y que se maximiza la dispersión desde el inicio.

En cuanto la figura 39 b), la mayor dispersión de NTCs es en la muestra prístina y se observan pocos aglomerados de NTCs en las muestras. Asimismo la mayoría de los NTCs se decantaron un lapso de tiempo corto. Para la figura 39 c), se puede observar la precipitación total de los NTCs para las muestras M9 y M10, mientras que las otras muestras presentan pequeños aglomerados en el solvente y aglomerados más grandes en la interfaz del solvente con el aire dentro del vial. En relación a este resultado y haciendo una comparación de los resultados obtenidos podemos establecer que las muestras presentan un alto grado de hidrofobicidad en comparación con el material sin irradiar.

De todos los resultados anteriores, se puede concluir que para ambos tipos de muestras hubo un grado de dispersión de los nanotubos de carbono. Esto después del proceso de irradiación con microondas a diferentes potencias. Además se puede asegurar que hubo una interacción entre ellos y cada uno de los solventes ha diferencia con las muestras prístinas.

#### 4.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de Barrido (SEM) es un tipo de caracterización que permite obtener información acerca de la morfología de las muestras que se estudian. Esta técnica es constantemente utilizada después de la síntesis de NTCs para constatar la existencia de los mismos. Además permite realizar una estadística de los diámetros y largos del producto e identificar la existencia de partículas catalíticas después de una purificación. Asimismo se pueden identificar otras características de las muestras; según Arévalo et al[34][35] se pueden hallar deformaciones estructurales y rupturas de los NTCs.

Debido a lo anterior se realizó microscopía (SEM) a una selección de muestras. Esta se baso en la información presente en las técnicas anteriores, para desarrollar esta caracterización se utilizó un equipo JEOL. Las características de las muestras que se presentaran se pueden consultar en la tabla 9.

<i>Muestra</i>	<i>Voltaje aplicado [V] ± 0.8%</i>
<i>Prístinos</i>	0
<i>Muestra atmósfera oxidante</i>	83.98
	96.06
	108.15
<i>Muestra atmósfera en vacío</i>	96.06
	99.09

Tabla 9. Características de Irradiación de microondas de NTCPM.

A continuación se presentan las micrografías de la técnica SEM para las diferentes muestras a una magnificación de 10,000 (10K). Dichas muestras fueron seleccionadas de acuerdo a los mejores resultados dados por la espectroscopia Raman.

La figura 40 a) muestra NTCPM prístinos, donde es posible identificar la existencia de grandes aglomerados de NTCPM. La figura 40 b), 40c) y 40d) corresponden a muestras funcionalizadas en una atmósfera oxidante. Las comparaciones de estas micrografías proporcionan información acerca de la dispersión o una menor aglomeración de los NTCPM.

Finalmente la figura 40 e) y f) muestran NTCPM irradiadas en una atmósfera en vacío, estas micrografías también presentan una menor aglomeración de los NTCPM, pero en menor cantidad que las muestras funcionalizadas con  $H_2O_2$ .

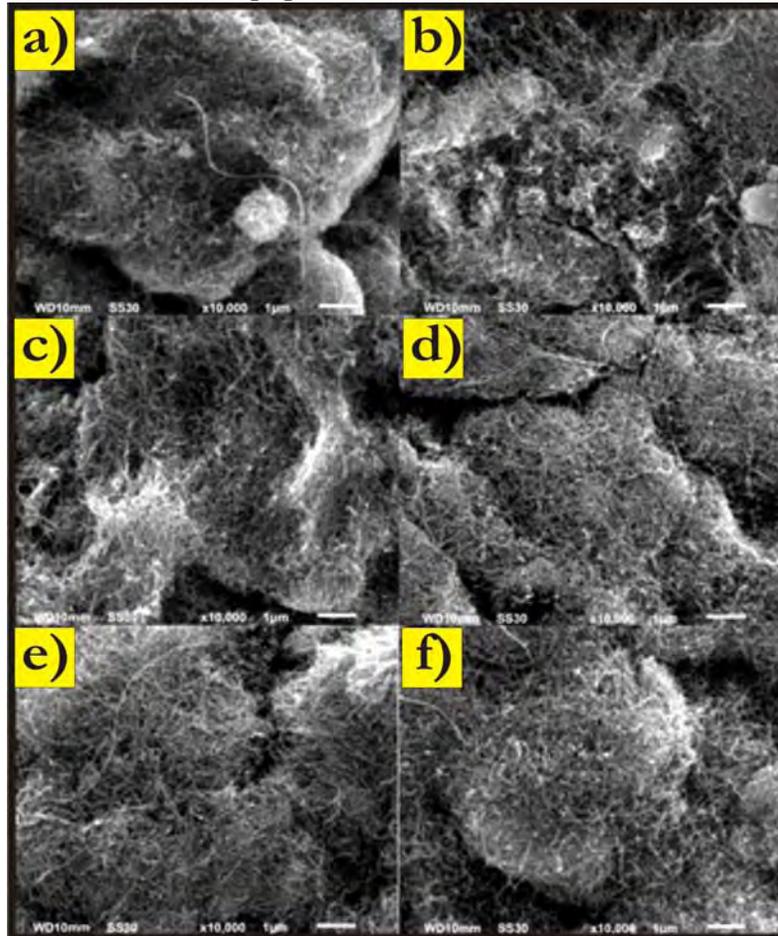


Figura 40. Micrografía para diferentes muestras, a) muestra prístina, b) NTCPM funcionalizados con un voltaje de 83.98 V, c) NTCPM funcionalizados con un voltaje de 96.06V, d) NTCPM funcionalizados con un voltaje de 108.15 V, e) NTCPM irradiados en una atmósfera de vacío a un voltaje de 96.06 V y f) 3 NTCPM irradiados en una atmósfera de vacío a un voltaje de 99.09 V.

De las micrografías de la figura 40 podemos realizar ciertas afirmaciones en cuanto a un incremento de la dispersión de los NTCPM de acuerdo a cada proceso. La comparación fue realizada de acuerdo a la visualización de capas más internas, por lo que hubo una disminución de aglomerados para las micrografías 40 b) y 40 c) lo que representa mayor dispersión.

Asimismo otra información que se puede corroborar, es que no hay destrucción de los NTCPM. Además, en comparación con la microscopía del material prístino, se encuentra que hay mayor dispersión de los mismos. Por este motivo se concluye que la radiación de microondas quizá rompa algunos NTCPM pero no en su totalidad, de tal manera que nos da un panorama del interior de las muestras.

Aunado a este resultado, se realizó en cada muestra, espectroscopia por dispersión de energía, dando como resultado que todas las muestras son principalmente carbonos. De esta manera aseguramos que no hay contaminación de las muestras por exposición al ambiente.

#### **4. 5. Aplicación (Síntesis de material híbrido)**

En el Taller de Ciencia de Materiales, existe una línea de investigación dedicada a la síntesis de materiales híbridos de NTCPM y teflón. Estos materiales se han sintetizado con hornos de microondas convencionales. Aunque los procesos de síntesis han demostrado una eficiencia en cuanto a la adhesión de NTC en el teflón. La información alrededor de la energía suministrada y el problema de una irradiación uniforme no queda clara, ni en su interacción y en su intensidad. Dadas estas dudas, es que se planteó el desarrollo del tema principal de esta investigación.

Tomando en cuenta las propiedades del sistema instrumentado, se ha comenzado con la síntesis controlada de sustratos híbridos PTFE-NTC. La generación del material híbrido se ha logrado con mayor eficiencia, obteniendo áreas de mayor tamaño con depósitos uniformes de NTC. El procedimiento utilizado se lista a continuación.

- 1.- Secado de NTCPM por método térmico bajo un vacío dinámico de  $4 \times 10^{-4}$  Torr.
- 2.- Limpieza de láminas de teflón de (3x1) cm en baño de iso-propanol en ultrasonido para retirar impurezas de la superficie del teflón.
- 3.- Se colocan NTCPM sobre el sustrato de teflón y después son enrollados sobre sí mismos. Estas muestras se colocan dentro de reactores de borosilicato, selladas en vacío mecánico de  $4 \times 10^{-4}$  Torr.
- 4.- Estos reactores se colocan dentro a la guía de ondas en la ubicación espacial definida en la parte de caracterización de esta tesis.
- 5.- Se irradiaron muestras con un voltaje suministrado al magnetrón microondas de entre 83 V a 90 V lo que representa un 75% de su funcionamiento máximo. Los tiempos fueron diferentes para cada muestra y los resultados se presentan en la siguiente figura41.

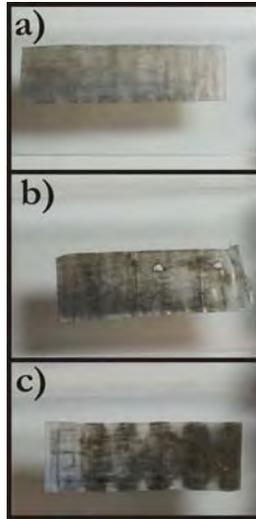


Figura 41. Material híbrido generado con el sistema instrumentado para diferente voltaje aplicado al sistema de microondas; a) para un voltaje de aplicación de 84 V a 30 s, b) 90 V a 15 s y c) 83 V a 20 s.

Los materiales híbridos que se realizaron presentan uniformidad en cuanto al depósito de NTCPM en la matriz de teflón. Este resultado en comparación con el uso de microondas convencional representa una disminución en el tiempo de síntesis, asimismo el material híbrido realizado con el proceso anterior muchas veces no es reproducible lo que conlleva a variar las condiciones de síntesis.

Por otro lado, con el sistema creado las muestras son reproducibles para valores de voltaje aplicado entre  $(83 \pm 0.6)$  V y  $(87 \pm 0.7)$  V. Además se ha podido realizar muestras de mayores dimensiones.

Finalmente, todos los resultados que se recaban en esta sección son para mejorar el proceso de síntesis de materiales híbridos que fue un objetivo que promovió la realización del presente trabajo de investigación.

# **CAPÍTULO 5**

## **5. CONCLUSIONES**

En este trabajo se logró modificar nanotubos de carbono con irradiación de microondas, de forma controlada.

Esto se logró a partir de lo siguiente:

- Se diseñó y construyó una guía de microondas resonante. Ésta trabaja en un modo de operación transversal eléctrico  $TE_{102}$ , con frecuencia de resonancia de 2.36 GHz.
- Se determinaron los máximos en la cavidad resonante de forma geométrica con tintaciones de cloruro de cobalto sobre vidrio.
- Se establecieron dos regiones de mayor transmisión de potencia, ubicadas a 2.15 cm y 10.8 cm, congruentes con los resultados por  $CoCl_2$ .
- Se lograron modificar Nanotubos de carbono en atmosfera de vacío, encontrando un rango de energía de modificación eficiente entre  $1.03 \times 10^{-2} \text{ J/m}^3$  y  $1.11 \times 10^{-2} \text{ J/m}^3$ .
- Se implemento una funcionalización de Nanotubos de carbono en atmosfera oxidante, para la cual el rango de funcionalización de mayor eficiencia se encuentra entre  $1.06 \times 10^{-2} \text{ J/m}^3$  y  $1.11 \times 10^{-2} \text{ J/m}^3$ .

## 6. Referencias

- [1] Alvares-Zauco y et al., «Microwave irradiation of pristine multi walled carbon nanotubes in vacuum,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, nº 1, pp. 448-455, 2009.
- [2] D. R.A, B. Landi y R. Raffaele , «Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy,» *Journal of applied physics*, vol. 101, nº 6, 2007.
- [3] R. N. Vera, *Lineas de transmisión*, McGraw-Hill, 1999.
- [4] O. Heaviside, *Electromagnetic Theory*, New York: Dover, 1893.
- [5] L. Rayleigh, «On the Passage of Electric Waves through Tubes,» *Philosophical*, vol. 43, pp. 125-132, 1897.
- [6] D. M. Pozar, *Microwave Engineering*, 4a Edición: John Wiley & Son, 2012.
- [7] C. Chaimchumporn, P. Ngamsirijit y et al., «Design and Construction of 2.45 GHz Microwave Plasma Source at Atmospheric Pressure,» *Elsevier Engineering*, nº 8, pp. 94-100, 2011.
- [8] A. I. A.-. Shamma'a, S. Wylie, J. Lucas y C. Pau, «Design and construction of a 2.45 GHz waveguide based microwave plasma jet at atmospheric pressure for material processing,» *American Journal of Physics*, nº 34, pp. 2734-2741, 2001.
- [9] S. Kamol, P. Limsuwan y W. Onreabroy, «Three dimensional standing waves in a microwave oven,» *American Journal of Physics*, nº 78, p. 492, 2010.
- [10] K. K., «Power Waves and the Scattering Matrix,» *Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1965.
- [11] B. Biel Ruiz, «Simulaciones numéricas en sistemas de baja dimensionalidad: superficies semiconductoras nanotubos de carbono,» Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
- [12] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus y M. Dresselhaus, «Electronic structure of chiral graphene tubules.,» *Applied Physics Letters*, vol. 60, nº 18, pp. 2204-2206, 1992.
- [13] W. Kim, H. C. Choi, M. Shim, Y. Li, D. Wang y H. Dai, *Nano Letters*, vol. 2, p. 703, 2002.
- [14] Á. García Gutiérrez, «Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono.,» Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, 2013.
- [15] J. F. Harris Pete, «Carbon nanotubes and related structures new materials for the twenty-first century.,» Cambridge University Press, 2004.
- [16] J. d. M. Muñoz Molina, «Microwave radiation effects. Flow chemistry and functionalization application.,» Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 2009.
- [17] C. Andrade, M. L y et al., «Nanotubos de carbono funcionalizados y aplicaciones biológicas,» *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, vol. 43, nº 3, pp. 9-18, 2012.
- [18] V. J. Cruz-Delgado, C. Ávila-Orta, O. Pérez-Camacho, M. García-Zamora, V. E. Comparán-Padilla y F. J. Medellín-Rodríguez, «Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de nanocompuestos poliméricos.,» *Ideas Concyteg*, vol. 6, pp. 675-692, 2011.
- [19] B. S. J.E. y et al., «Interacción de lipoproteínas de baja densidad con nanotubos de carbono dopados y funcionalizados,» *Colombiana de Materiles*, nº 8, pp. 61-78.
- [20] W. Y. y et al., «Microwave induced rapid chemical functionalization of single walled carbon

- nanotubes,» *Elsevier*, vol. 43, pp. 1015-1020, 2005.
- [21] Z. S. y et al., «Microwave accelerated dissolution of MWNT in aniline,» *Elsevier*, vol. *Materials Letters* 61, pp. 16-18, 2007.
- [22] K. K. y et al., «Microwave Irradiation for Chemical Modification of Carbon Nanotubes for Better Dispersion,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, nº 1A, pp. 465-468, 2005.
- [23] M. D.P, Mingos P. y D. Baghurst, «Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry,» *Chem. Soc. Rev*, 1991, pp. 1-47.
- [24] J. B. Muñoz, «Guía de Ondas,» de *Física II*, Universitat Oberta de Catalunya, 2012, pp. 69-92.
- [25] M. R. L., «Raman Spectroscopy for Chemical Analysis,» *Interscience Canada*, vol. 157, 2000.
- [26] L. Ramajo, M. S. Castro y M. M. Reboredo, «Fenómenos de relajación interfacial en compuestos epoxi/aluminio,» *Materia*, vol. 13, nº 2, pp. 405-411, 2008.
- [27] G. C, S. Gabriel , E. H. Grant, B. Halstead y P. Mingos , «Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating,» *Chemical Society Reviews*, vol. 27, pp. 213-223, 1998.
- [28] R. E. Collin, *Foundations for microwave engineering*, New York: McGraw-Hill, 1992.
- [29] A. E. Lobo, A.O y et al., «Comparative study of first and second order Raman Spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation,» *Elsevier* , vol. *Carbon* 44, pp. 2202-2211, 2006.
- [30] B. S. D, A. Jorio, M. Dresselhaus y et al., «Observation of the D-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes,» *Physica Review*, vol. 64.
- [31] J. Hodkiewicz, «Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy,» Thermo Fisher Scientific, Madison USA, 2010.
- [32] Z. M. y et al., «Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy,» *Solide State Phenomena*, pp. 265-268, 2004.
- [33] J. B. Muñoz, «Propagación de Ondas electromagnéticas,» de *Física II*, Universitat Oberta de Catalunya, 2012, pp. 69-81.
- [34] G. Kurt y P. Thathan , «Carbon nanotubes are they dispersed or dissolved in liquids?,» de *Nanoescape Research Letters*, South Korea, Springer Open, 2011, pp. 500-712.
- [35] H. V. y J. Arévalo, «Purifications of MWCNT and its Characterization by Scanning Microscopy and Thermogravimetric analysis,» *Acta Microscopica*, vol. 22, nº 3, pp. 256-261, 2013.
- [36] C. Alvarado, J. Christian y et al., «Alternativas para la Funcionalización de NTCs. Aplicación en materiales poliméricos,» *Afinidad LXIX*, p. 558, 2012.
- [37] V. Ester y M. Patro, «Carbon Nanotubes and Microwaves: Interactions, Responses and Applications,» *ACS NANO*, vol. 3, nº 12, pp. 3819-3824, 2009.
- [38] S.-M. J.A y et al., «Análisis de la modificación superficial de los nanotubos de carbono sometidos a distintos tratamientos de oxidación,» *Acta Universitaria* , vol. 23, nº 1, pp. 17-22, 2013.
- [39] R. M. S y et al., «Microwave-Assisted Single step Functionalization and in Situ Derivatization of Carbon Nanotubes with Gold Nanoparticles,» *Chemical Mater.*, vol. 18, pp. 1390-1393, 2006.
- [40] I. Z. M. S. e. a. Wang Y., *Science Carbon*, vol. 43, pp. 1015-1020, 2005.
- [41] C. Alvarado, C.J y et al., «Modificación de nanotubos de carbono de pared múltiple utilizando energía de ultrasonido a diferentes potencias,» *Afinidad LXXIV*, vol. 576, pp. 585-590, 2016.
- [42] C. S. George, «Principles and Applications of Waveguide Transmission.,» *The Bell System Technical Journal*, vol. 29, nº 3, pp. 295-342, 1950.
- [43] D. Stuerga y M. Delmotte, «Microwave-Material Interactions and Dielectric Properties, Key Ingredients for Mastery of Chemical Microwave Processes,» de *Microwaves in Organic Synthesis*,

- Weinheim, André Loupy, 2008, pp. 1-161.
- [44] E. Vázquez y M. Prato, «Carbon Nanotubes and Microwaves: Interactions, Responses, and Applications,» *ACS NANO*, vol. 3, nº 12, pp. 3819-3824, 2009.
- [45] D. Zhang, Z. Hao, Y. Qian, Y. Huang, Bizeng, Z. Yang y W. Qibai, «Simulation and measurement of optimized microwave reflectivity for carbon nanotube absorber by controlling electromagnetic factors,» *Scientific Reports*, nº 7, p. 479, 2007.
- [46] E. V. Basiuk y et. al, «“Green” Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines,» *Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, p. 5546–5554, 2011.
- [47] F. J. Rabolt John y B. Fanconi , «Raman Scattering from Finite Polytetrauo-roethylene Chains and Highly Oriented TFE-HFP Copolymer Monolament,» *American Chemical Society*, vol. 11, pp. 740-745, 1978.
- [48] P. S. Bailey y C. A. Bailey, *Química Orgánica: Conceptos y Aplicaciones*, México: Pearson Educación, 1998.
- [49] J. Castillo León, L. Novoa, F. Martinez y P. Escobar Rivero, «Nanotubo de carbono-chitosan en células HOS y THP-1,» *Univ. Ind. Santander*, vol. 43, nº 4, 2011.
- [50] E. G. San Román Castillo, P. R. Castillo Aranibar, M. G. Sotomayor Polar, L. V. Gonzales Fuentes y E. Zenteno Bolaños, *Aplicaciones y Teoría de Ingeniería de Microondas*, LATIn, 2014.
- [51] B.-J. Yoon, E. H. Hong, S. E. Jee, D.-M. Yoon, D.-S. Shim, G.-Y. Son, Y. J. Lee, K.-H. Lee, H. S. Kim y C. G. Park, «Fabrication of Flexible Carbon Nanotube Field Emitter Arrays by Direct,» *JACS COMMUNICATIONS*, vol. 127, pp. 8234-8235, 2005.
- [52] P. Kondratyuk, Y. Wang, J. Liu, K. Johnson y J. T. Yates, «Inter- and Intratube Self-Diffusion in n-Heptane Adsorbed on Carbon Nanotubes,» *Inter- and Intratube Self-Diffusion in n-Heptane Adsorbed on Carbon Nanotubes*, vol. 111, pp. 4578-4584, 2005.
- [53] Y. Wang, Z. Iqbal y . S. Mitra, «Microwave-induced rapid chemical functionalization of,» *ELSEVIER*, pp. 1005-1020, 2005.
- [54] T. J. Imholt, C. A. Dyke, B. Hasslacher, J. M. Perez, D. W. Price, J. A. Roberts, J. B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye y J. M. Tour, «Nanotubes in Microwave Fields: Light Emission, Intense Heat, Outgassing, and Reconstruction,» *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 3969-3970, 2003.
- [55] T. J. Imholt, C. A. Dyke, B. Hasslacher, J. M. Perez, D. W. Price, J. A. Roberts, J. B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye y J. M. Tour, «Nanotubes in Microwave Fields: Light Emission, Intense Heat, Outgassing, and Reconstruction,» *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 3969-3970, 2003.
- [56] C. W. Beck, *DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS CURVES OF CARBONATE MINERALS*, Albuquerque: University of New Mexico.
- [57] M. Niederberger y I. Bilecka , «Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis,» *Nanoscale*, vol. 2, p. 1358 , 2010.
- [58] L. V. Lutsev, N. E. Kazantseva, I. A. Tchmutin, N. G. Ryvkina, Y. E. Kalinin y A. V. Sitnikoff, «Dielectric and magnetic losses of microwave electromagnetic radiation in granular structures with ferromagnetic nanoparticles,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, nº 22, pp. 3665-3680, 2003.
- [59] A. S. Andreev, M. A. Kazakova, A. V. Ishchenko, . A. G. Selyutin, O. B. Lapina, V. L. Kuznetsov y . J.-B. d’Espinose de Lacaillerie, «Magnetic and dielectric properties of carbon nanotubes with embedded cobalt,» *Carbon, Elsevier*, vol. 114, pp. 39-49, 2016.
- [60] J. A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E. G. Calvo y J. M. Berm, «Microwave heating processes involving carbon materials,» *Fuel Processing Technology*, vol. 91, nº

1, pp. 1-8, 2010.

- [61] K. R. Paton y A. H. Windle, «Efficient microwave energy absorption by carbon nanotubes,» *Carbon, Elsevier*, vol. 46, pp. 1935-1941, 2008.
- [62] P. Tang, G. Hu, Y. Gao, W. Li, S. Yao, Z. Liu y D. Ma, «The microwave adsorption behavior and microwave-assisted heteroatoms doping of graphene-based nano-carbon materials,» *SCIENTIFIC Reports*, vol. 4, pp. 1-7, 2014.
- [63] A. Wadhawan, A. Garrett y J. M. Perez, «Nanoparticle-assisted microwave absorption by single-wall carbon nanotubes,» *American Institute of Physics*, vol. 83, nº 13, pp. 2683-2685, 2003.
- [64] M. N. Nadagouda y R. S. Varma, «Microwave-Assisted Synthesis of Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites Comprising Single-Walled Carbon Nanotubes, Multi-Walled Carbon Nanotubes, and Buckminsterfullerene,» *Macromolecular Journals*, vol. 28, pp. 842-847, 2007.
- [65] G. Editorial, «Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?,» *Carbon, Elsevier*, vol. 44, pp. 1621-1623, 2006.