

Universidad de Sonora

Departamento de Investigación en Física

División de Ciencias Exactas y Naturales

Tesis para Recibir el Grado de Maestro en Ciencias
(Física)

Título de Tesis:

**Síntesis de Nano Diamante Exponiendo
Películas de Carbono Crecidas por CVD a
Radiación Gamma**



Alumno:

Pablo Alfonso Tirado Cantú

Director de Tesis:

Dr. Rafael García Gutiérrez

Hermosillo, Sonora

Agosto 2016

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Contenido

Resumen:	4
Lista de Figuras:.....	5
Lista de Tablas:	7
1. Introducción:.....	8
1.1 Hipótesis	9
1.2 Justificación:.....	10
1.3 Objetivo General:	10
1.4 Objetivos Particulares:.....	10
2. Antecedentes:	11
2.1 Grafeno:	11
2.1.2 Síntesis de Grafeno:	12
2.1.3 Propiedades del Grafeno:.....	14
2.1.4 Aplicaciones del Grafeno:.....	14
2.2 Nanotubos de Carbono:	15
2.1.1 Síntesis de Nanotubos de Carbono:.....	19
2.3 Diamante:.....	22
2.3.1 Síntesis del Diamante.....	24
2.3.2 Propiedades del Diamante:	26
2.4 Diamante Negro (Carbonado).....	27
2.4.1 Composición Química del Carbonado:.....	27
2.4.2 Orígenes del Carbonado:	28
2.4.3 Síntesis del Carbonado:	28
2.4.4 Propiedades del Carbonado:	28
2.4.5 Aplicaciones del Carbonado:	28
3. Técnicas de Caracterización:.....	29
3.1 Espectroscopía Raman	29
3.1.2 Fundamentos de la Espectroscopía Raman.....	29

3.1.3	Análisis de Materiales basados en Carbono con Espectroscopía Raman	30
3.2	Espectroscopía Infrarrojo:.....	32
3.2.2	Análisis de películas de carbono con espectroscopía infrarroja:.....	33
3.2.2	Espectro Infrarrojo del Diamante:	34
3.3	Espectroscopía de Foto Electrones por Rayos X (XPS)	35
3.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	37
4.	Metodología:	41
4.1	Síntesis de películas de carbono por CVD:	41
4.2	Irradiación de las películas de carbono:.....	42
4.3	Caracterización de las muestras:.....	43
5	Resultados y Discusiones	43
5.2	Espectroscopía Raman:.....	43
5.3	Espectroscopía Infrarroja.....	50
5.4	Espectroscopía de Foto Electrones por Rayos X (XPS)	52
5.5	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	55
6.0	Conclusiones	58
	Referencias:	59

Resumen:

En este trabajo se presenta un novedoso método para la síntesis de estos materiales. El primer paso consiste en realizar una descomposición catalítica del metano (CH_4), con el objetivo de depositar una película ultra delgada de carbono sobre un sustrato de acero inoxidable (catalizador). Dicha descomposición se llevará a cabo en un reactor horizontal tipo CVD (consiste un tubo de cuarzo de 64 mm de diámetro externo y de 1.5 m de largo dentro de un horno de tres zonas), en el cual se colocarán cinco láminas de acero inoxidable de 1 cm^2 en cada experimento, y posteriormente se harán fluir metano e hidrógeno (cuyos flujos volumétricos van a variar en cada experimento) a una presión de 730 torr y una temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$, los tiempos de crecimiento se van a variar desde 15-1 minutos para observar el efecto del tiempo de reacción y flujos de metano e hidrógeno sobre las distintas fases de carbono depositadas, y poder encontrar una relación de flujo y tiempo de crecimiento óptimo para la síntesis de películas de carbono bajo las condiciones de temperatura y presión utilizadas. Una vez sintetizadas las películas de carbono, el siguiente paso consiste en exponer las láminas de carbono a distintas dosis de radiación gamma con el objetivo de romper los enlaces gráficos y formar nano diamante, para dicho propósito se cuenta con un equipo Gammacell modelo 220 Excel, el cual cuenta con una fuente de radiación de cobalto 60, y una tasa de dosis de 0.9 Gy/segundo , la dosis de radiación se controlará en base al tiempo de exposición de cada muestra, y se dejará una muestra sin irradiar en cada experimento como referencia. Por último, se caracterizarán las muestras con espectroscopia Raman, espectroscopía infrarroja, espectroscopía de electrones por rayos X (XPS), microscopía de transmisión electrónica (TEM), y para observar el efecto de las condiciones de crecimiento sobre las películas de carbono formadas, y el efecto de la radiación gamma sobre las fases de carbono formadas.

Lista de Figuras:

Figura 1 Distintas estructuras del Carbono.....	8
Figura 2 Distintas estructuras posibles para los nanotubos de carbono de pared sencilla ...	9
Figura 3 Celda unitaria del grafeno.	11
Figura 4 Esquema de un reactor CVD para la síntesis de grafeno	12
Figura 5 Mecanismo de descomposición del metano en grafeno en presencia de un catalizador metálico	13
Figura 6 Representación de nanotubos de carbono de pared sencilla y múltiple.	16
Figura 7 Celda unitaria para un nanotubo de carbono de pared sencilla.	17
Figura 8 Distintas estructuras para nanotubos de carbono de pared sencilla.	18
Figura 9 Representación esquemática del carácter electrónico de los nanotubos de carbono de pared sencilla.	19
Figura 10 Diagrama del método de descarga eléctrica para la síntesis de nanotubos de carbono.	20
Figura 11 Diagrama del método de síntesis de nanotubos de carbono por vaporización láser de grafito.....	20
Figura 12 Distintos mecanismos posibles para el crecimiento de nanotubos de carbono sobre una partícula catalítica. 1 a) El nanotubo crece en el interior de la partícula, por lo que la partícula queda en la punta del nanotubo al final del crecimiento. 2 a) El nanotubo crece en el exterior de la partícula por lo que la partícula se queda en la base del nanotubo al final del crecimiento.	21
Figura 13 Estructura del Diamante.....	22
Figura 14 Representación esquemática de los tres planos cristalinos que forman al diamante.	23
Figura 15 Esquema de la técnica de depósito por vapor químico (CVD) (Bakar et al. 1987)	25
Figura 16 a) Carbonado en bruto, b) carbonado pulido para producir un diamante negro. .	27
Figura 17 Diagrama de transiciones energética durante la espectroscopía Raman (Popp & Kiefer 2000).....	30
Figura 18 Distintos modos de vibración molecular.....	33
Figura 19 Espectro de Absorción infrarroja para el diamante.(Brucker n.d.)	35
Figura 20 Esquema de la emisión de electrones por medio del efecto fotoeléctrico.....	36
Figura 21 Señales generadas por el haz de electrones al pasar por la muestra.....	39
Figura 22 Esquema de un haz de electrones difractado al pasar entre dos planos cristalinos paralelos.....	40
Figura 23 Reactor Tipo CVD donde se depositaron las películas de carbono	42
Figura 24 Equipo Gammacell con una fuente de radiación de Cobalto-60, ubicado en el Laboratorio de Física de Radiación de la Universidad de Sonora.....	43
Figura 25 Espectro Raman para películas de carbono sintetizadas con un tiempo de depósito de 5 minutos y expuestas a distintas dosis de radiación gamma (0-75kGy).....	44

Figura 26 Espectro Raman para películas de carbono sintetizadas con un tiempo de depósito de 1 minuto y expuestas a distintas dosis de radiación gamma (0-75kGy)	46
Figura 27 Espectro Raman para las muestras sintetizadas con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuestas a distintas dosis de radiación gamma (0-75 kGy).	48
Figura 28 a) Espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minuto sin exponer a radiación gamma, b) espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minutos y expuesta a 75 kGy de radiación gamma.	50
Figura 29 a) Espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 15 minuto expuesta a 25 kGy de radiación gamma, b) espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 50 kGy de radiación gamma, c) espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 75 kGy de radiación gamma.	51
Figura 30 Espectro XPS de alta resolución para el sustrato utilizado.....	53
Figura 31 Espectro XPS para la película sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minutos y sin exponer a radiación gamma.	53
Figura 32 Espectro XPS para la película sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minutos y expuesta a 75kGy de radiación gamma.	54
Figura 33 Micrografías para la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 25 kGy de radiación gamma.	55
Figura 34 a) Micrografía para la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 25 kGy de radiación gamma con su respectivo patrón de difracción obtenido por medio de la transformada de Fourier (FFT) b).....	56
Figura 35 Micrografía a) para la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 50 kGy de radiación gamma, con su respectivo patrón de difracción indexado obtenido por medio de la transformada de Fourier (FFT) b).....	57

Lista de Tablas:

Tabla 1 Propiedades del grafeno de una sola capa(Bhuyan et al. 2015).	14
Tabla 2 Comparación de distintas propiedades del diamante crecido por CVD con el titanio y acero inoxidable(Kazi 2014).	26
Tabla 3 Distintos modos de vibración asociados a sus respectivos enlaces químicos para películas de carbono (Chu & Li 2006).	34
Tabla 4 Energías de Amarre para distintos estados químicos del carbono.(Chu & Li 2006)	36
Tabla 5 Longitudes de onda del electrón en función del voltaje aplicado (Williams & Carter 2009).	38
Tabla 6 Condiciones de Crecimiento de las películas de carbono.	42
Tabla 7 Intensidad relativa de los picos sp ³ , G y TPA a distintas dosis de radiación gamma para las películas de carbono crecidas con un tiempo de 5 minutos.	45
Tabla 8 Posición e intensidad relativa de los picos sp ³ , G y TPA a distintas dosis de radiación gamma para las películas de carbono crecidas con un tiempo de 1 minuto.	47
Tabla 9 Posición e intensidad relativa de los picos sp ³ , G y TPA a distintas dosis de radiación gamma para las películas de carbono crecidas con un tiempo de 15 minutos.....	49
Tabla 10 Distancias interplanares medidas de la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 25 kGy de radiación gamma, y distancias interplanares para el diamante reportadas en la bibliografía(Aka 1951).	56
Tabla 11 Distancias interplanares medidas de la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 50 kGy de radiación gamma, y distancias interplanares para el diamante reportadas en la bibliografía(Aka 1951).	57

1. Introducción:

El carbono elemental al formar enlaces muestra hibridación de orbitales, las cuales pueden ser de tipo sp^3 , sp^2 y sp . Este fenómeno explica la formación de moléculas como el metano (hibridación de tipo sp^3), el etileno (hibridación tipo sp^2), y el acetileno (hibridación tipo sp). El concepto de hibridación también explica la formación de distintos alótropos del carbono, como el diamante que presenta hibridación sp^3 , mientras que el grafito, grafeno, fullerenos y nanotubos de carbono presentan hibridación sp^2 . (Gopalakrishnan & Subramanyam 2002)

Este trabajo se va a enfocar en las formas de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 , en particular grafeno, nanotubos de carbono y diamante. El grafeno consiste de una red cristalina plana hexagonal de átomos de carbono, la cual puede ser de extensión muy grande pero su espesor es de un solo átomo por lo que se puede considerar como un cristal de dos dimensiones. Al agrupar varias capas de grafeno encimadas una arriba de otra se les conoce como grafito. Una capa de grafeno enrollada en forma cilíndrica es lo que se le conoce como nanotubo de carbono de pared sencilla (SWCNT) por sus siglas en inglés. Al agregar varias capas de nanotubos de carbono concéntricos se obtienen los nanotubos de pared múltiple (MWCNT), por sus siglas en inglés (ver figura 1) (Dresselhaus et al. 2010).

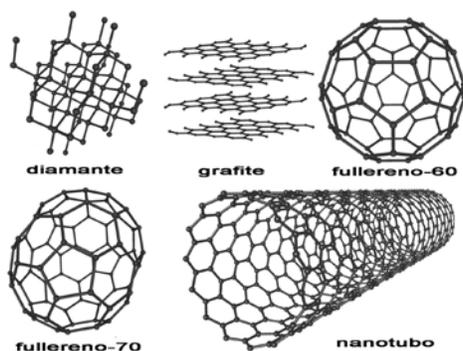


Figura 1 Distintas estructuras del Carbono

Tanto el grafeno como los nanotubos de carbono presentan numerosas propiedades fisicoquímicas que los hace ideales para diversas aplicaciones, como gran movilidad de

carga y una estructura única de banda en el caso del grafeno (Castro Neto et al. 2009), mientras que los nanotubos de carbono presentan una alta relación resistencia-peso y pueden presentar propiedades con conductores o semiconductores dependiendo de los valores de su vector chiral (ver figura 2) (López Fernández 2009). Mientras que el diamante presenta una estructura de carbono en donde cada átomo se encuentra con hibridación tipo sp^3 y forma enlaces covalentes tipo σ con otros cuatro átomos de carbono, con un ángulo de enlace de 109.5° , y una distancia de enlace de 1.4 Å, formando una estructura cúbica. Los cuatro enlaces tipo σ y la corta distancia entre ellos es la razón de la dureza extrema que presenta el diamante (10 Mohs) y de su alta densidad (3.5 g/cm^3) (Gopalakrishnan & Subramanyam 2002).

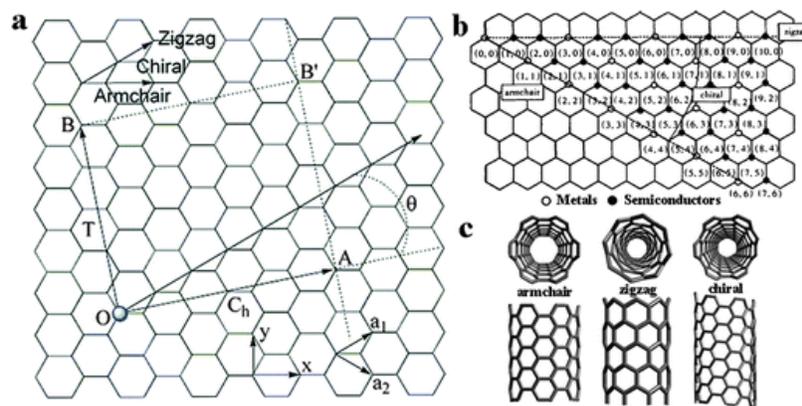


Figura 2 Distintas estructuras posibles para los nanotubos de carbono de pared sencilla

1.1 Hipótesis

Los enlaces C-C presentes en el carbono gráfico son de los más fuertes en la naturaleza, es posible romper dichos enlaces utilizando rayos gamma debido a la alta energía que poseen, y una vez rotos los enlaces C-C se formaran nuevos enlaces que a su vez se reorganizarán creando nuevas estructuras de diamante nano cristalino como se ha reportado en la bibliografía al exponer grafito a rayos X (For et al. 2006).

1.2 Justificación:

A pesar de que se han reportado distintos métodos para la producción de nano diamantes en la bibliografía, la mayoría requieren de grandes cantidades de energía y tiempos de depósito muy elevados (Bakar et al. 1987). El método propuesto por este trabajo consta primero en sintetizar películas delgadas de carbono por CVD sobre un sustrato metálico que actúa como catalizador, permitiendo realizar la síntesis a temperaturas entre 800-1000°C (Muñoz & Gómez-Aleixandre 2013) y a tiempos cortos. Una vez sintetizadas, las películas van a ser irradiadas a distintas dosis de radiación gamma con el objetivo de romper los enlaces C-C y formar nano estructuras de diamante. Se ha reportado en la bibliografía la síntesis de diamante exponiendo grafito a rayos X (For et al. 2006), sin embargo no se ha reportado la síntesis de diamante exponiendo láminas de carbono crecidas por CVD a radiación gamma, por lo que la técnica propuesta en este trabajo consiste en un método novedoso que no se ha intentado anteriormente.

1.3 Objetivo General:

Sintetizar nanos diamantes a partir de la exposición de películas de carbono crecidas por CVD a radiación gamma.

1.4 Objetivos Particulares:

1. Sintetizar películas de carbono por medio de la técnica de CVD sobre un sustrato metálico.
2. Observar el efecto de la radiación gamma sobre las distintas fases de carbono formadas en las películas crecidas por CVD.

2. Antecedentes:

2.1 Grafeno:

El grafeno consiste en una capa de átomos de carbono que puede ser de extensión muy grande, pero su espesor es de un solo átomo, en donde los átomos de carbono presentan hibridación de tipo sp^2 , formando una red hexagonal en donde cada átomo de carbono forma tres enlaces tipo sigma con átomos vecinos y un enlace tipo pi. La celda unitaria del grafeno es de dos átomos y se puede representar por medio de los vectores a_1 y a_2 , los cuales forman la estructura hexagonal periódica observada en el grafeno (ver figura 3) (Dresselhaus et al. 2010). Ese material ha llamado la atención de la comunidad científica desde su descubrimiento en el 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov en la Universidad de Manchester debido a sus propiedades únicas como su gran área superficial, su alta movilidad intrínseca, su gran módulo de Young y su transparencia óptica (Geim & Novoselov 2007).

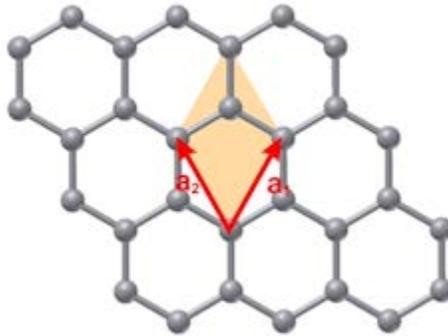


Figura 3 Celda unitaria del grafeno.

2.1.2 Síntesis de Grafeno:

Desde el descubrimiento del grafeno por K. Novoselov y A.K. Geim, la técnica de exfoliación mecánica ha sido usada ampliamente para la producción de este material y de otros cristales de dos dimensiones. Hasta el momento, el grafeno de mejor calidad ha sido producido con esta técnica, sin embargo, resulta poco práctica para la producción masiva de grafeno, por lo que se han buscado técnicas alternas para sintetizar este material a gran escala conservando la calidad del grafeno producido por exfoliación mecánica. La técnica de depósito por vapor químico ((CVD) por sus siglas en inglés) es una de las más prometedoras para la síntesis a escala industrial de este material (Muñoz & Gómez-Aleixandre 2013).

La técnica de depósito de vapor químico (CVD) involucra la activación térmica de reactivos y su consecuente descomposición química seguida por la formación de un sólido estable sobre un sustrato. El proceso de depósito puede llevarse a cabo en dos tipos diferentes de reacción: reacción homogénea ocurrida en la fase gaseosa, o reacción heterogénea que ocurre en la superficie de un catalizador (Muñoz & Gómez-Aleixandre 2013). La figura 4 muestra un esquema de un reactor CVD heterogéneo.

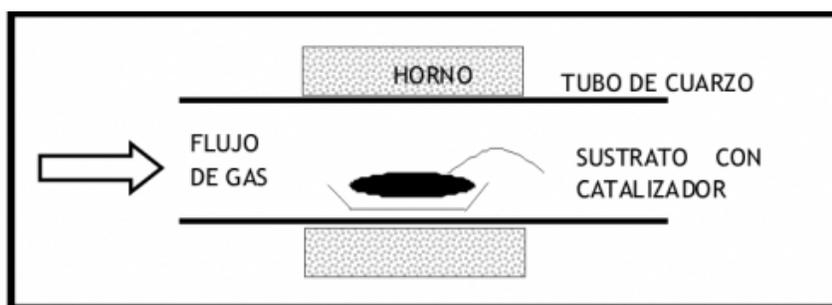


Figura 4 Esquema de un reactor CVD para la síntesis de grafeno.

Para la síntesis de grafeno por CVD, comúnmente se utiliza la descomposición térmica de hidrocarburos (por lo general metano). Debido al enlace fuerte C-H (440 kJ/mol), su descomposición térmica sin catalizador ocurre a temperaturas muy altas (>1200°C), sin embargo es posible llevar a cabo esta reacción a temperaturas más bajas (<900°C) al

utilizar distintos metales de transición (Fe, Co, Ni, Cu) como catalizador (Muñoz & Gómez-Aleixandre 2013).

El mecanismo de reacción propuesto por la literatura para la descomposición térmica del metano (diluido en hidrógeno) en grafeno consiste en la adsorción tanto del metano (CH_4) como del hidrógeno en la superficie de un catalizador metálico. El metano (CH_4) compite con el hidrógeno (H_2) para ocupar centros activos del catalizador, cosa que limita la formación excesiva de capas de grafeno (grafito). Posteriormente, el metano se disocia en distintos radicales libres (CH_x), mientras que el hidrógeno molecular (H_2) se disocia en hidrógeno atómico (H). Consecuentemente, los hidrógeno disociados reacciona con los hidrógenos de los radicales libres, formando nuevamente hidrógeno molecular (H_2), el cual se desorbe del catalizador, quedando únicamente carbono elemental adsorbido al catalizador (C), el cual forma el grafeno (ver figura 5) (Muñoz & Gómez-Aleixandre 2013) La reacción global de este mecanismo se puede resumir con la ecuación 1:



Ecuación 1

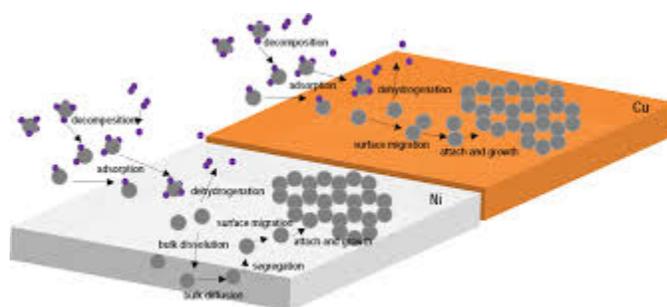


Figura 5 Mecanismo de descomposición del metano en grafeno en presencia de un catalizador metálico.

Se ha reportado la síntesis de grafeno por descomposición catalítica del metano con buenos resultados tanto a presiones bajas (del orden de mtorr) como a presiones altas (108-760 torr) (Zou et al. 2015) (Shin & Kong 2013) (Yan et al. 2012), siendo cobre el catalizador más comúnmente utilizado. Sin embargo, también se ha reportado la síntesis de grafeno utilizando tungsteno como catalizador a presión atmosférica (Zou et al. 2015), también se reporta el uso de acero inoxidable con buenos resultados, sin embargo en este último caso se utilizó etanol como fuente de carbono (John et al. 2011).

2.1.3 Propiedades del Grafeno:

El grafeno ha llamado la atención de la comunidad científica en los últimos años debido a sus propiedades únicas como su gran área superficial, su alta movilidad intrínseca, su gran módulo de Young y su transparencia óptica. Dichas propiedades hacen al grafeno ideal para múltiples aplicaciones como electrodos transparentes para celdas solares, soporte para catalizadores, transistores, capacitores, materiales nano compuestos entre muchas otras aplicaciones (Bhuyan et al. 2015). La tabla 1 muestra algunas de las propiedades más importantes del grafeno de una sola capa.

Tabla 1 Propiedades del grafeno de una sola capa(Bhuyan et al. 2015).

Módulo de Young (TPa)	1.0
Movilidad Intrínseca ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	200000
Conductividad Térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	5000
Transparencia Óptica (%)	97.7
Área Superficial Específica (m^2g^{-1})	2360

2.1.4 Aplicaciones del Grafeno:

Cerámicos:

Se ha explorado la incorporación del grafeno a nanos materiales compuestos, como es el caso del compuesto MnO_2 -grafeno para la eliminación del Ni por medio de adsorción. Al agregar grafeno a MnO_2 , su eficiencia de adsorción de Ni aumenta un 52% comparado con el MnO_2 solo (Bhuyan et al. 2015).

Ánodos para Baterías de Iones Litio:

Se ha investigado el grafeno como una adición de segunda fase al silicio para el ánodo de baterías de iones litio, debido a su buena conductividad, estabilidad química y propiedades mecánicas (Bhuyan et al. 2015).

Súper capacitores:

Debido a su alta conductividad eléctrica y gran área superficial de tanto el grafeno como el platino, un compuesto Pt-grafeno es un material muy prometedor para súper capacitores. El compuesto muestra una capacitancia 19 veces mayor que la del grafeno puro (Bhuyan et al. 2015).

Celdas Solares:

El grafeno ha sido utilizado como electrodo transparente en distintas celdas solares inorgánicas, orgánicas, y de tinte sensible a la luz, y también como contra electrodo para este último tipo de celdas solares (Bhuyan et al. 2015).

2.2 Nanotubos de Carbono:

Los nanotubos de carbono son estructuras con hibridación tipo sp_2 formadas por capas de grafito enrolladas en forma de tubo, las cuales pueden ser de pared sencilla ((SWCNT) por sus siglas en inglés) en caso de que estén formados por un solo cilindro de grafito, o de pared múltiple ((MWCNT) por sus siglas en inglés) en caso de que estén formados por varios cilíndricos concéntricos de grafito (Delgado et al. 2010).

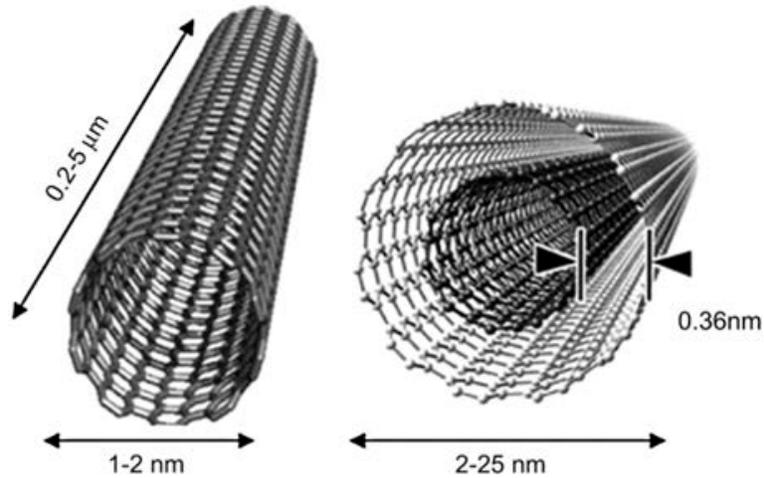


Figura 6 Representación de nanotubos de carbono de pared sencilla y múltiple.

Matemáticamente, los nanotubos de carbono se pueden definir en términos de un vector chiral (C_n) que determina la dirección en de enrollamiento de la hoja de grafeno que forma el nanotubo, y está definido por la ecuación 2:

$$C_n^{\rightarrow} = na_1^{\rightarrow} + ma_2^{\rightarrow}$$

Ecuación 2

Donde n y m son números enteros, a_1 y a_2 son los vectores unitarios de la red hexagonal del grafeno. La celda unitaria del nanotubo de carbono está dada por el vector chiral (C_n) y un vector de translación (T) orientado en la dirección del eje del nanotubo (ver figura 2.4) (Alcca Quispe 2002).

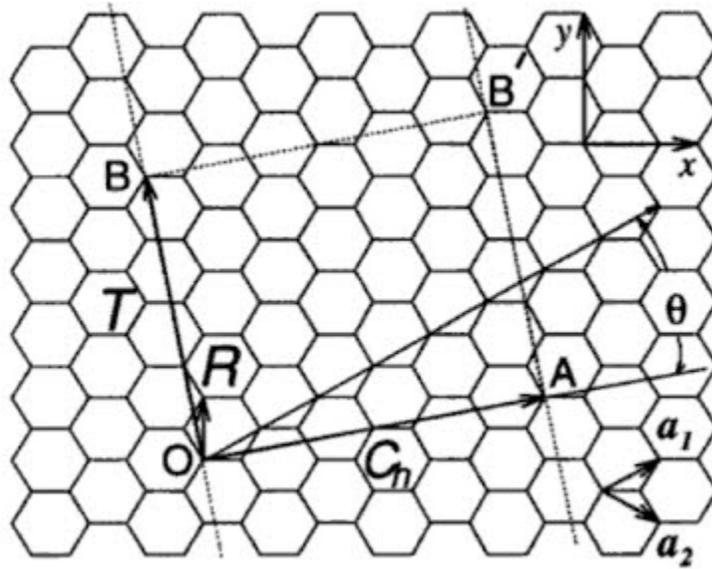


Figura 7 Celda unitaria para un nanotubo de carbono de pared sencilla.

En la figura 7 se puede observar que la circunferencia del nanotubo de carbono está dado por la magnitud del vector chiral (Alcca Quispe 2002), por lo que resultaría:

$$\pi d = |C_n \vec{r}| = |n a_1 \vec{r} + m a_2 \vec{r}| = \sqrt{n^2 a_1^2 + m^2 a_2^2 + 2 n m a_1 a_2 \cos \theta}$$

Ecuación 3

Donde d es el diámetro del nanotubo de carbono, como el ángulo entre los vectores a_1 y a_2 es de 60° y $|a_1 \vec{r}| = |a_2 \vec{r}| = a = 2.46 \text{ \AA}$ (Alcca Quispe 2002), se obtiene que el diámetro del nanotubo de carbono está dado por:

$$d = \frac{a \sqrt{n^2 + m^2 + n m}}{\pi}$$

Ecuación 4

Mientras que el ángulo chiral (ángulo entre el vector chiral y el vector unitario a_1) está dado por: $\cos \phi = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$ (Alcca Quispe 2002).

Ecuación 5

Los nanotubos de carbono de pared sencilla se pueden clasificar de acuerdo a los valores de los índices n y m como chiral ($n > m > 0$), armchair ($n = m$) y zigzag ($m = 0$) (Alcca Quispe 2002)(ver figura 8).

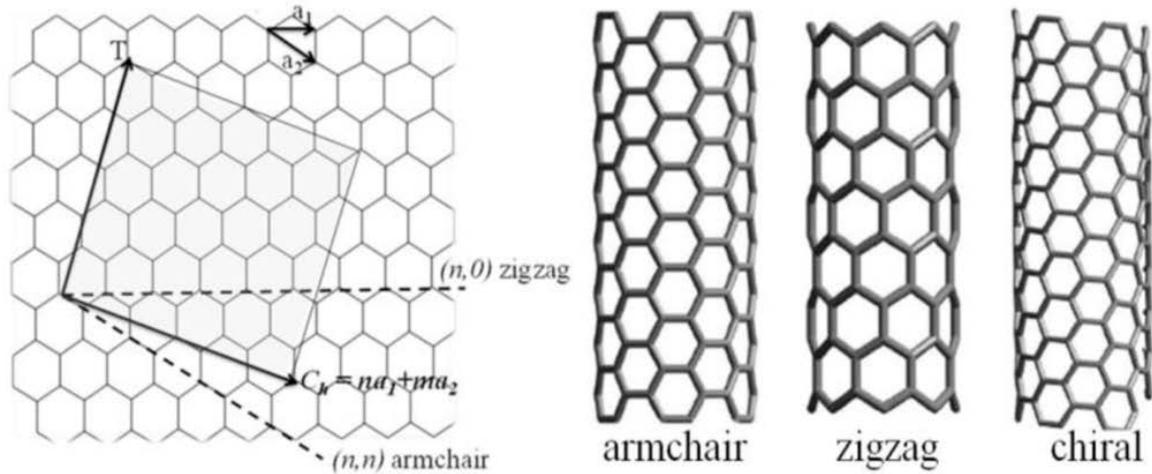


Figura 8 Distintas estructuras para nanotubos de carbono de pared sencilla.

Los nanotubos de carbono pueden comportarse como conductor o semiconductor dependiendo de los valores de sus índices n y m . Para que un nanotubo se comporte como un conductor se debe de cumplir la siguiente condición (Alcca Quispe 2002):

$$n - m = 3i$$

Ecuación 5

Donde i es un entero, por lo que la diferencia de los índices n y m debe ser un múltiplo de 3 para que un nanotubo de carbono tenga carácter metálico, en caso contrario se comportará como semiconductor(Alcca Quispe 2002). La figura 9 muestra esquemáticamente el carácter electrónico de los nanotubos de carbono en base a los valores de sus índices n y m .

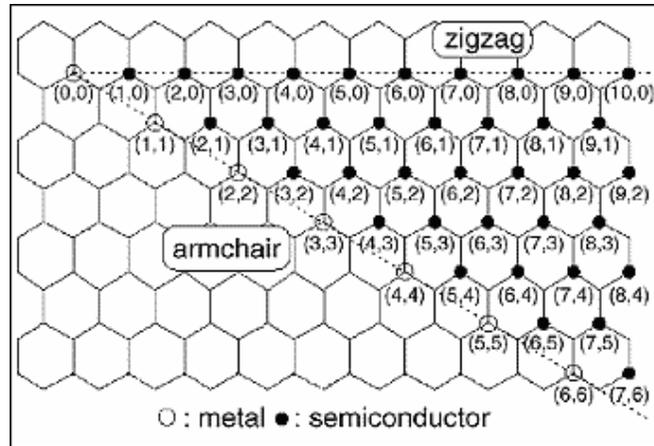


Figura 9 Representación esquemática del carácter electrónico de los nanotubos de carbono de pared sencilla.

2.1.1 Síntesis de Nanotubos de Carbono:

Descarga Eléctrica:

Esta técnica consiste en hacer pasar una corriente directa (80-100 A) a través de dos electrodos de grafito de alta pureza separados por una distancia de 1-2 mm, en una atmósfera de helio (500 torr). Durante la descarga eléctrica, se forma un depósito de nanotubos de carbono en el cátodo, mientras que el ánodo es consumido. Con esta técnica se descubrieron los nanotubos de carbono por primera vez por Ijima en 1991, y se ha reportado formación de nanotubos de pared múltiple con ella. También es posible producir nanotubos de pared sencilla por medio de descarga eléctrica al incluir un catalizador metálico en el proceso, entre los cuales se encuentran Gd, Co-Pt, Co-Ru, Co, Ni-Y, Rh-Pt, y Co-Ni-Fe-Ce. Para el caso de la mezcla de Ni-Y-grafito se ha logrado producir altos rendimientos (>90%) de nanotubos de carbono de pared sencilla con un diámetro promedio de 1.4 nm, por lo que actualmente la mezcla de Ni-Y-grafito es utilizada universalmente para producir nanotubos de carbono de pared sencilla con rendimientos altos. La figura 10 muestra un diagrama del método de descarga eléctrica para la síntesis de nanotubos de carbono (Terrones 2003).

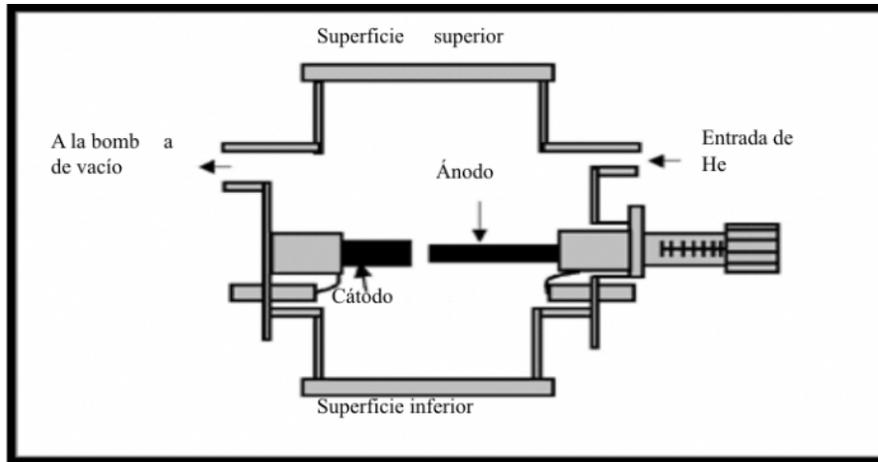


Figura 10 Diagrama del método de descarga eléctrica para la síntesis de nanotubos de carbono.

Vaporización de Grafito por Medio Láser:

Esta técnica consiste en vaporizar grafito por medio de láseres de alta energía dentro de un horno a 1200°C en una atmósfera de argón. Con esta técnica se ha logrado sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple, e incluso de pared sencilla cuando el proceso se lleva a cabo utilizando un catalizador metálico (Terrones 2003). La figura 11 muestra un diagrama de esta técnica.



Figura 11 Diagrama del método de síntesis de nanotubos de carbono por vaporización láser de grafito.

Depósito por Vapor Químico ((CVD) por sus siglas en inglés):

En esta técnica se sintetizan nanotubos de carbono es por medio de la descomposición térmica de un hidrocarburo (normalmente metano) alrededor de nano partículas catalíticas metálicas (Co, Ni, Pd, Fe, Pt, etc.) depositado sobre un sustrato de silicio, grafito o sílica a temperaturas cercanas a los 1200°C. El diámetro de los nanotubos sintetizados los determina el tamaño de las nano partículas catalíticas. Con este método se ha reportado la síntesis tanto de nanotubos de pared múltiple como de pared sencilla (Terrones 2003).

Se han propuesto dos mecanismos para explicar la síntesis de nanotubos de carbono por esta técnica, el primero consiste en que el hidrocarburo se descompone en la superficie de la partícula metálica en carbono e hidrógeno, posteriormente se difunde en el metal y por último se precipita en el otro extremo formando el nanotubo de carbono y la partícula metálica queda en la punta del nanotubo (ver figura 12). El otro mecanismo propuesto consiste nuevamente en la descomposición del hidrocarburo en la partícula metálica y la difusión posterior del carbono sobre el metal, pero la nano partícula queda en la base del nanotubo de carbono durante todo el crecimiento (Lehman et al. 2011) (ver figura 12).

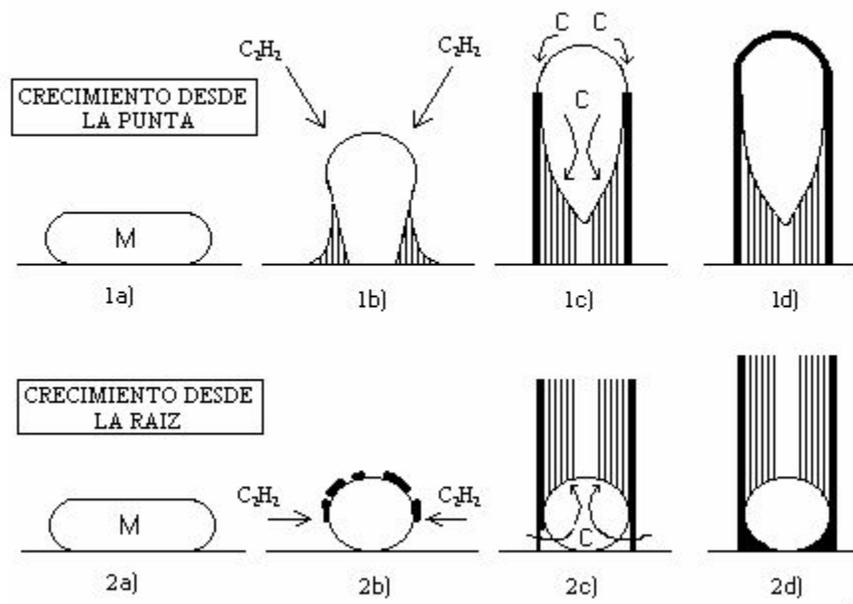


Figura 12 Distintos mecanismos posibles para el crecimiento de nanotubos de carbono sobre una partícula catalítica. 1 a) El nanotubo crece en el interior de la partícula, por lo que la partícula queda en la punta del nanotubo al final del crecimiento. 2 a) El nanotubo crece en el exterior de la partícula por lo que la partícula se queda en la base del nanotubo al final del crecimiento.

2.3 Diamante:

El diamante es una estructura de carbono en donde cada átomo presenta hibridación tipo sp^3 y forma enlaces covalentes tipo σ con otros cuatro átomos de carbono, con un ángulo de enlace de 109.5° , y una distancia de enlace de 1.4 Å, formando una estructura cúbica. La estructura cristalina del diamante está formada por las tres familias de planos (111), (1 0 0) y (1 1 0), los cuales forman la celda unitaria del diamante (Diamonds 1953). Los cuatro enlaces tipo σ y la corta distancia entre ellos es la razón de la dureza extrema que presenta el diamante (10 Mohs) y de su alta densidad (3.5 g/cm^3). Debido a que los enlaces sigma no permiten la dislocación de electrones, esto provoca que el diamante se comporte como aislante con un band gap de 5.5 eV, haciéndolo transparente en las regiones de infrarrojo, visible y ultra violeta del espectro electromagnético. De acuerdo a su tamaño de grano el diamante se puede clasificar en mono cristalino, micro cristalino ((MCD) por sus siglas en inglés), nano cristalino (NCD), y ultra nano cristalino (UNCD) (Gopalakrishnan & Subramanyam 2002).

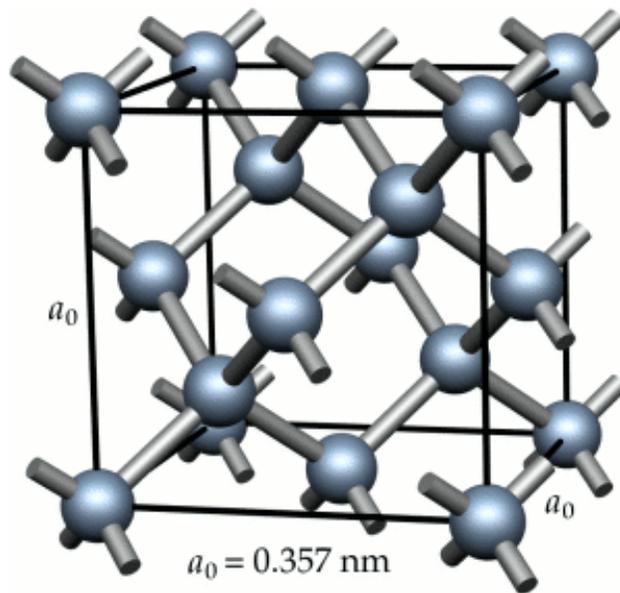


Figura 13 Estructura del Diamante

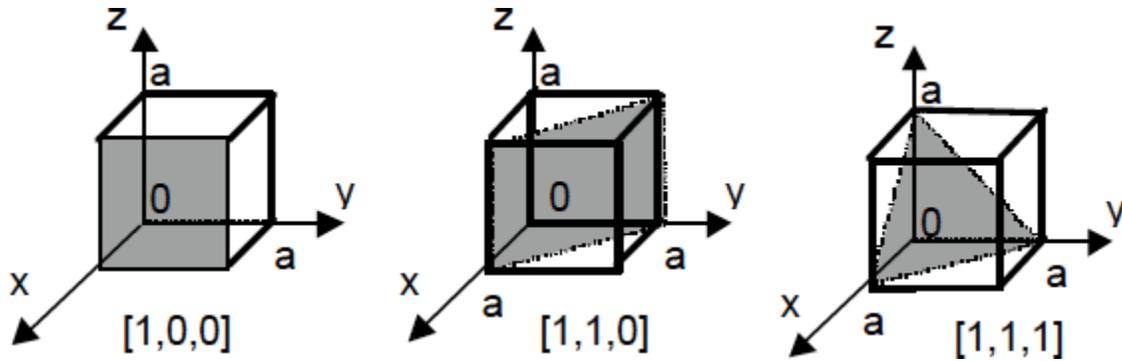


Figura 14 Representación esquemática de los tres planos cristalinos que forman al diamante.

Diamante Mono cristalino:

También conocido como diamante en bulto, consta de un solo cristal de dimensiones macroscópicas.

Diamante Micro Cristalino (MCD):

Consta de cristales de diamante con tamaños de grano mayores a cientos de nanómetros, y las fronteras entre los granos usualmente son de grafito o carbón amorfo (Chimowa 2011).

Diamante Nano Cristalino (NCD):

Es más liso que el MCD y su tamaño de grano está entre 10-100 nm, y tienen gran número de fronteras de grano con impurezas de grafito (Chimowa 2011).

Diamante Ultra Nano Cristalino (UNCD):

Es mucho más liso y denso que el NCD, con tamaños de grano entre 2-10 nm, son el resultado de mecanismos de re nucleación comunes en plasmas ricos en argón (Mitura et al. 2006).

2.3.1 Síntesis del Diamante

Método de Alta Presión Alta Temperatura (HPHT) por sus siglas en inglés:

Este método fue desarrollado por General Electric en 1955, en el cual se simula las condiciones en las que el diamante se forma en la naturaleza. El proceso consta de comprimir grafito utilizando una prensa hidráulica hasta alcanzar presiones de 5-10 GPa, y simultáneamente es calentado a temperaturas de 1200-1300°C en presencia de un catalizador metálico, hasta disolver el grafito en el catalizador. Una vez disuelto el grafito, éste recristaliza en forma de diamante a temperatura y presión normal, y finalmente se recupera el diamante disolviendo en catalizador metálico en un ácido. Este método se utiliza principalmente para sintetizar diamante mono cristalino para uso como joyería y abrasivos (Chimowa 2011).

Método de Detonación:

En esta técnica, los diamantes son sintetizados detonando una mezcla de trinitrotolueno (TNT) y exógeno, durante la detonación, parte del carbono contenido en los explosivos se cristaliza en forma de diamante, y posteriormente se enfrían rápidamente los productos de la explosión para evitar que el diamante se transforme en grafito. La detonación se lleva a cabo en una cámara cerrada llena con agua, o un gas inerte, el cual actúa como medio enfriador. Entre más alto sea el calor específico del medio enfriador, mayor es la conversión a diamante (la cual puede llegar hasta el 90%). Este método se utiliza para la síntesis de diamante nano cristalino (NCD) (Kazi 2014).

Método de Depósito Por Vapor Químico (CVD):

La técnica de depósito por vapor químico (CVD) consiste en la formación de una película delgada sobre un sustrato a partir de un gas a una presión y temperatura adecuada. En el caso de la síntesis del diamante, se utiliza un hidrocarburo como fuente de carbono (por lo general metano) diluido en hidrógeno (1%CH₄, 99%H₂). Los gases son disociados a altas temperaturas con el objetivo de formar radicales CH₃, CH₂, CH, C y H, una forma de llevar

a cabo esta disociación es haciendo pasar a los gases precursores por un filamento caliente (el filamento se calienta a temperaturas cercanas a los 2000°C). Una vez disociados los gases precursores, los radicales derivados del metano se adhieren a la superficie formando enlaces con otros átomos de carbono adheridos al sustrato, mientras que el hidrógeno disociado remueve átomos de hidrógeno de los radicales libres y ataca químicamente al carbón tipo sp^2 , formando gradualmente cristales de diamante en la superficie del sustrato. (Bakar et al. 1987) La siguiente figura muestra un esquema de la técnica por depósito de vapor químico (CVD).

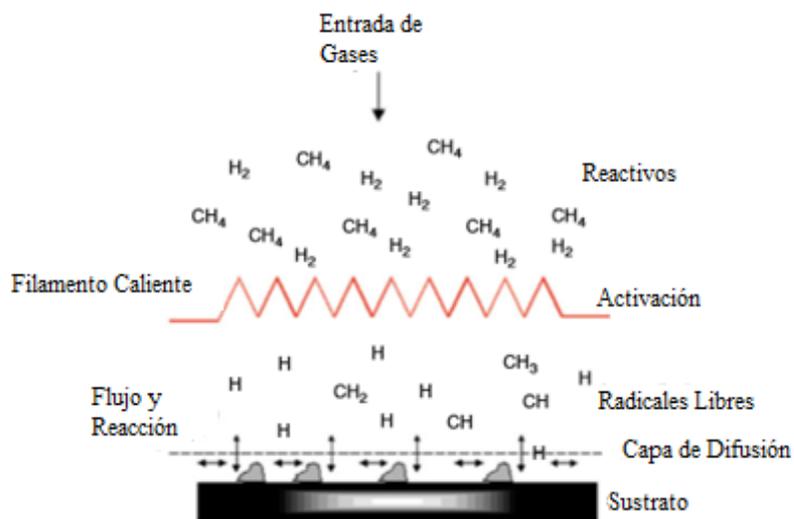


Figura 15 Esquema de la técnica de depósito por vapor químico (CVD) (Bakar et al. 1987)

Exposición de Grafito a Radiación Gamma:

Las técnicas para la síntesis de diamantes mencionadas anteriormente requieren de mucha energía, por lo que resulta en costos muy elevados al utilizarla. Una técnica alterna propuesta en este trabajo consiste en irradiar con rayos gamma láminas de grafito con el objetivo de formar nanos diamantes. Hasta el momento no se ha reportado el uso de radiación gamma para la síntesis de diamante, sin embargo sí se ha reportado la síntesis de nano diamantes utilizando rayos X (For et al. 2006).

2.3.2 Propiedades del Diamante:

El diamante es conocido por sus propiedades extremas, lo cual lo hace ideal para múltiples aplicaciones. Algunas de sus propiedades son su alta conductividad térmica, su alto band gap (5.5 eV) lo cual lo hace transparente en el rango IR-UV del espectro electromagnético y permite que se comporte como un aislante eléctrico, y su dureza extrema (10 Mohs) (Fabisiak & Saryga 2009). Otra propiedad importante del diamante es su biocompatibilidad debido a que posee un peso atómico similar al tejido biológico, haciéndolo ideal para implantes y otras aplicaciones médicas (Fabisiak & Saryga 2009). La siguiente tabla compara distintas propiedades del diamante con el titanio y acero inoxidable.

Tabla 2 Comparación de distintas propiedades del diamante crecido por CVD con el titanio y acero inoxidable(Kazi 2014).

Propiedad	Diamante Crecido por CVD	Titanio	Acero Inoxidable
Dureza (kg/mm ²)	10000	230	210
Módulo de Young (GPa)	1000	120.2	215.3
Módulo de Bulto (GPa)	442	108.6	166
Conductividad Térmica (W/cm*C)	20	0.21	0.16
Expansión Térmica (*10 ⁻⁸ K ⁻¹)	1.1	1.8	17.2

2.4 Diamante Negro (Carbonado)

El diamante negro, también conocido como carbonado es un mineral que consiste en un agregado poli cristalino de partículas de diamante ordenadas aleatoriamente con inclusiones de elementos distintos al carbono y tamaños de grano de 10-50 μm . Su color negro se debe a la presencia de grafito, carbón amorfo y varios óxidos metálicos. Este mineral fue descubierto en Brasil en 1841 y su nombre hace referencia a su color negro (carbonado significa quemado en portugués), y solo se encuentra en forma natural en Brasil y África Central. El carbonado es altamente poroso, opaco y tiene una dureza incluso superior al diamante convencional por lo que es ideal para aplicaciones industriales como perforaciones (Haggerty 2014).



a)



b)

Figura 16 a) Carbonado en bruto, b) carbonado pulido para producir un diamante negro.

2.4.1 Composición Química del Carbonado:

El carbonado contiene inclusiones de metales y aleaciones metálicas entre sus granos como Fe, Ni, Fe-Ni, Cr, Fe-Cr, Ti, W, Fe-Cr-V, Si, SiC y TiC (Haggerty 2014). La presencia de estos metales junto con fases de grafito y carbón amorfo es lo que le da el color negro característico al carbonado (Kagi et al. 1994), otras impurezas presentes en el carbonado son Nitrógeno (20-500 ppm), Hidrógeno (100-500 ppm) y trazos de gases nobles (Ne, Ar, Xe), por lo que el espectro infrarrojo del carbonado muestra picos característicos de enlaces C-H (Haggerty 2014).

2.4.2 Orígenes del Carbonado:

Se han propuesto distintas hipótesis para la formación del carbonado como impacto por meteoritos la cual explica la presencia de metales raros en el carbonado. Otra hipótesis propuesta es la de la formación inducida por radiación, en la cual se propone que los micro diamantes encontrados en el carbonado se formaron por exposición a radiación ionizante de átomos de carbono presentes en mineraloides de carbono-uranio, lo cual explicaría la presencia de gases nobles como Ne y Xe en el carbonado (Haggerty 2014).

2.4.3 Síntesis del Carbonado:

Se han realizado numerosos intentos para la síntesis del carbonado por medio del método de alta presión alta temperatura (HPHT, pero hasta la fecha ninguno de los intentos ha logrado sintetizar este material, por lo que el método HPHT es inapropiado para replicar las propiedades del carbonado (Haggerty 2014). Sin embargo, sí se ha logrado obtener películas negras de diamante crecido por CVD texturizando la superficie de las películas con pulsos láseres de alta intensidad (Calvani et al. 2016).

2.4.4 Propiedades del Carbonado:

Estudios realizados en Los Alamos National Laboratories han demostrado que el carbonado es extremadamente duro, incluso supera la dureza del diamante convencional. Las muestras de carbonado analizadas en ese estudio mostraron una dureza de 95.1-122.6 GPa, mientras que la dureza del diamante de calidad de gema es de 60-120 GPa, y el diamante crecido por CVD tiene una dureza de 80-100 GPa (Haggerty 2014).

2.4.5 Aplicaciones del Carbonado:

Abrasivos: Debido a su dureza extrema el carbonado es ideal como abrasivo en herramientas pulidoras y cortadoras, incluso es superior al diamante convencional en este tipo de aplicaciones (Lehman et al. 2011).

Energía Solar: El diamante negro se ha propuesto para la construcción de fotocátodos de alta temperatura en dispositivos de foto emisión termoiónica (PETE) debido a su alta conductividad térmica y a diferencia del diamante convencional, el diamante negro posee una alta absorbanza en el espectro solar (Calvani et al. 2016).

3. Técnicas de Caracterización:

3.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que involucra la dispersión inelástica de la luz por átomos o moléculas, proporcionando información sobre los modos de vibración molecular, lo cual permite identificar la estructura molecular y composición química de la muestra (Popp & Kiefer 2000).

3.1.2 Fundamentos de la Espectroscopía Raman

El principio de la espectroscopía Raman se puede explicar pensando en la luz como una partícula (fotón). Cuando el fotón interactúa con la muestra, en ocasiones chocará con una molécula y rebotará. Si la colisión es inelástica, el fotón puede perder energía al hacer vibrar a la molécula resultando en que la luz dispersada sea de mayor longitud de onda que la incidente (dispersión Stokes). Otra posibilidad es que el fotón absorba energía de la molécula al colisionar con ella, resultando en que la luz dispersada sea de menor longitud de onda que la incidente (dispersión anti Stokes), o bien la colisión también puede ser elástica, resultando en que la luz dispersada sea de la misma longitud de onda que la incidente (dispersión Rayleigh). Todo lo anterior se puede visualizar como transiciones energéticas en la molécula que interactúa con la luz (ver figura 17), en el caso de la dispersión elástica, un electrón se encuentra en un estado de vibración base, cuando la luz incidente colisiona con la molécula, el electrón es promovido a un estado energético mayor, y eventualmente baja al estado base resultando en la emisión de luz con la misma frecuencia que la anterior. En el caso de la dispersión Stokes, el electrón se encuentra de nuevo en el estado base, al interactuar con la luz es promovido a un nivel energético mayor, pero al relajarse baja a un estado energético por encima del estado base, resultando en la emisión de luz con menor frecuencia que la luz incidente. Mientras que para el caso de

dispersión anti Stokes, el electrón se encuentra inicialmente en un estado energético por encima del base, al interactuar con la luz incidente es promovido a un estado energético mayor al inicial, y finalmente se relaja bajando al estado base, resultando en la emisión de luz con mayor frecuencia que la luz incidente(Popp & Kiefer 2000).

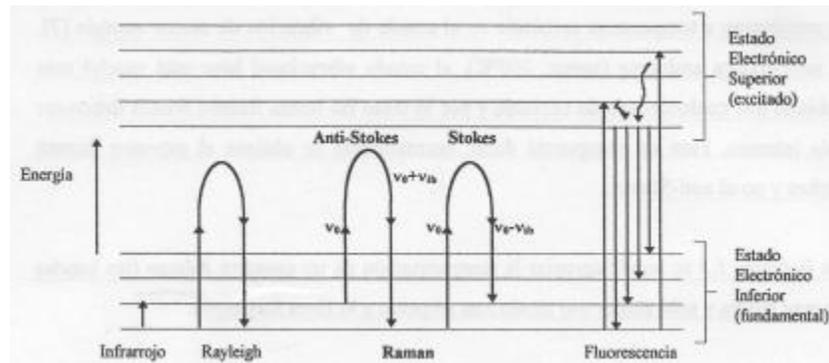


Figura 17 Diagrama de transiciones energética durante la espectroscopía Raman (Popp & Kiefer 2000)

El número de fotones dispersados está relacionado con el tamaño electrónico de la molécula, por lo que moléculas basadas en carbono (como el benceno) dispersarán más fotones que moléculas como el agua, haciendo la espectroscopía Raman ideal para analizar materiales basados en carbono(Popp & Kiefer 2000).

3.1.3 Análisis de Materiales basados en Carbono con Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una de las mejores técnicas para caracterizar la estructura molecular de los materiales basados en carbono, ya que cada banda en el espectro Raman representa un modo de vibración asociado a un enlace en la molécula (Hodkiewicz & Scientific 210AD). A continuación, se presentan bandas del espectro Raman asociados a distintos materiales basados en carbono:

- **Banda G:** El estiramiento de los enlaces C-C debido a la hibridación tipo sp^2 da origen a la banda G ubicada en los 1582 cm^{-1} , por lo que esta banda aparece en todos los materiales gráficos como el grafito, grafeno y nanotubos de carbono, en el caso del grafeno esta banda se manifiesta como un pico angosto, mientras que en

el caso de los nanotubos de carbono se observan varios picos cercanos a los 1582 cm^{-1} (Dresselhaus et al. 2010).

- **Modo de Vibración Radial (RBM):** Esta serie de picos aparecen entre 120-250 cm^{-1} , y corresponden a modos de vibración en dirección radial, por lo que se consideran característicos de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT), y la posición de estos picos indican el diámetro de los nanotubos de acuerdo a la siguiente correlación $\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B$, donde ω_{RBM} es la frecuencia del pico RBM en cm^{-1} , A y B son constantes empíricas con valores típicos de $A=234 \text{ cm}^{-1}$, $B=10 \text{ cm}^{-1}$ (Journal & Volume 2012).
- **Banda G' o 2D:** Todos los materiales basados en carbono con hibridación de tipo sp^2 muestran esta banda en el rango de 2500-2800 cm^{-1} , y se considera junto con la banda G característica de los materiales gráfiticos. La banda 2D puede ser usada para distinguir entre grafeno de una, dos, tres, cuatro capas o grafito en bulto, por lo general entre más intensa es la banda 2D con relación a la banda G menor es el número de capas gráfitica presentes en la muestra, para el caso del grafeno de una sola capa la banda 2D debe ser de aproximadamente el doble de intensidad que la banda G (Dresselhaus et al. 2010).
- **Banda D:** Esta banda se debe a desorden o defectos estructurales en materiales de carbono con hibridación sp^2 , aparece cerca de los 1350 cm^{-1} y se utiliza como medida de la calidad del material gráfitico caracterizado, por lo general entre más intensa es esta banda mayor número de defectos estructurales posee el material que pueden alterar sus propiedades (menor calidad). (Dresselhaus et al. 2010)
- **Banda SP3:** Esa banda aparece en los 1332 cm^{-1} y se debe a la presencia de carbono tipo sp^3 por lo que se considera característica del diamante. En el caso del diamante mono cristalino y micro cristalino aparece como un pico angosto, mientras que para el diamante nano cristalino aparece como una banda que por lo general se hace más ancha al disminuir el tamaño de grano. (Filik 2005)
- **Bandas TPA:** Una banda aparece cerca de los 1500 cm^{-1} , mientras que otra aparece cerca de 1140 cm^{-1} , y se especula que se deben a la presencia de enlaces tipo acetileno en las fronteras de grano de la muestra, son consideradas característica del diamante ultra nano cristalino (UNCD). (Johnson & Carlisle 2005)

3.2 Espectroscopía Infrarrojo:

En la espectroscopía infrarrojo se hace pasar luz en el infrarrojo medio (4500-400 cm^{-1}) sobre la muestra para inducir vibraciones moleculares. Las frecuencias que puede absorber la muestra son únicas para cada compuesto, y dependen de la fuerza de enlace y de los átomos que forman la muestra a analizar, por lo que el espectro de absorción infra rojo es único para cada material y cada pico en el espectro corresponde a un enlace específico. El espectro de absorción en el infrarrojo se mide graficando el porcentaje de transmitancia en el eje y contra la longitud de onda de absorción (por lo general medida en cm^{-1}). Para que un modo de vibración molecular sea activo en el infrarrojo, debe ocurrir un cambio en el momento dipolar de la molécula al absorber la luz infrarroja, por lo que las moléculas diatómicas homonucleares (O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) no presentan espectro de absorción infrarrojo, y tampoco los gases monoatómicos por no tener enlaces y por lo tanto no tienen modos de vibración activables (Gompel n.d.).

La frecuencia de vibración para moléculas simples se puede calcular utilizando el modelo del oscilador armónico, en donde se supone que los átomos que forman las moléculas son masas unidas por resortes (enlaces químicos), para una molécula diatómica la frecuencia de absorción está dada por la siguiente ecuación (Gompel n.d.).

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 * m_2}}$$

Ecuación 6

Donde k es la constante de resorte (fuerza de enlace), m_1 y m_2 son las masas de los átomos de las moléculas y c es la velocidad de la luz en el vacío. A continuación, se presentan valores de la constante de enlace para enlaces simples, dobles y triples.(Gompel n.d.)

- Enlace simple: $k= 5*10^5$ dinas/cm
- Enlace doble: $k=10*10^5$ dinas/cm

- Enlace triple: $k=15 \cdot 10^5$ dinas/cm

Algunos modos de vibración que presentan las moléculas son:

- Modo de estiramiento: la distancia entre los átomos aumenta o disminuye, el cual puede ser simétrico o asimétrico.(Gompel n.d.)
- Modo de doblado: La posición de uno de los átomos cambia con respecto a un eje.(Gompel n.d.)
- Modo de tijera: Una molécula se dobla hacia adentro y hacia afuera.(Gompel n.d.)
- Modo Rocking: Un enlace es torcido junto con varios átomos adyacentes.(Gompel n.d.)

La siguiente figura ejemplifica los modos de vibración mencionados anteriormente.



Figura 18 Distintos modos de vibración molecular

3.2.2 Análisis de películas de carbono con espectroscopía infrarroja:

La espectroscopía infrarroja permite detectar distintos enlaces químicos en las películas de carbono, asociados a distintos modos de vibración molecular, por lo cual es un gran complemento para la caracterización de materiales basados en carbono (Chu & Li 2006). La tabla 3 muestra distintos modos de vibración asociados a películas de carbono.

Tabla 3 Distintos modos de vibración asociados a sus respectivos enlaces químicos para películas de carbono (Chu & Li 2006).

Número de onda (cm ⁻¹)	Configuración	Enlace	Alifático o Aromático	Simétrico o Asimétrico
3300	sp ¹			
3085	sp ²	CH ₂	Alifático	A
2990-3000	sp ²	CH	Aromático	
2975	sp ²	CH	Alifático	S
2955	sp ³	CH ₂	Alifático	S
2920	sp ³	CH ₃		A
2885	sp ³	CH ₂		A
2855	sp ³	CH		
1480	sp ³	CH ₃		S
1450	sp ³	CH ₂		S
1430	sp ³	CH	Aromático	
1415	sp ³	CH ₂	Alifático	A
1398	sp ³	(CH ₃) ₃		A
1375	sp ³	CH ₃		
C-C				S
2180	sp ²			S
1640	sp ²		Alifático	
1580	sp ² /sp ³		Aromático	
1515	sp ² /sp ³			
1300-1270	sp ² /sp ³			
1245	sp ² /sp ³			

3.2.2 Espectro Infrarrojo del Diamante:

Para el caso del diamante, se debe observar absorción entre 1800-2700 cm⁻¹, debido a los enlaces de carbono-carbono en el diamante, también se puede llegar a observar una banda angosta en 3100 cm⁻¹ debido al contenido de hidrógeno en la muestra, y por último también se puede observar absorción en la región de 1500-1000 cm⁻¹ en caso que la muestra contenga nitrógeno.(Brucker n.d.) La siguiente figura muestra el espectro infrarrojo típico para el diamante.

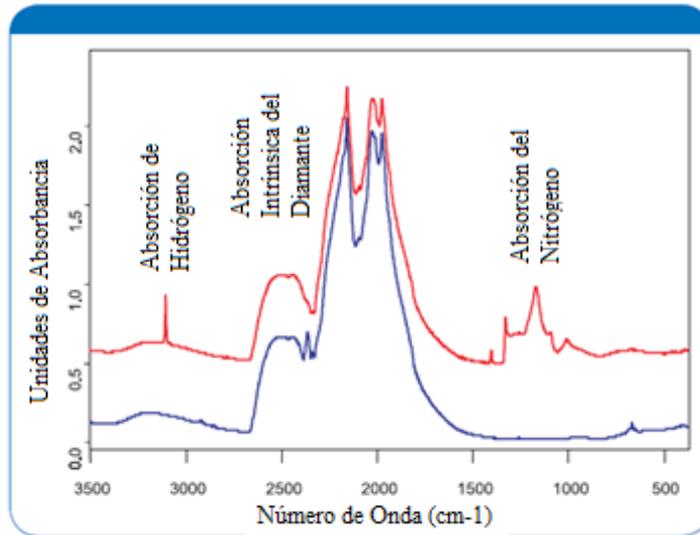


Figura 19 Espectro de Absorción infrarroja para el diamante.(Brucker n.d.)

3.3 Espectroscopía de Foto Electrones por Rayos X (XPS)

Al irradiar una superficie con rayos X, se genera emisión de electrones debido al efecto fotoeléctrico y a los electrones Auger. La energía cinética de los electrones emitidos está dada por la siguiente ecuación:

$$K = h\nu - E_b - W$$

Ecuación 7

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_b es la energía de amarre del orbital donde estaba ubicado el electrón emitido y W es la función de trabajo del equipo utilizado (Chu & Li 2006). En la siguiente figura se puede apreciar el proceso de emisión de electrones debido al efecto fotoeléctrico.

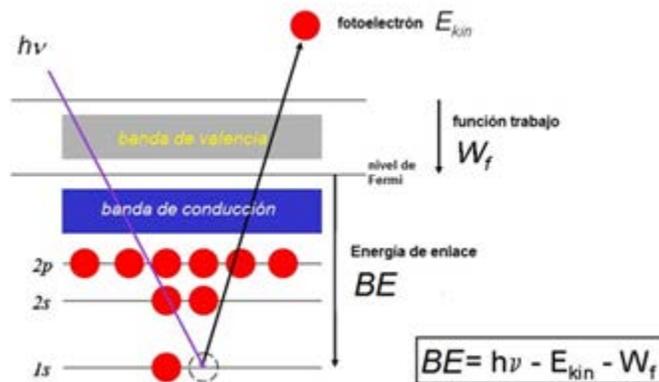


Figura 20 Esquema de la emisión de electrones por medio del efecto fotoeléctrico

El espectro XPS se mide graficando el número de conteos contra la energía de amarre. Como cada elemento tiene una serie de energías de amarre características, esta técnica se puede utilizar para determinar la composición química de una superficie calculando la contribución al área total de cada pico en el espectro. Como las energías de amarre varían ligeramente (0-3eV) dependiendo del potencial químico y polarización del compuesto, esta técnica también proporciona información sobre los estados de oxidación de cada elemento identificado (Chu & Li 2006).

Una de las limitantes de la espectroscopia XPS es que no puede detectar hidrógeno, sin embargo, si distingue entre carbono tipo sp^3 y carbono tipo sp^2 por lo que es una técnica excelente para caracterizar películas de carbono, y una vez desconvolucionada la señal XPS del carbono, se puede determinar la fracción que se encuentra en cada estado de hibridación (Chu & Li 2006). La siguiente tabla muestra valores de energía de amarre para distintos estados químicos del carbono.

Tabla 4 Energías de Amarre para distintos estados químicos del carbono. (Chu & Li 2006)

Estado químico	Energía de amarre (eV)
C-O-C	~286
O-C=C	288.5
sp^3	284.15
sp^2	285.5

3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una de las mejores técnicas disponibles actualmente para la caracterización de nano materiales ya que las distintas señales que produce pueden proporcionar mucha información sobre la muestra, como su morfología (imágenes de fondo oscuro), su estructura cristalina (patrón de difracción), y la composición química de la muestra (análisis EDS) (Williams & Carter 2009).

Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM):

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), es utilizada debido a que la longitud de onda del electrón permite alcanzar resoluciones del orden nanométrico e incluso atómico debido a la pequeña longitud de onda que posee el electrón en función del voltaje de aceleración aplicado (Williams & Carter 2009). El límite teórico de resolución de un microscopio electrónico de transmisión se puede aproximar con la ecuación 8.

$$\delta = \frac{1.2\lambda}{\beta}$$

Ecuación 8

Donde δ es el límite de resolución, λ es la longitud de onda del electrón, y β es el semi ángulo de colección.

La ecuación propuesta por Louise de Broglie relaciona la longitud de onda del electrón con su momento (ecuación 9)

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Ecuación 9

Donde λ es la longitud de onda del electrón y p es su momento.

Dicha ecuación se puede expresar en términos de la energía del electrón (ignorando los efectos relativistas), resultando en la ecuación 10 (Williams & Carter 2009):

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 eV)^{\frac{1}{2}}}$$

Ecuación 10

Donde λ es la longitud de onda del electrón, h es la constante de Planck, m_0 es la masa del electrón, e es la carga del electrón, y V es el voltaje de aceleración aplicado en el microscopio. Para voltajes del orden de 100kV no se pueden ignorar los efectos relativistas, debido a que los electrones se mueven a velocidades de aproximadamente media velocidad de la luz para esos casos. La tabla 5 muestra longitudes de onda del electrón para distintas *velocidades (relativistas y no relativistas)*(Williams & Carter 2009).

Tabla 5 Longitudes de onda del electrón en función del voltaje aplicado (Williams & Carter 2009).

Propiedades de Electrones Como Función de Su Voltaje de Aceleración				
Voltaje de Aceleración (kV)	Longitud de Onda No Relativista (nm)	Longitud de Onda Relativista (nm)	Masa (m_0)	Velocidad (10^8 m/s)
100	0.00386	0.0037	1.196	1.644
120	0.00352	0.00335	1.235	1.759
200	0.00273	0.00251	1.39 1	2.086
300	0.00223	0.00197	1.587	2.33
400	0.00193	0.00164	1.783	2.484
1000	0.00122	0.00087	2.957	2.823

Señales Producidas por el Microscopio Electrónico de Transmisión:

Los electrones son un tipo de radiación ionizante, por lo que son capaces de arrancar electrones de las primeras órbitas de la muestra, produciendo en el proceso una serie de señales secundarias que proporcionan mucha información adicional sobre la muestra. Algunas de las señales producidas por el haz de electrones al pasar por la muestra son: electrones retro dispersados, electrones secundarios (electrones arrancados de la muestra), rayos X característicos (EDS), haz directo (imagen TEM), electrones dispersados elástica e

inelásticamente (patrón de difracción)(Williams & Carter 2009), dichas señales son resumidas en la figura 22.

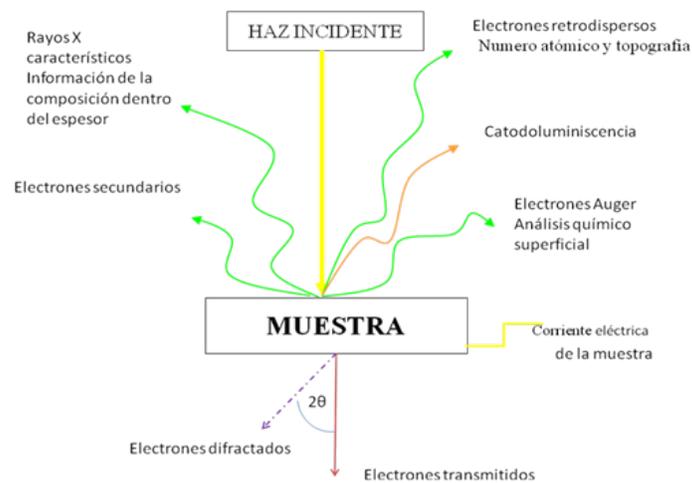


Figura 21 Señales generadas por el haz de electrones al pasar por la muestra.

Cada señal producida por el haz de electrones al interactuar con la muestra nos proporciona distinta información sobre la misma. El haz directo (electrones que no sufrieron ningún tipo de dispersión) nos proporciona la imagen de transmisión del espécimen, mientras que los electrones dispersados nos permite obtener un patrón de difracción, del cual se puede calcular las distancias interplanares de la muestra y a partir de allí conocer su estructura cristalina. Los rayos X característicos son generados cuando electrones de las últimas órbitas sustituyen a los electrones arrancados de las primeras órbitas por el haz de electrones, emitiendo un fotón de rayo X. Cada elemento en la tabla periódica posee un espectro de rayos X característico, por lo que la señal de rayos X emitida por la muestra nos permite conocer su composición química (EDS). Los electrones retro dispersados, y electrones secundarios generan las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM)(Williams & Carter 2009).

Difracción:

De todas las señales secundarias generadas por el microscopio electrónico de transmisión, el patrón de difracción es el más importante en este trabajo ya que nos permite conocer la estructura cristalina, y por lo tanto la fase específica formada en la síntesis de las películas

de carbono. El patrón de difracción es generado por los electrones dispersados elástica e inelásticamente al pasar entre dos planos cristalinos paralelos del espécimen. La condición para observar la difracción es que el haz incidente debe estar en fase con el haz difractado, lo cual implica que en la trayectoria recorrida por el haz de electrones debe haber un número entero de longitudes de onda del haz utilizado (ver figura 22)(Williams & Carter 2009).

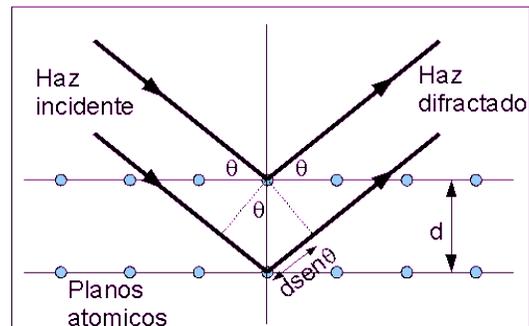


Figura 22 Esquema de un haz de electrones difractado al pasar entre dos planos cristalinos paralelos.

En el esquema anterior (figura 22) d es la distancia entre dos planos paralelos del espécimen (distancia interplanar), θ es el ángulo de incidencia, y la trayectoria recorrida por el haz dispersado es $AB+BC$. Tanto el segmento AB como el segmento BC miden $d \sin \theta$. Aplicando la condición de difracción, se obtiene:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación 11.

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de electrones, d es la distancia interplanar, y θ es el ángulo de incidencia.

La ecuación anterior es conocida como la ley de Bragg, la cual permite calcular las distancias interplanares al conocer el ángulo de incidencia y la longitud de onda del haz incidente(Williams & Carter 2009). El ángulo de incidencia es proporcional a la distancia entre el centro del haz directo y el electrón difractado, por lo que se puede calcular las distancias interplanares de la muestra conociendo las distancias entre el haz directo y los electrones dispersados(Williams & Carter 2009)

4. Metodología:

4.1 Síntesis de películas de carbono por CVD:

Se depositaron películas de carbono por medio de una descomposición catalítica del metano (CH_4) sobre un sustrato de acero inoxidable. Dicha descomposición se llevó a cabo en un reactor horizontal tipo CVD (ver figura 23), el cual consiste un tubo de cuarzo de 64 mm de diámetro externo y de 1.5 m de largo dentro de un horno de tres zonas, en el cual se colocaron cinco láminas de acero inoxidable de 1 cm^2 en cada experimento, luego se procedió con hacer un vacío en el reactor hasta alcanzar una presión de 2 mTorr con el objetivo de purgar el oxígeno de él. Posteriormente se hizo fluir hidrógeno a 70 sccm con el objetivo de barrer el oxígeno residual en el tubo y crear una atmósfera reductora a una presión de 730 torr y se calentaron las paredes del reactor hasta alcanzar una temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$, una vez alcanzada la temperatura deseada se hizo fluir metano a 9.2 sccm, manteniendo el mismo flujo de hidrógeno que en el paso anterior. Una vez terminado el tiempo de crecimiento deseado, se cortaron los flujos de ambos gases, se apagó el sistema de calentamiento del reactor y se volvió hacer vacío con el objetivo de frenar la reacción. Los tiempos de crecimiento se variaron desde 15 minutos, 5 minutos y 1 minuto para observar el efecto del tiempo de reacción y flujos de metano e hidrógeno sobre la morfología, estructura y calidad de las películas depositadas. Las condiciones de crecimiento se resumen en la tabla 6.

Tabla 6 Condiciones de Crecimiento de las películas de carbono.

Condiciones Experimentales	
Temperatura (°C)	850
Presión (Torr)	730
Flujo de Metano (CH₄) (sccm)	9.2
Flujo de Hidrógeno (H₂) (sccm)	70
Tiempo de Crecimiento (min)	15, 5, 1

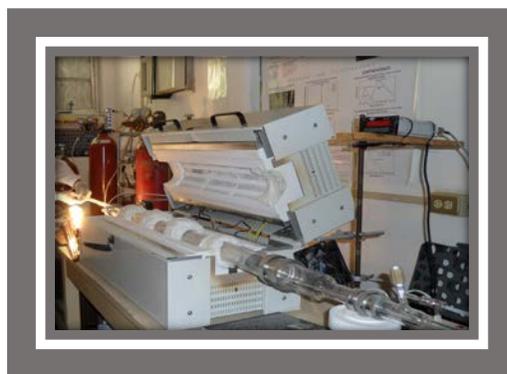


Figura 23 Reactor Tipo CVD donde se depositaron las películas de carbono

4.2 Irradiación de las películas de carbono:

Una vez sintetizadas las películas de carbono, el siguiente paso fue irradiarlas con rayos gamma distintas dosis de radiación gamma con el objetivo de romper los enlaces C-C y formar nanotubos de carbono. Para ello se contó con un equipo Gammacell modelo 220 Excel (mostrado en la figura 4.2), el cual cuenta con una fuente de radiación de cobalto 60, y una tasa de dosis de 0.9 Gy/segundo, la dosis de radiación se controló en base al tiempo de exposición de cada muestra, y se varió desde 25-100kGy dejando una muestra como sin irradiar como blanco en cada experimento.



Figura 24 Equipo Gammacell con una fuente de radiación de Cobalto-60, ubicado en el Laboratorio de Física de Radiación de la Universidad de Sonora.

4.3 Caracterización de las muestras:

Por último, las muestras se caracterizarán con espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía de foto electrones por rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), y microscopía electrónica de barrido (SEM), con el objetivo de observar las distintas fases de carbono que se formaron en las películas, el número de defectos, tamaños de grano, morfología de las mismas.

5 Resultados y Discusión

5.2 Espectroscopía Raman:

Las películas de carbono fueron caracterizadas por medio de espectroscopía Raman a temperatura ambiente, con un láser de longitud de onda de 633 nm. Se utilizó un espectrómetro Reinshaw 2000 para la caracterización. Los espectros obtenidos fueron desconvolucionados en el rango $100-1800\text{ cm}^{-1}$ utilizando el software Origin Lab para poder observar la posición e intensidad de los picos sp^3 , D, TPA y G que aparecen dentro del rango mencionado.

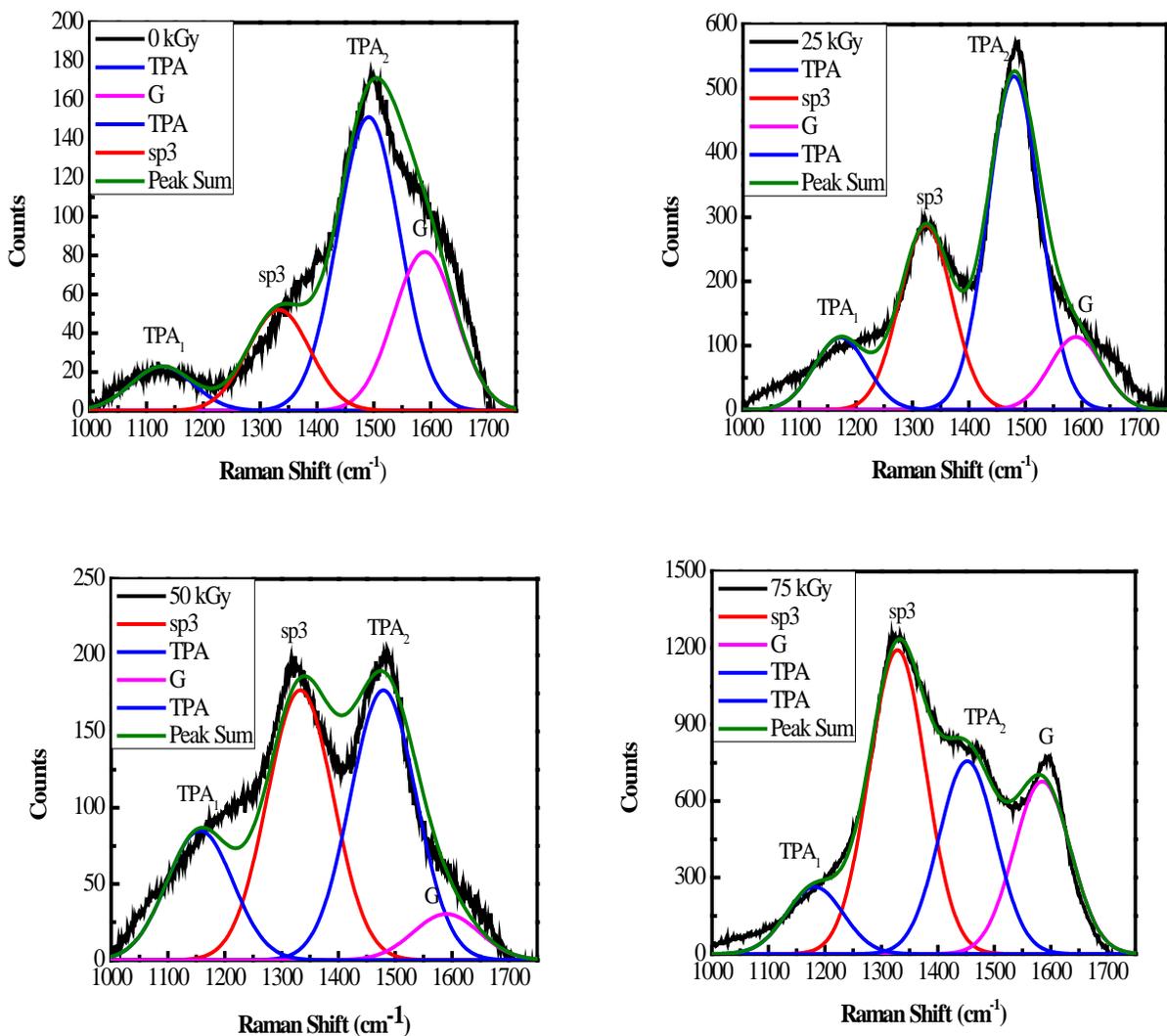


Figura 25 Espectro Raman para películas de carbono sintetizadas con un tiempo de depósito de 5 minutos y expuestas a distintas dosis de radiación gamma (0-75kGy).

La señal que aparece cerca de los 1332 cm^{-1} en cada una de las muestras, a excepción de la muestra sin irradiar indica la presencia de carbono tipo sp^3 y es característica del diamante (Filik 2005), se puede observar en los espectros de las muestras que este pico se vuelve más pronunciado conforme se aumenta la dosis de radiación, indicando que la radiación aparentemente rompe los enlaces de carbono tipo sp^2 y carbono amorfo, y de allí se forman nuevos enlaces tipo sp^3 . La bandas cerca de los 1150 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} indican la presencia de enlaces tipo acetileno, y son consideradas característica del diamante ultra nano cristalino (UNCD) cuando aparece junto con la banda sp^3 (Johnson & Carlisle 2005),

debido a que se tiende a formar este tipo de la enlaces en las fronteras de grano del UNCD. Por último el pico que aparece cerca de 1580 cm^{-1} se le conoce como el pico G, e indica la presencia de carbono sp^2 , por lo que es característico del carbono gráfico (Hodkiewicz & Scientific 210AD), implicando que se formó una fase de grafito en cada una de las muestras. Para el caso de la muestra irradiada a 75 kGy, se observa que las bandas sp^3 y TPA_2 y G son muy intensas, mientras que la banda TPA_1 es muy pequeña, el conjunto de estas tres bandas es considerado característico del diamante ultra nano cristalino (UNCD) (Johnson & Carlisle 2005). La tabla 7 resume las intensidades relativas de los picos sp^3 , TPA con respecto a la banda G observadas en los espectros de la figura 25.

Tabla 7 Intensidad relativa de los picos sp^3 , G y TPA a distintas dosis de radiación gamma para las películas de carbono crecidas con un tiempo de 5 minutos.

Intensidades Relativas			
Dosis (kGy)	TPA_1/G	sp^3/G	TPA_2/G
0	0.29	0.65	1.85
25	1.01	2.50	4.54
50	2.68	5.50	5.50
75	0.39	1.76	1.10

En la tabla 7 se puede observar que la intensidad del pico sp^3 con respecto a la banda G aumenta con la dosis de radiación gamma, obteniendo un valor máximo para la dosis de 50 kGy, lo mismo sucede con la intensidad de la banda TPA_2 con respecto a la banda G. En el caso de la película irradiada a 75 kGy, las intensidades relativas de las bandas sp^3 , TPA_1 y TPA_2 disminuyen, esto se debe a que la radiación gamma rompió enlaces tipo acetileno y se formaron nuevos enlaces gráficos en las fronteras de grano de la muestra. El espectro obtenido para la muestra irradiada a 75 kGy es muy similar al reportado para el diamante ultra nano cristalino (UNCD) (Johnson & Carlisle 2005), indicando que es posible formar nano diamante al exponer películas de carbono a radiación gamma.

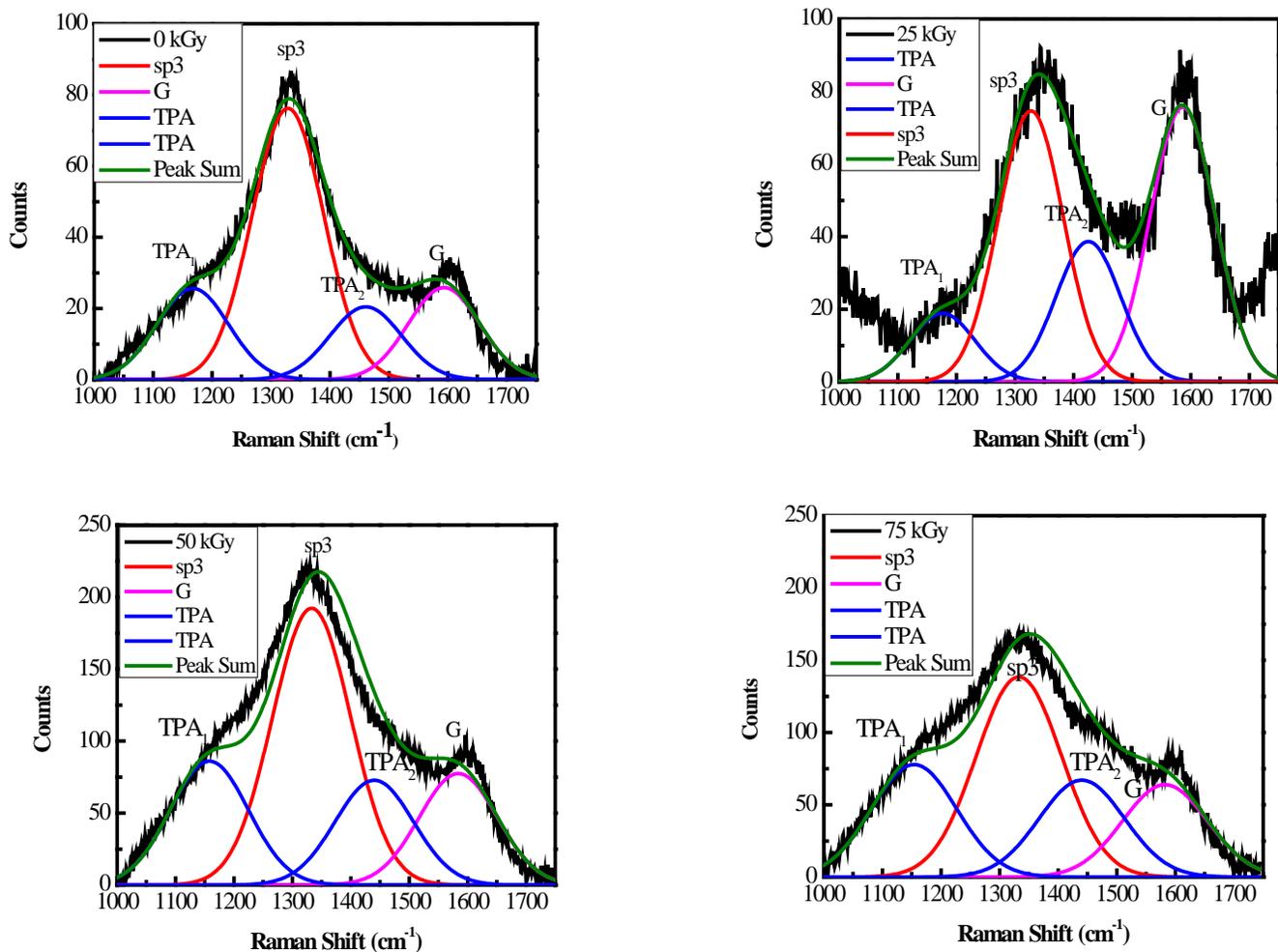


Figura 26 Espectro Raman para películas de carbono sintetizadas con un tiempo de depósito de 1 minuto y expuestas a distintas dosis de radiación gamma (0-75kGy)

En la figura 26 se puede observar el espectro Raman para las películas de carbono sintetizadas con un tiempo de depósito de 1 minuto, y en cada uno de los espectros se observan los picos, sp3, G TPA₁ y TPA₂ reportados para las películas crecidas con un tiempo de depósito de 5 minutos. Sin embargo, la intensidad de los picos es menor que los observados en las películas crecidas con un tiempo de 5 minutos debido a que se formó una película más delgada en este caso. A pesar de ello, también se puede observar el efecto de la radiación gamma sobre las características de las películas de carbono, ya que se observa un incremento en la intensidad de la banda sp3 al igual que en el caso de las películas

crecidas con 5 minutos de tiempo de depósito. La tabla 8 resume las intensidades relativas de los picos sp3, TPA₁ y TPA₂ con respecto a la banda G observados en los espectros de la figura 27.

Tabla 8 Posición e intensidad relativa de los picos sp3, G y TPA a distintas dosis de radiación gamma para las películas de carbono crecidas con un tiempo de 1 minuto.

Intensidades Relativas			
Dosis (kGy)	TPA₁/G	sp3/G	TPA₂/G
0	1.04	2.91	0.80
25	0.23	0.98	0.52
50	1.12	2.48	0.98
75	1.19	2.13	1.07

En la tabla 5.2 se puede observar que la intensidad del pico sp3 con respecto a la banda G aumenta con la dosis de radiación gamma, obteniendo un valor máximo para la dosis de 75kGy, la intensidad de la banda TPA también aumenta conforme se incrementa la dosis de radiación, a excepción de la película irradiada a 75 kGy, donde desaparece completamente, esto se debe a que la radiación ionizante rompió los enlaces tipos acetileno y se formaron nuevos enlaces tipo sp3 en su lugar. Estos resultados son similares a los obtenidos para las películas crecidas con un tiempo de depósito de 5 minutos.

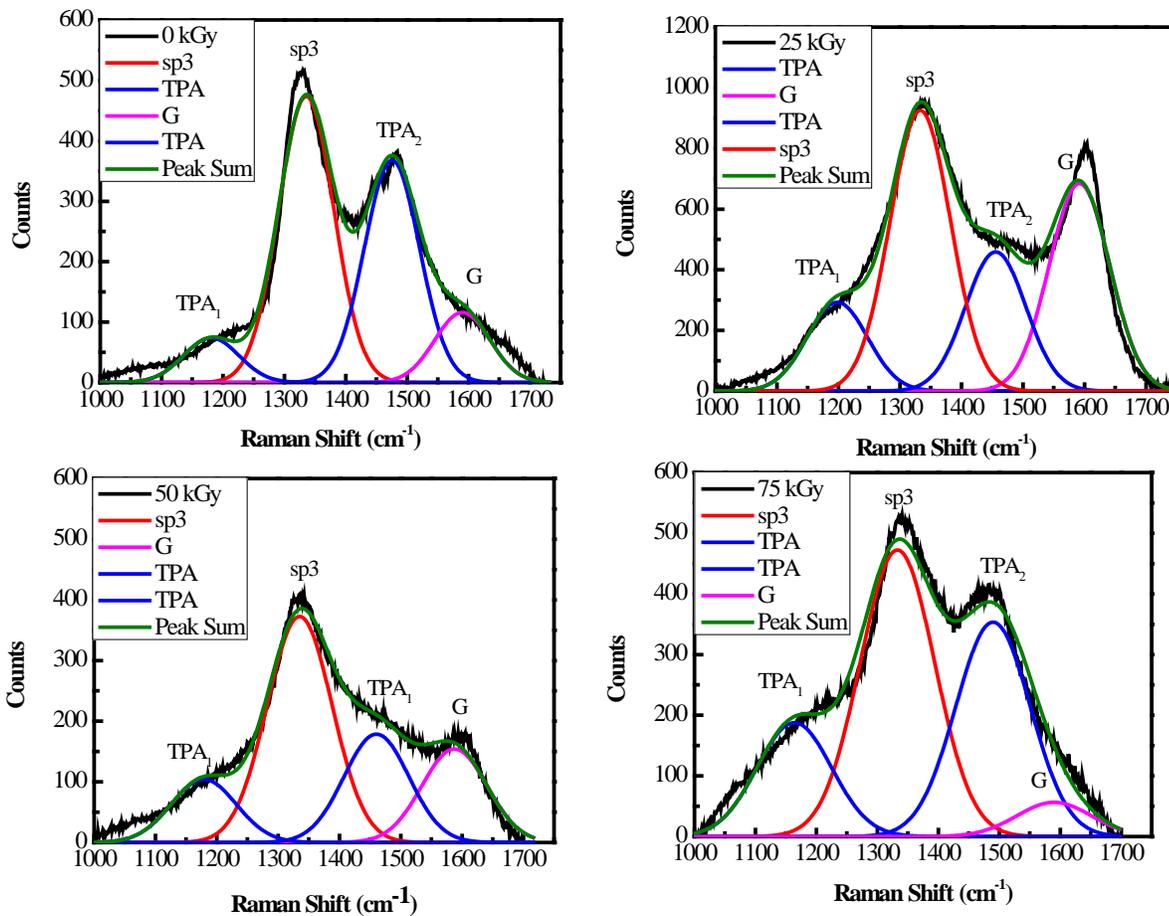


Figura 27 Espectro Raman para las muestras sintetizadas con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuestas a distintas dosis de radiación gamma (0-75 kGy).

En la figura 27 se puede observar el espectro Raman para las películas de carbono sintetizadas con un tiempo de depósito de 15 minutos, y en cada uno de los espectros se observan los picos sp³, G y TPA al igual que el caso de la película crecida con un tiempo de depósito de 5 minutos. Sin embargo, la intensidad de la banda sp³ es mayor que la observada en las películas crecidas con un tiempo de 5 minutos debido a que se formó una película con mayor proporción de carbono sp³ en este caso. Otra diferencia que se puede observar es que las intensidades de los picos TPA cerca de los 1150cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹ son mucho menos intensas que para caso de las películas crecidas con un tiempo de depósito de 5 minutos, y esto se puede deber a que el mayor tiempo de depósito permitió una mejor disociación de los enlaces acetileno, además la intensidad de la banda G es mucho menos intensa, e incluso casi desaparece en la película irradiada a 75 kGy lo cual se puede deber a que el tiempo de depósito de 15 minutos favoreció la formación de carbono sp³. La

presencia de las bandas sp³, G y TPA de manera simultánea son consideradas características del diamante ultra nano cristalino (UNCD) (Johnson & Carlisle 2005), y se pueden observar para las películas irradiadas a 25 y 50 kGy, estos espectros son muy similares que el espectro observado en la película sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minutos e irradiada a 75 kGy, lo que implica que se pueden obtener resultados similares utilizando una menor dosis de radiación al aumentar el tiempo de depósito. La tabla 9 resume las intensidades relativas de los picos sp³, TPA₁ y TPA₂ con respecto a la banda G observados en los espectros de la figura 28.

Tabla 9 Posición e intensidad relativa de los picos sp³, G y TPA a distintas dosis de radiación gamma para las películas de carbono crecidas con un tiempo de 15 minutos.

Intensidades Relativas			
dosis (kGy)	TPA₁/G	sp³/G	TPA₂/G
0	0.64	4.05	3.19
25	0.44	1.35	0.67
50	0.70	2.42	1.16
75	2.95	7.42	5.56

En la tabla 9 se puede observar un aumento en las intensidades de los picos sp³ y TPA con respecto a la dosis de radiación, obteniendo un valor máximo para la película irradiadas a 75 kGy. También se puede observar que la intensidad de relativa de la banda sp³ disminuye al irradiar la película a 25 kGy y posteriormente aumenta para las demás dosis de radiación hasta obtener un máximo en 75 kGy. Este fenómeno se puede deber a que los enlaces trans-poli-acetileno de las películas primero se transforman en enlaces grafíticos por efecto de la radiación y posteriormente los enlaces grafíticos son transformados en enlaces tipo sp³. Los espectros obtenidos para las películas irradiadas son muy similares a los reportados para el diamante ultra nano cristalino (UNCD) (Johnson & Carlisle 2005), indicando la formación nano diamantes en las películas irradiadas. Los resultados obtenidos para las películas irradiadas a 25 kGy y 50 kGy son muy similares a los obtenidos para la película crecida con un tiempo de depósito de 5 minutos e irradiada a 75 kGy, por lo que se

pueden obtener resultados similares aumentando el tiempo de depósito y disminuyendo la dosis de radiación. Al igual que en el caso de las películas crecidas con un tiempo de depósito de 5 minutos, los resultados indican que la radiación gamma rompe los enlaces tipo acetileno, posteriormente se forman nuevos enlaces gráficos y finalmente los enlaces gráficos son transformados en enlaces tipo sp³ formando diamante nano cristalino.

5.3 Espectroscopía Infrarroja

Las películas fueron caracterizadas por medio de espectroscopía infrarroja, cabe notar que se le restó el espectro del sustrato limpio a cada muestra para eliminar la contribución del sustrato en el análisis.

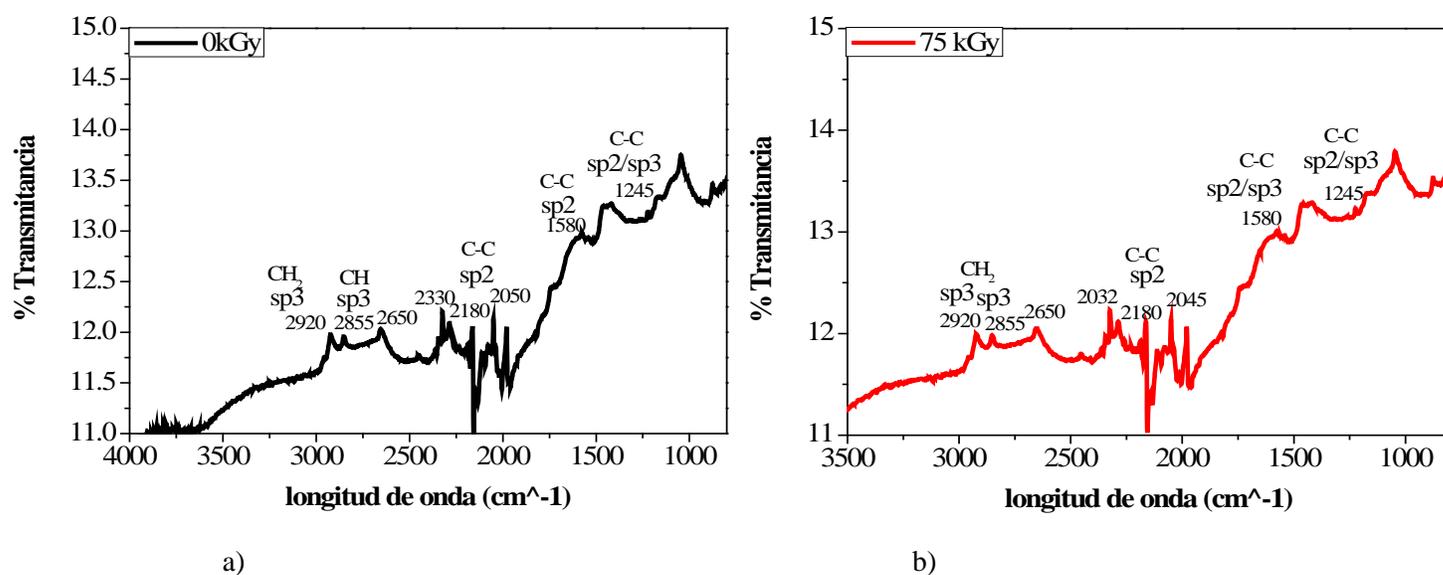
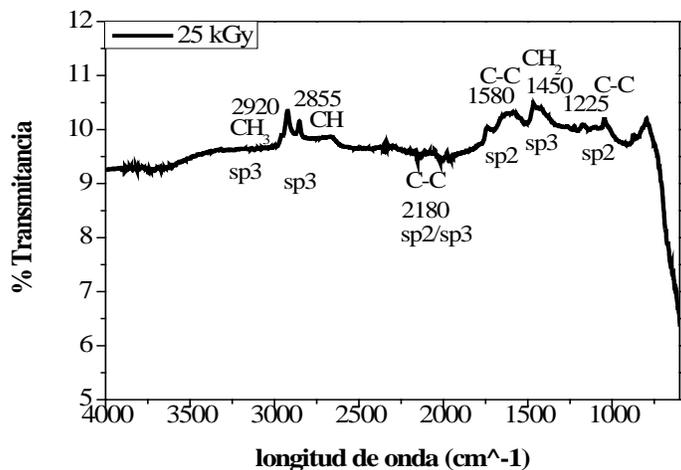


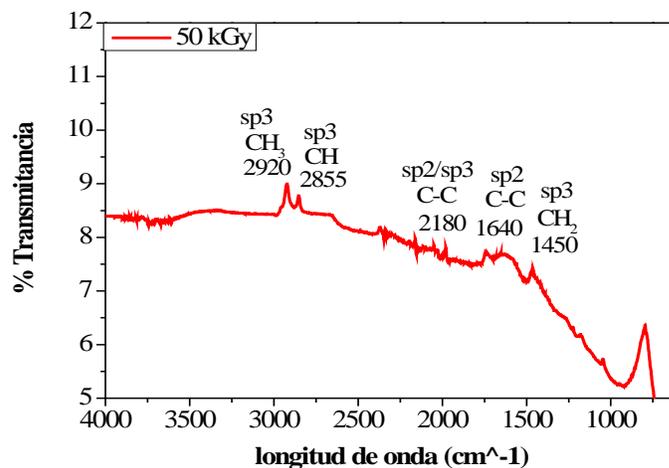
Figura 28 a) Espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minuto sin exponer a radiación gamma, b) espectro Infrarroja para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minutos y expuesta a 75 kGy de radiación gamma.

En la figura 28 se observa la presencia de enlaces tipo CH₂ en las películas de carbono, indicando la presencia de hidrógeno en las películas sintetizadas, y se puede deber a los radicales CH_x que no se alcanzaron a dissociar por completo durante su síntesis. Este resultado es consistente con el pico TPA detectado durante la espectroscopía Raman, el cual indica la presencia de radicales acetil en la película (Chu & Li 2006) (Johnson &

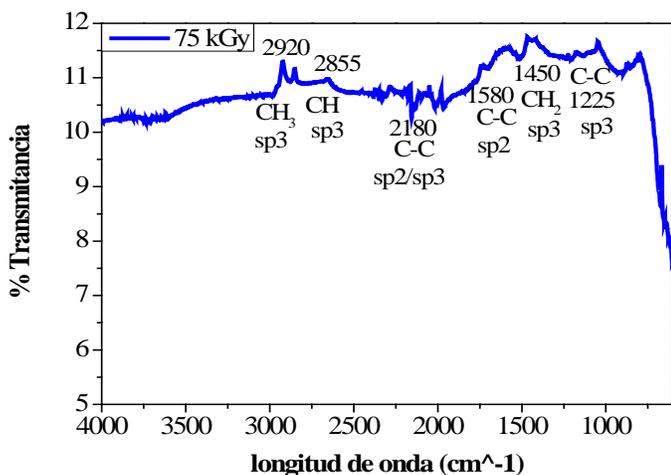
Carlisle 2005). Los enlaces C-C detectados en este análisis indican la presencia de carbono tipo sp_2 , lo cual es consistente con el pico G detectado en la espectroscopía Raman, lo que significa que hay una fase de carbono grafítico en la película. Además, la absorción en el rango $2700-1800\text{ cm}^{-1}$ es característica del diamante, por lo que indica la presencia de diamante en las películas (Brucker n.d.).



a)



b)



c)

Figura 29 a) Espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 15 minutos expuesta a 25 kGy de radiación gamma, b) espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 50 kGy de radiación gamma, c) espectro Infrarrojo para la muestra sintetizada con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 75 kGy de radiación gamma.

En la figura 29 se pueden observar la presencia de enlaces de tipo CH_x , en particular CH , CH_2 y CH_3 en las películas irradiadas a 25 y 75 kGy respectivamente (Chu & Li 2006) (Johnson & Carlisle 2005). Estos enlaces corresponden al pico TPA detectado en la espectroscopía Raman. También se puede observar que la intensidad de los picos asociados a los enlaces CH_x aumentan conforme se incrementa la dosis de radiación, teniendo una máxima intensidad para la película irradiada a 75 kGy, indicando que la radiación gamma contribuye en la formación de este tipo de enlaces, estos resultados son consistentes con los encontrados en el análisis Raman. Finalmente, la absorción en el rango $2700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ es considerada característica del diamante, indicando la presencia del diamante en las películas (Brucker n.d.), y la intensidad de absorción en esta región es mayor para la película irradiada a 75 kGy indicando que aumenta la proporción de carbono tipo diamante al aumentar la dosis de radiación.

5.4 Espectroscopía de Foto Electrones por Rayos X (XPS)

Se caracterizaron tanto el sustrato como las películas sintetizadas por medio de XPS, y las señales obtenidas fueron desconvolucionadas utilizando un software para análisis de XPS. Las figuras 30, 31 y 32 muestran los espectros obtenidos.

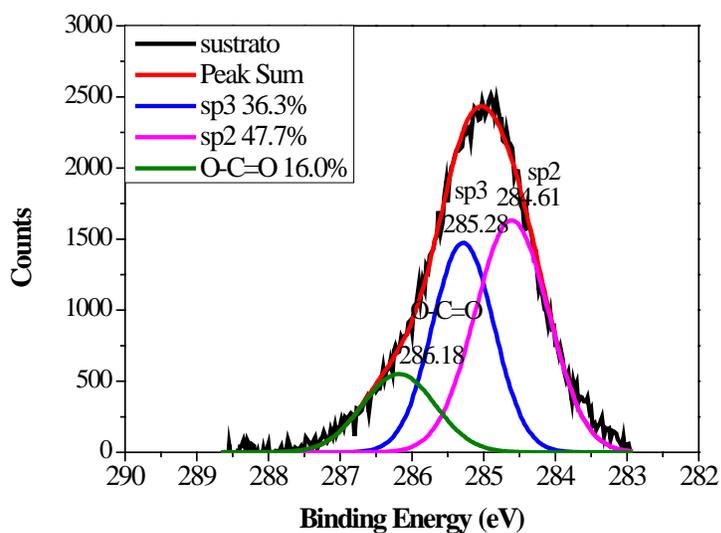


Figura 30 Espectro XPS de alta resolución para el sustrato utilizado.

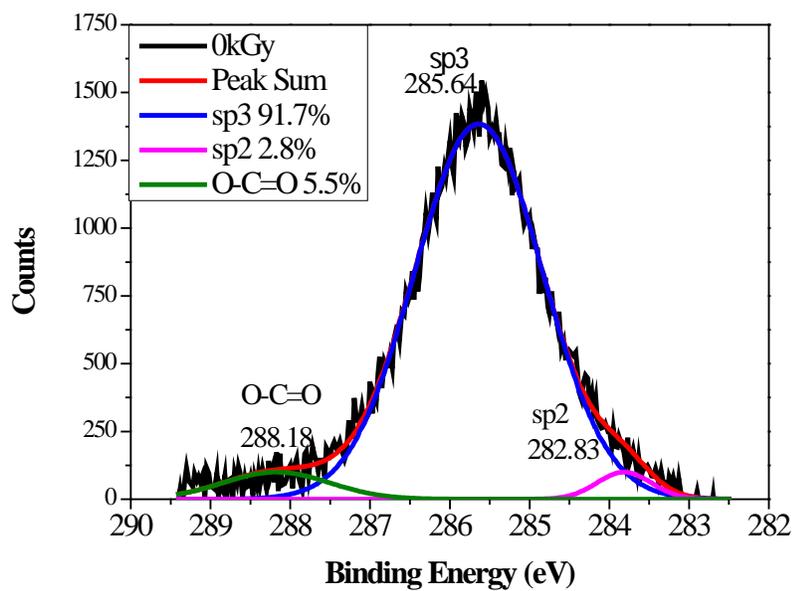


Figura 31 Espectro XPS para la película sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minutos y sin exponer a radiación gamma.

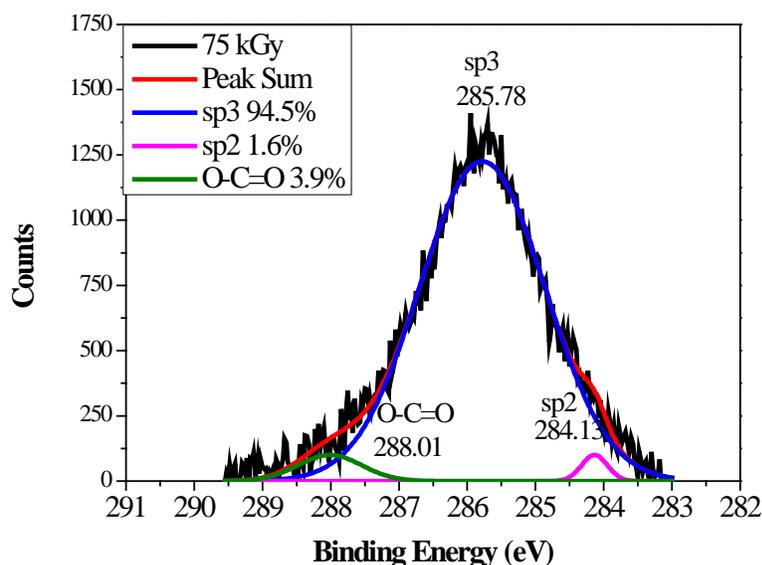


Figura 32 Espectro XPS para la película sintetizada con un tiempo de depósito de 5 minutos y expuesta a 75kGy de radiación gamma.

La presencia de carbono en el sustrato sin depósito se debe al presente en el acero utilizado, y se observa que el 36.3% del carbono presente en el sustrato solo es de tipo sp_3 , el 47.7% es sp_2 , y el 16% se encuentra en forma de óxido (ver figura 5.6). Para el caso de la película de carbono sintetizada con un tiempo de 5 minutos y sin exponer a radiación gamma (figura 5.7), el 91.7% del carbono presente es de tipo sp_3 , el 2.8% es de tipo sp_2 y el 5.5% se encuentra en forma de óxido, indicando que la mayor parte del carbono depositado durante la síntesis de la película es de tipo sp_3 , esto resultados concuerdan con los obtenidos en la espectroscopía Raman. En el caso de la película crecida con un tiempo de depósito de 5 minutos y expuesta a 75 kGy de radiación gamma (figura 5.8), el 94.5% del carbono presente es de tipo sp_3 , el 1.6% es de tipo sp_2 , y el 3.9% se encuentra en forma de óxido, indicando que la exposición a radiación gamma provocó que parte del carbono sp_2 en la película se convirtió a carbono sp_3 , esto se puede deber a que la radiación rompió enlaces tipo sp_2 y posteriormente se formaron nuevos enlaces sp_3 . Estos resultados confirman los obtenidos en los espectros Raman, confirmando que la proporción de carbono sp_3 en las películas de carbono aumenta al aumentar la dosis de exposición a radiación gamma.

5.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías reportadas en esta sección fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora. Para lo cual se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL-JEM2010F. Los patrones de difracción fueron obtenidos calculando la transformada de Fourier de las micrografías (FFT) utilizando el software Digital Micrograph. Una vez obtenido el patrón de difracción, se calcularon las distancias interplanares de las muestras con el objetivo de indexar el patrón de difracción y determinar las fases de carbono formadas en las películas.

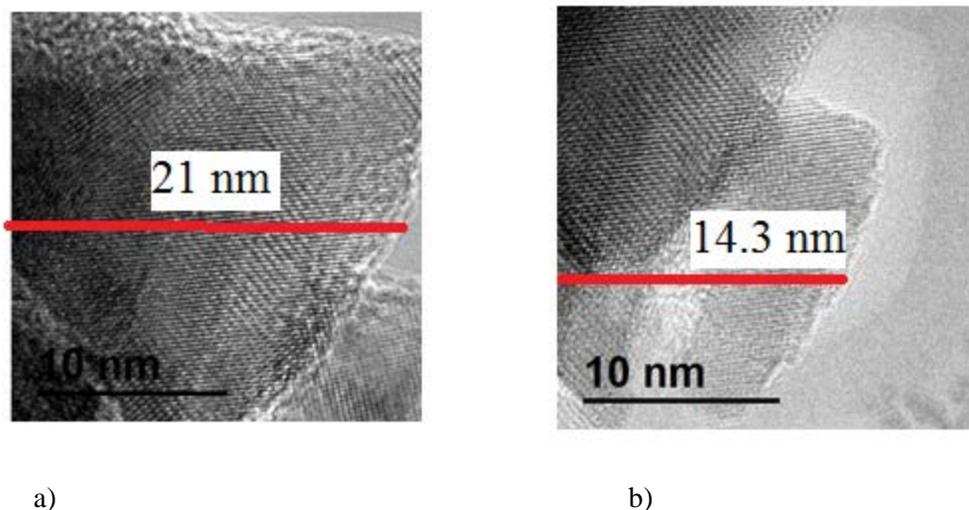


Figura 33 Micrografías para la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 25 kGy de radiación gamma.

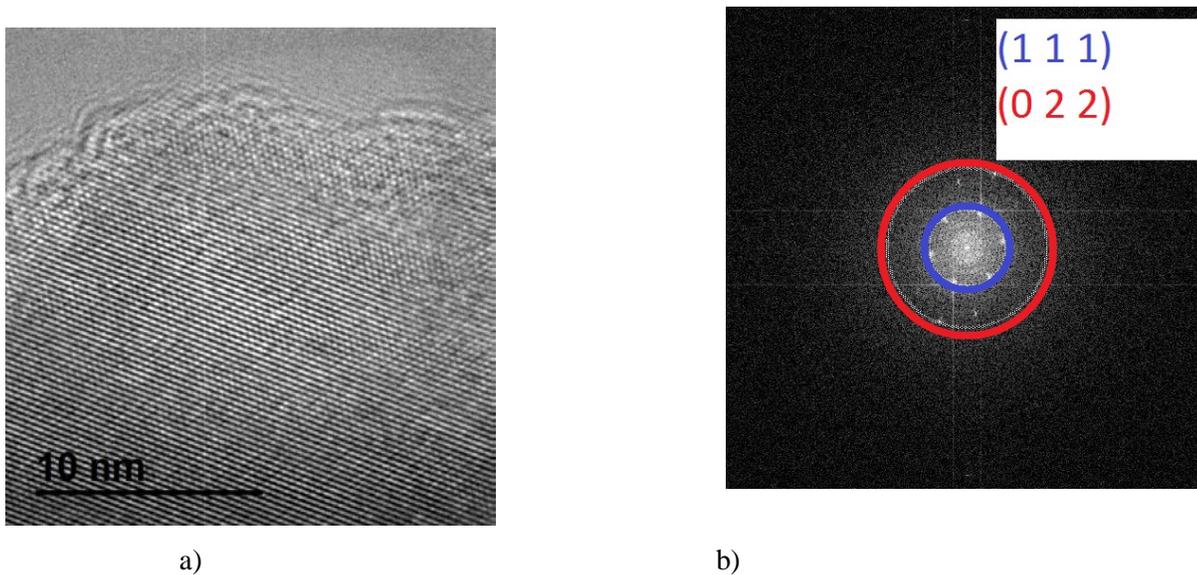


Figura 34 a) Micrografía para la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 25 kGy de radiación gamma con su respectivo patrón de difracción obtenido por medio de la transformada de Fourier (FFT) b)

Tabla 10 Distancias interplanares medidas de la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 25 kGy de radiación gamma, y distancias interplanares para el diamante reportadas en la bibliografía (Aka 1951).

h	k	l	distancia teórica (A)	distancia medida (A)
1	1	1	2.05941	2.054
0	2	2	1.26112	1.294

En las micrografías mostradas en las figuras 34 y 35, se observan una serie de líneas en diagonal, las cuales son planos cristalinos presentes en la película de carbono sintetizada, indicando la presencia de una estructura ordenada, también se puede observar que los cristales mostrados en las micrografías de la figura 35 tienen un tamaño de 21 nm a), y 14.3 nm b). En el patrón de difracción mostrado en la figura 5.14 b), se puede apreciar que los planos cristalinos observados en las micrografías corresponden a dos familias de planos (figura 35), por lo que se cree que podría tratarse de diamante ya que las dos familias estas dos familias de planos podrían corresponder a los dos picos reportados en el patrón de difracción de rayos X (XRD) reportados en la bibliografía para el caso del diamante (Aka 1951). Al medir las distancias interplanares de la muestra, se determina que se formó una fase de diamante nano cristalino (NCD) en la película, ya que el tamaño de cristal está en el

rango reportado para el NCD (10-100 nm) (Chimowa 2011) y las distancias interplanares medidas coinciden con las reportadas para el diamante en la bibliografía (Aka 1951) (tabla 5.1), por lo que las familias de planos observadas en el patrón de difracción corresponden a (1 1 1) y (0 2 2).

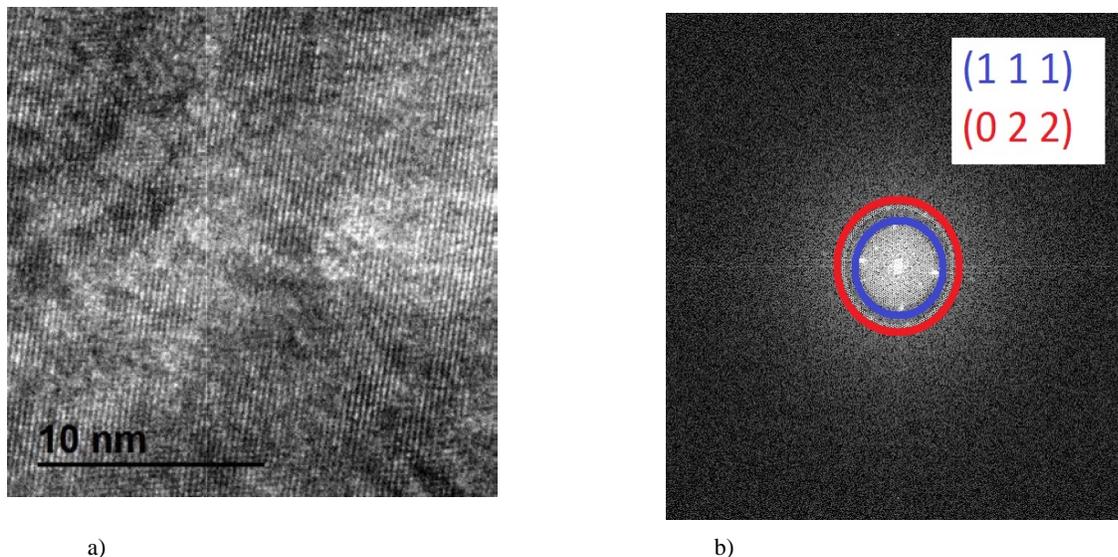


Figura 35 Micrografía a) para la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 50 kGy de radiación gamma, con su respectivo patrón de difracción indexado obtenido por medio de la transformada de Fourier (FFT) b).

Tabla 11 Distancias interplanares medidas de la película crecida con un tiempo de depósito de 15 minutos y expuesta a 50 kGy de radiación gamma, y distancias interplanares para el diamante reportadas en la bibliografía(Aka 1951).

h	k	l	Distancia teórica (Å)	Distancia medida (Å)
1	1	1	2.05941	2.07
0	2	2	1.26112	1.301

En la micrografía mostrada en la figura 36 nuevamente se pueden observar los planos cristalinos contenidos en la película sintetizada, indicando la presencia de una estructura ordenada. Al obtener el patrón de difracción, se vuelve a observar que los planos cristalinos

en la micrografía corresponden a dos familias de planos (figura 36 b)). Una vez medidas las distancia interplanares de la muestra, se determina que también hay una fase de diamante en la película expuesta a 50 kGy de radiación gamma, ya que las distancias interplanares medidas nuevamente coinciden con las reportadas para el diamante en la bibliografía (Aka 1951) (tabla 5.2), y por lo tanto las familias de planos observadas en el patrón de difracción corresponden a (1 1 1) y (0 2 2).

6.0 Conclusiones

Se lograron sintetizar películas de carbono por medio de la técnica de depósito de vapor químico utilizando un sustrato de acero inoxidable. Se logró sintetizar nano diamante al exponer las películas de carbono crecido por CVD a radiación gamma. Se observó que, al aumentar la dosis de radiación gamma, se incrementó la proporción de carbono tipo sp³. Estos resultados fueron confirmados por medio de espectroscopía Raman, XPS y por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los tamaños de cristal observado en las micrografías están en el rango de 14.3-21 nm, por lo que se encuentra dentro de la escala nanométrica. Estos resultados son similares a los reportados en la bibliografía al exponer grafito a rayos X(For et al. 2006). **Se demostró que es posible sintetizar nano diamante al exponer películas de grafito y carbón amorfo a radiación gamma, estos resultados no han sido reportados anteriormente por lo que representa una alternativa novedosa y mucho más económica para la síntesis de diamante.** Esta investigación se continuará durante mis estudios de Doctorado en Ciencias (Física).

Referencias:

- Aka, E.Z. ;Straumani., 1951. 73, 5643 - 5646.
- Alcca Quispe, F., 2002. Estructura y Síntesis de Nantubos de Carbono. *The Americas*, 8(3), p.367. Available at: <http://www.jstor.org/stable/978380?origin=crossref>.
- Bakar, S.A. et al., 1987. Diamond Synthesis, Characterisation and Applications. *Carbon*, 77(June), pp.311–320.
- Bhuyan, S.A. et al., 2015. A Review of Functionalized Graphene properties and its application. , 17(2), pp.303–315.
- Brucker, Application Note AN # 81 Diamonds – characterized by FT-IR spectroscopy. http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN81_Diamonds_EN.pdf. Available at: http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN81_Diamonds_EN.pdf.
- Calvani, P. et al., 2016. Black diamond for solar energy conversion. *Carbon*, 105(April), pp.401–407. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622316302780>.
- Castro Neto, A.H. et al., 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), pp.109–162.
- Chimowa, G., 2011. Synthesis and Characterization of Nano-crystalline Diamond Films. , p.136.
- Chu, P.K. & Li, L., 2006. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2-3), pp.253–277.
- Delgado, J.L., Herranza, M.A. & Martin, N., 2010. The nano-forms of carbon. , pp.1417–1426. Available at: <http://www.nanoarchive.org/147/>.
- Diamonds, S., 1953. Chapter 2 Crystallographic Orientations and Properties of Diamond. , pp.7–24.
- Dresselhaus, M.S. et al., 2010. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), pp.751–758.

- Fabisiak, K. & Staryga, E., 2009. CVD diamond: from growth to application. *Manufacturing Engineering*, 37(2), pp.264–269. Available at: http://journalamme.polsl.pl/papers_vol37_2/3726.pdf.
- Filik, J., 2005. Raman spectroscopy : a the lightest touch. *Spectroscopy Europe*, 17(5), pp.10–16.
- For, M. et al., 2006. f Valence Band Electron Inner-Shell. , 1(19).
- Geim, A.K. & Novoselov, K.S., 2007. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), pp.183–191.
- Gompel, J. Van, The Fundamentals of Infrared Spectroscopy. *Midac Corporation*, pp.1–11.
- Gopalakrishnan, B. & Subramanyam, S. V., 2002. Many phases of carbon. *Resonance*, 7(12), pp.10–19.
- Haggerty, S.E., 2014. Carbonado: Physical and chemical properties, a critical evaluation of proposed origins, and a revised genetic model. *Earth-Science Reviews*, 130(March 2014), pp.49–72.
- Hodkiewicz, J. & Scientific, T.F., 210AD. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. *Application Note: 51901*, pp.1–5.
- John, R. et al., 2011. Single- and few-layer graphene growth on stainless steel substrates by direct thermal chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 22(16), p.165701.
- Johnson, J. & Carlisle, J.A., 2005. Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond. , (October 2015).
- Journal, N. & Volume, P., 2012. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. , 5(1), pp.1–11.
- Kagi, H. et al., 1994. Chemical properties of Central African carbonado and its genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(12), pp.2629–2638.
- Kazi, S., 2014. A Review Article on Nanodiamonds Discussing Their Properties and

- Applications. *International Journal of Pharmaceutical Science Invention*, 3(7), pp.40–45.
- Lehman, J.H. et al., 2011. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), pp.2581–2602.
- López Fernández, V., 2009. Nanomateriales basados en carbono. , pp.1–336.
- Mitura, S. et al., 2006. Nanocrystalline diamond , its synthesis , properties and applications. , 16(1), pp.9–16.
- Muñoz, R. & Gómez-Aleixandre, C., 2013. Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, 19(10-12), pp.297–322.
- Popp, J. & Kiefer, W., 2000. Fundamentals of Raman spectroscopy. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp.1–21. Available at: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Fundamentals+of+Raman+spectroscopy#8>.
- Shin, Y.C. & Kong, J., 2013. Hydrogen-excluded graphene synthesis via atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Carbon*, 59, pp.439–447. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.037>.
- Terrones, M., 2003. : Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), pp.419–501.
- Williams, D.B. & Carter, C.B., 2009. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Available at: <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0820/96028435-d.html>.
- Yan, Z. et al., 2012. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils. *ACS Nano*, 6(10), pp.9110–9117.
- Zou, Z. et al., 2015. Uniform single-layer graphene growth on recyclable tungsten foils. *Nano Research*, 8(2), pp.592–599. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s12274-015-0727-9>.