



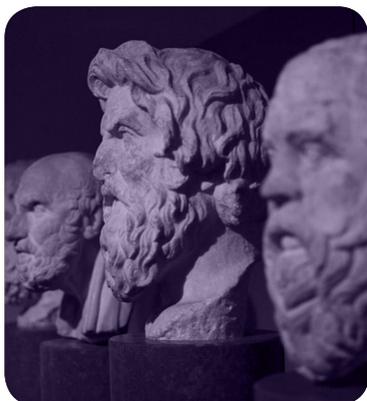
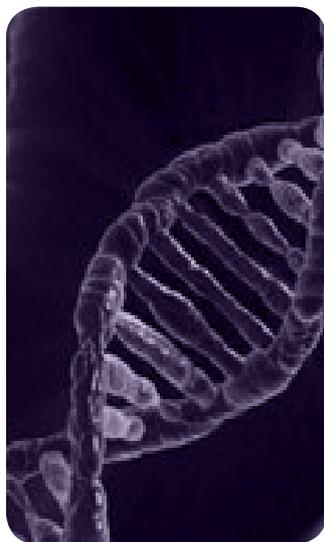
MÁSTERES de la UAM

Facultad de
Ciencias / 16-17

Ingeniería Química



Campus Internacional
excelencia UAM
CSIC+



**Obtención
de recubrimientos
de grafeno para
dispositivos
embarcados en
satélites espaciales**

*Daniel de la Flor
Sánchez*



MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2015-16

Trabajo Fin de Master

**Obtención de recubrimientos de grafeno para dispositivos
embarcados en satélites espaciales**

**Autor: Daniel de la Flor Sánchez
Director: Isabel Montero Herrero (ICMM-CSIC)**

ÍNDICE

1.	RESUMEN	2
2.	INTRODUCCIÓN	4
2.1	Interacción de un haz de electrones con la materia.	4
2.2	Recubrimientos basados en alótropos del carbono.....	8
3.	OBJETIVOS	10
4.	METODOLOGÍA.....	11
4.1	Medidas SEY mediante el método continuo	12
4.2	Medidas SEY mediante el método pulsado.....	12
4.3	Medidas SEY en función con variación del ángulo de incidencia.....	13
4.4	Medidas SEY de recubrimientos metalizados	14
5.	RESULTADOS.....	15
5.1	Estudio de materiales antimultipactor.....	15
5.2	Análisis XPS de los recubrimientos de grafito y grafeno	23
5.3	Métodos de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato	26
5.4	SEY del Aquadag.....	27
5.1	SEY de recubrimientos de partículas de carbonos depositadas sobre Aquadag.	31
6.	CONCLUSIONES	37
7.	BIBLIOGRAFÍA	38

1. RESUMEN

Uno de los principales retos de las últimas décadas en el campo de los materiales espaciales utilizados en dispositivos de RF de alta potencia, ha sido el desarrollo de materiales que eviten o minimicen el efecto multipactor. Un efecto que también afecta a los grandes aceleradores de partículas ya que perturba al haz de partículas provocando interferencias y errores en las medidas e incluso puede desencadenar en un tipo de descarga conocida como la descarga corona. El efecto multipactor puede dañar seriamente algunos equipos que forman parte tanto de aceleradores de partículas como de satélites espaciales.

En general, los métodos utilizados actualmente para generar recubrimientos que eviten en la medida de lo posible el efecto multipactor suelen utilizar equipos de vacío de alto costo, ser difíciles de aplicar y poco efectivos. Por lo que el efecto multipactor sigue siendo el centro de atención de gran parte de la investigación en materiales destinados al espacio y el estudio de partículas subatómicas.

De todos los materiales utilizados para generar recubrimientos, el carbono presenta unas características que le sitúan como uno de los candidatos principales para este tipo de recubrimientos. La emisión electrónica secundaria del carbono es baja, pero dependiendo del alótropo del carbono que se estudie puede minimizar el efecto multipactor o incluso puede llegar a anularlo.

Para esta aplicación tecnológica, a parte de la composición química del recubrimiento también es importante la morfología de su superficie. Esta morfología vendrá determinada en gran medida por la propia morfología del alótropo (en forma de fibras, tubos, láminas, etc.) aunque también por la morfología del sustrato a recubrir.

Por otro lado es importante la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento ya que, en el caso de las naves espaciales deben ser capaces de soportar condiciones de temperatura que oscilan desde los -150°C a los 90°C , tener cierta resistencia mecánica a la fricción y ser químicamente estables. Para ello, se pueden utilizar gran variedad de métodos, en este trabajo se ha utilizado las pinturas con base acuosa de grafito coloidal para depositar sobre ellas partículas de carbono. Aunque por si mismas estas pinturas poseen un coeficiente de emisión electrónica secundaria superior a la unidad, que no es deseable para este tipo de aplicaciones, permiten

dotar de rugosidad al recubrimiento a través de las partículas de carbono depositadas en su superficie, lo que le permite disminuir el SEY y por ello minimizar o neutralizar el efecto multipactor.

Por tanto, uno de los métodos para modificar la superficie del recubrimiento a base de pintura de grafito es la adición de otros agentes anti-multipactor que minimicen el SEY. Se han utilizado los alótopos del carbono por las características ya mencionadas de éstos. De esta manera se asegura que ninguna parte del dispositivo a recubrir quede expuesto al bombardeo electrónico mediante un primer recubrimiento con pintura de grafito y, posteriormente se reduce aún más el SEY con la adición de alótopos del carbono que mejoren la rugosidad de su superficie.

2. INTRODUCCIÓN

Durante décadas el efecto multipactor ha venido representando un grave problema tanto en la industria espacial [1] [2] como en los grandes aceleradores de partículas [3]. El efecto multipactor consiste en una descarga electrónica resonante que ocurre en el vacío. Este fenómeno se produce en resonancia con el campo electromagnético que se encuentra en guías de onda y cavidades de dispositivos de radiofrecuencia (RF) de alta potencia. El problema se localiza principalmente en las líneas de transmisión, los conectores, los filtros y los interruptores. La descarga se produce cuando los electrones libres en el vacío que se encuentran en el interior del dispositivo son acelerados por un campo de radiofrecuencia, y al colisionar con las paredes provocan la emisión de otros electrones conocidos como electrones secundarios, que a su vez pueden colisionar de nuevo con las paredes del dispositivo. De manera que se forma una descarga electrónica, denominada efecto multipactor, que es retroalimentada por la propia emisión electrónica secundaria (SEE por sus siglas en inglés) de las superficies del material [4] [5] [6]. Este efecto limita la máxima potencia que los dispositivos de radiofrecuencia (RF) pueden alcanzar debido al desacoplamiento por modificación de la impedancia, calentamiento local, degradación de la señal y desgasificación, que pueden dar lugar un tipo de descarga destructiva conocida como “descarga corona” [7]. La emisión secundaria está por tanto relacionada directamente con el efecto multipactor, de manera que cuanto menor sea la SEE, menor será el efecto multipactor, llegando a no producirse esta descarga cuando el SEY es inferior a la unidad.

2.1 Interacción de un haz de electrones con la materia.

La interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de una muestra provoca varios fenómenos, dando lugar a sus correspondientes señales que pueden ser registradas en un espectro. Una buena parte de los electrones incidentes interacciona con los átomos de la muestra transformando la energía del choque en una excitación fonónica. Además, el haz de electrones al ceder su energía a los electrones de los átomos de la muestra genera los denominados electrones secundarios verdaderos, otros electrones son retrodispersados mediante choques elásticos e inelásticos.

En esta interacción “elástica” la trayectoria del electrón varía pero su energía cinética permanece prácticamente constante, este proceso se conoce como retrodispersión elástica. En

los choques inelásticos la trayectoria de los electrones se ve perturbada y pierden energía a través del recorrido que hace dentro del material al interactuar con los átomos de la muestra. Los electrones retrodispersados junto con los electrones secundarios verdaderos son las dos contribuciones de la emisión electrónica secundaria total. También se producen otros efectos: excitación fonónica, catodoluminiscencia, radiación continua y característica de Rayos X.

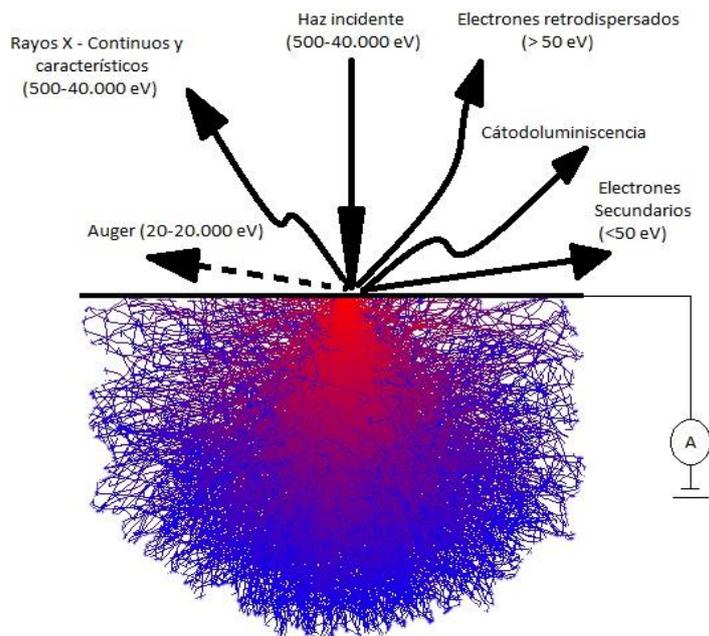


Figura 1. Simulación de Montecarlo para un haz incidente en Cu.

En concreto la SEE verdadera se produce al impactar un electrón contra otro contenido en un orbital atómico suficientemente alejado del núcleo, de la banda de valencia o de conducción, y éste último abandona el orbital y es emitido al exterior. Los electrones que son emitidos con energías cinéticas inferiores a 50 eV (un criterio aceptado [8]) se denominan electrones secundarios verdaderos. Estos electrones secundarios deben poseer como mínimo una energía superior a la función de trabajo del material (≈ 6 eV), para poder escapar al vacío y alcanzar el detector.

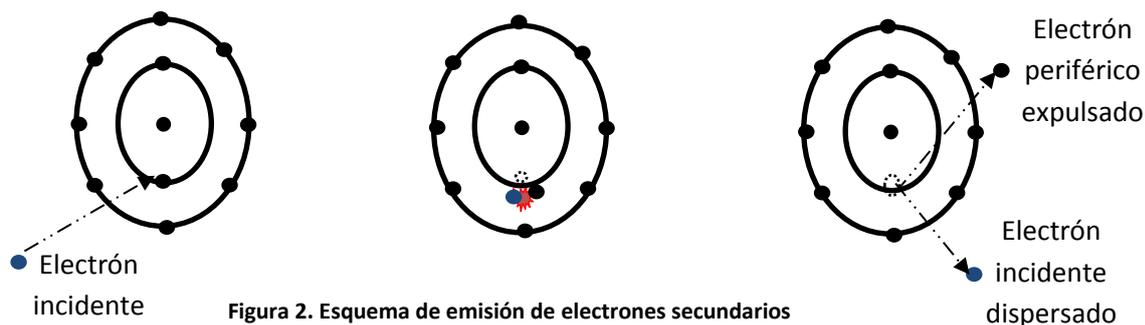
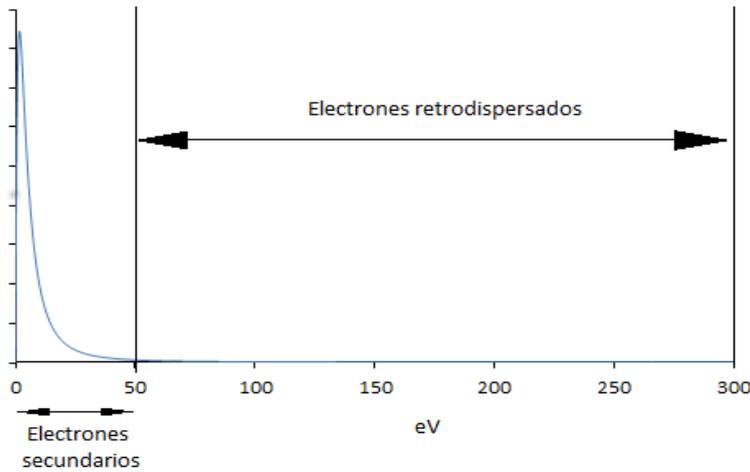


Figura 2. Esquema de emisión de electrones secundarios

El espectro de energía de los electrones secundarios o curvas de distribución de energía



EDC, para una energía primaria constante, se puede simular mediante la forma característica de la curva de Stolz & Kanter donde los electrones con una energía inferior a 50 eV son los electrones secundarios verdaderos y los que poseen una energía mayor son

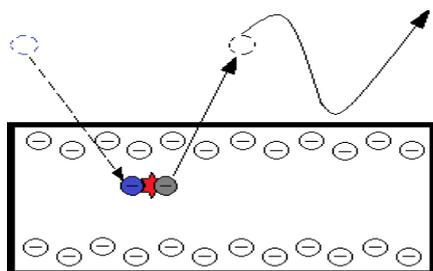
Figura 3. Curva Stolz & Kanter para materiales conductores considerados electrones retrodispersados

El número de electrones secundarios excitados por unidad de energía viene dada por la ecuación 1.1.

$$\frac{dN(E, E_0)}{dE} = \frac{k}{E_0} \cdot \frac{E}{(E + \Phi)^4} \quad [\text{Ec. 2.1}]$$

Donde E , es la energía de los electrones excitados, k es una constante dependiente del material (que engloba la constante de Boltzman), E_0 es la energía de los electrones incidentes y Φ es la función de trabajo en materiales conductores y la afinidad en materiales aislantes.

Para poder calcular la emisión secundaria electrónica de un material en primer lugar se irradia



con un haz de electrones de energía conocida polarizando la muestra a un voltaje de -27V y se mide la intensidad de corriente a tierra en un electrómetro (I_p). De esta manera se evita que los electrones con poca energía retornen a la muestra ya que ésta permanece polarizada negativamente y

Figura 4. Comportamiento electrónico a -27 eV los repele. A continuación se irradia la referencia de grafito con el haz de electrones pero esta vez a un voltaje de +54V para obtener la corriente del cañón. Debido a que se considera que los electrones con energías inferiores a 50 eV son los secundarios verdaderos y la contribución de los retrodispersados es pequeña en el grafito, al polarizar dicho grafito positivamente a un voltaje de 50 V se asegura que los electrones secundarios que son emitidos por el grafito retornen al mismo, al no poder superar la energía necesaria para abandonar su superficie y por lo tanto la medida de la intensidad debería ser

similar a la emisión primaria ($I_p = I_m$), que es la que proporciona el cañón de electrones. Sin embargo, existe una pequeña diferencia entre ambas medidas, que en el grafito se traduce en una pérdida del 10% de electrones [9] y [10], es decir, hay un 10% de electrones que salen retrodispersados de la muestra debido a los choques elásticos e inelásticos. Estos electrones no pueden ser medidos en este caso con el electrómetro conectado a tierra, por lo que al realizar los cálculos habrá que tener en cuenta la contribución de los electrones retrodispersados y que, por lo tanto, la medida de la corriente a tierra tomada con polarización positiva no es la real (en el caso del grafito es aproximadamente el 90%). Además, cada vez que se realiza una medida de SEY se mide también la corriente positiva en el grafito, ya que ésta, aun siendo estable, puede tener una ligera dependencia de condiciones externas en la cámara como la presión o de la intensidad de corriente que atraviesa el filamento del cañón.

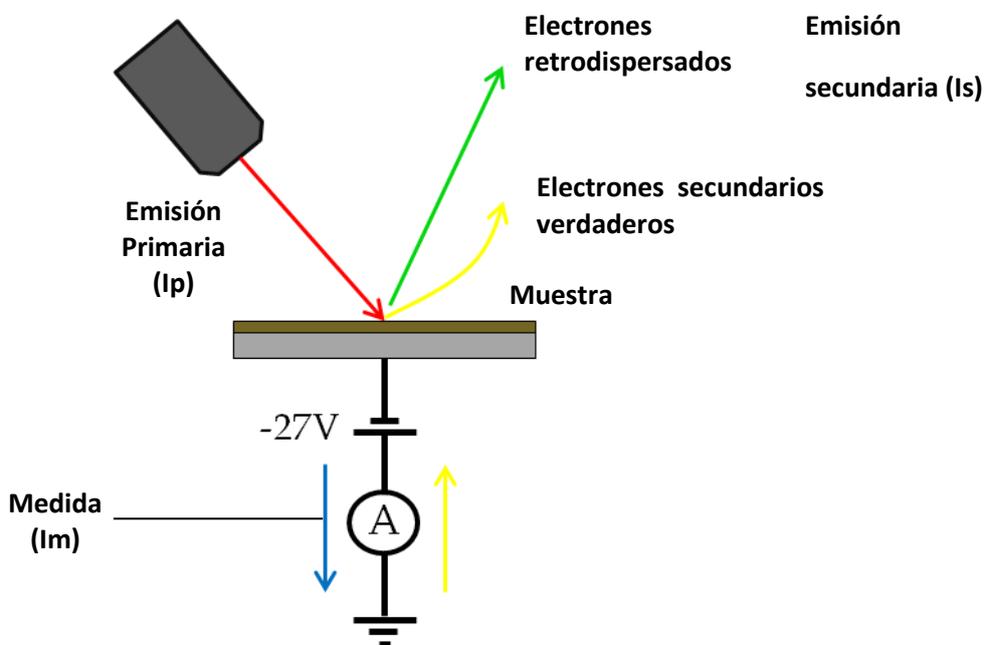


Figura 5. Esquema de medida en un cañón de electrones

De manera que:

$$I_p = I_s + I_m$$

$$I_s = I_p - I_m \quad [\text{Ec. 2.2}]$$

Así pueden calcularse de manera indirecta los electrones secundarios emitidos por un material. A efectos de comparar materiales entre sí atendiendo a su SEE, se utiliza el coeficiente de emisión secundaria de electrones, SEY (Secondary Emission Yield): que

representa el número de electrones secundarios emitidos por cada electrón incidente, por tanto, es el rendimiento de emisión secundaria.. El SEY se expresa de la siguiente manera:

$$SEY = \frac{I_s}{I_p} = \frac{I_p - I_m}{I_p}$$

$$SEY = 1 - \frac{I_m}{I_p} \quad [\text{Ec. 2.3}]$$

Cuanto menor es el SEY, menor número de electrones secundarios emite la muestra y, por lo tanto, se tiene mayor probabilidad de evitar o minimizar el efecto multipactor se tiene. En este sentido se considera que los materiales con un SEY en torno a/ inferior a ≈ 1 son buenos mitigadores de la nube electrónica que causa este efecto [11].

2.2 Recubrimientos basados en alótopos del carbono

Entre los materiales que poseen un SEY bajo se encuentran los alótopos del carbono [12]. Uno de los parámetros esenciales que determina la SEE de un material es la composición, aunque existen otros parámetros que la modifican en mayor o menor medida como la temperatura, contaminación, humedad, etc. Otro parámetro que tiene una relación directa con el SEY es la morfología [13]. El SEY de una muestra laminar microcristalina es considerablemente más bajo que el de una muestra laminar pulida [14]. Por ejemplo el SEY_{\max} del hollín es 0,5 mientras que el de un grafito perfectamente está en torno a 1,2.

Estudios previos han determinado el SEY para grafito, carbono amorfo o fullerenos [11] y [12]. Sin embargo otras formas alotrópicas del carbono como los nanohilos no han recibido tanta atención. El grafeno por su parte, desde su descubrimiento [15], ha llamado fuertemente la atención en este campo. Sin embargo la mayoría de las investigaciones llevadas a cabo [16] [17] están orientadas al estudio académico y no a métodos escalables aplicables a la industria. Teniendo esto en cuenta, en el grupo de investigación de la Prof. Isabel Montero del ICMM del CSIC se está investigando una vía para la producción de recubrimientos de una manera sencilla, escalable y eficaz. Para llevar a cabo este objetivo se ha contado con la morfología del filtro espacial (objetivo final del recubrimiento) y se han desarrollado métodos aplicables a este tipo de filtros de RF.



Figura 6. Frontal de filtro espacial



Figura 7. Interior de filtro espacial



Figura 8. Perfil derecho de filtro espacial

Las técnicas más utilizadas habitualmente para generar recubrimientos basados en carbono son la pulverización catódica por magnetrón de corriente continua (DC magnetrón / sputtering) y la deposición química en fase de vapor mejorada por plasma (PECVD por sus siglas en inglés). En la pulverización catódica por magnetrón de corriente continua se utiliza un blanco del material del que se quiere obtener el recubrimiento y se somete al bombardeo de iones para arrancar átomos que se depositan sobre el sustrato. La energía de los iones se transfiere a los átomos del cátodo (blanco) y, si la energía es lo suficientemente alta, los átomos alcanzan la energía de sputtering (pulverización catódica) y son arrancados de la superficie del blanco depositándose sobre el sustrato, creciéndose de esta forma un recubrimiento del material del blanco.

Por otro lado en la PECVD se forma un plasma a partir de un gas, en este caso acetileno (se considera estado plasma, con un 0,04-10% de las moléculas del gas ionizadas), haciendo pasar el gas a través de dos electrodos. La diferencia de potencial entre los electrodos excita las moléculas del gas formando el plasma, además con la descarga producida entre los electrodos se favorece la disociación de moléculas del gas que forman radicales libres que reaccionan entre sí (a baja presión y temperaturas en torno a 300°C) y con la superficie de la muestra generando un recubrimiento.

Ambas técnicas requieren equipos especializados de vacío, altas temperaturas, bajas presiones y son difícilmente escalables. Además los $SEY_{m\acute{a}x}$ obtenidos se encuentran entre 0,9 y 1,6 [18], en algunos casos alejados de lo deseable (menos de 1). Por ello la Prof. Isabel Montero del ICMM-CSIC ha propuesto desarrollar recubrimientos basados en pinturas de grafito fácilmente aplicables y modificar su superficie con alótopos del carbono para conseguir un método escalable y sencillo que consiga reducir el SEY hasta valores inferiores a la unidad.

3. OBJETIVOS

El principal objetivo del presente proyecto de investigación es la obtención de recubrimientos que consigan minimizar el efecto multipactor a través de un método económicamente viable, escalable y sencillo basado en el grafeno y otros alótropos del carbono. Todo ello orientado a obtener un recubrimiento de dispositivos de RF para su uso en filtros de guía de ondas utilizados en satélites espaciales.

Hallar la manera de adherir el material antimultipactor al sustrato de una manera eficiente, reproducible y orientada a su aplicación industrial.

La modificación de la superficie del sustrato y del recubrimiento para minimizar el efecto multipactor mediante el uso de alótropos del carbono, que de como resultado un recubrimiento mecánica, térmica y químicamente estable.

El estudio del SEY de los alótropos del carbono para determinar posibles candidatos para la modificación superficial de la pintura de grafito que aporten las características requeridas de SEY inferiores a la unidad.

Comprobar la estabilidad, química, térmica y mecánica de todos los recubrimientos investigados.

Determinar, en la medida de lo posible, si la disminución del SEY es debida a la morfología de la muestra o la naturaleza del material.

4. METODOLOGÍA

Para preparar las muestras y medir la SEY de los recubrimientos se ha utilizado un sustrato de aluminio que simula el componente tecnológico a recubrir (en este caso un filtro de guía de ondas). Sobre él se deposita un recubrimiento. A continuación esta muestra se introduce en la precámara de un equipo de ultra-alto vacío que consta de tres cámaras consecutivas conectadas entre sí mediante válvulas, donde transcurrido un tiempo se alcanza una presión cercana $2 \cdot 10^{-8}$ hPa. Entonces se transfiere la muestra a una cámara intermedia equipada con un equipo de medida de XPS (figura 9) y posteriormente a la cámara principal de medida de emisión secundaria, donde la presión es de $1 \cdot 10^{-9}$ hPa y se encuentra instalado el cañón de electrones .

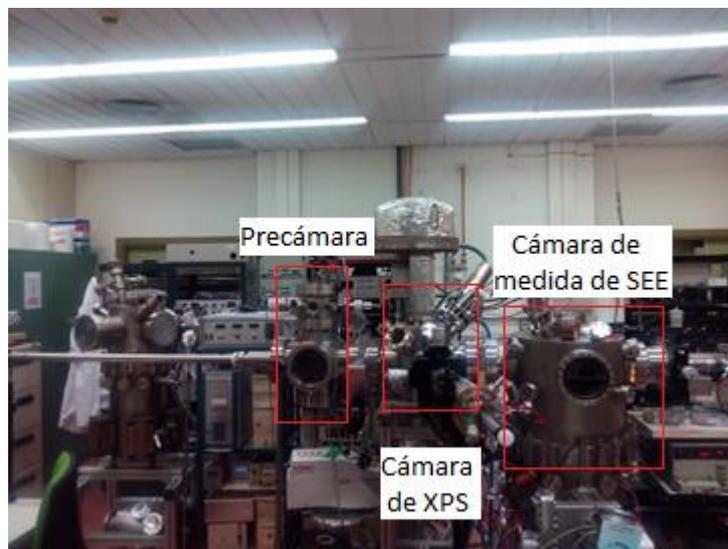


Figura 9. Equipo de UHV de medidas SEY y XPS del ICMM-CSIC

El cañón de electrones tiene como componente principal un filamento de tungsteno con una geometría específica. Este filamento se calienta a altas temperaturas y gracias a su forma y a los electrodos del cañón, el filamento puede emitir electrones a unas energías programables seleccionadas a través de un software instalado en un ordenador. Los electrones son emitidos por el filamento e impactan sobre la muestra que a su vez emite electrones secundarios. La muestra se encuentra polarizada a un voltaje (positivo y/o negativo) y se mide la intensidad de la corriente a tierra mediante un electrómetro situado entre el sistema de polarización y la conexión a tierra. El equipo de medida de SEY dispone además de un amplificador de corriente y un osciloscopio de cuatro canales para visualizar el comportamiento de la corriente cuando la corriente primaria es pulsada. .

Como se ha descrito en el capítulo anterior, para obtener la intensidad de corriente emitida por el cañón y calcular el SEY, se mide variando la energía de forma continua mientras que la muestra de referencia de grafito se encuentra polarizada +54V y posteriormente se mide la muestra a -27V, y se utiliza la ecuación 2.3 para obtener el valor del SEY para cada una de las energías primarias.

4.1 Medidas SEY mediante el método continuo

El software que controla el cañón de electrones se programa de manera que éste hace un barrido desde 0 eV hasta 1000 eV. Se toman alrededor de 200 medidas para obtener la curva de SEY en función de la energía primaria. Sin embargo algunas muestras, sobre todo las muestras con alta resistividad, pueden quedar cargadas al emitir electrones. Dependiendo de la energía de los electrones, la carga acumulada puede ser positiva o negativa. Cuando la muestra queda cargada negativamente repele el resto de electrones que inciden en la muestra con energía inferior al potencial superficial. Cuando la muestra se carga positivamente, este fenómeno se manifiesta como una zona plana en la gráfica del SEY que adquiere el valor de 1 debido a que I_m se hace 0. En este caso se debe descargar la muestra antes de medir su coeficiente SEY a través del método pulsado.

4.2 Medidas SEY mediante el método pulsado

Para comprobar que el SEY de una muestra no depende del método de medida para una misma energía, sea utilizado tanto el método continuo como el método pulsado. Este último método consiste en irradiar la muestra con pulsos de corriente con una duración del orden de 100 ns, un único pulso de corriente para cada energía primaria. El fundamento es el mismo que las medidas en continuo pero en este caso se dispara el pulso de forma manual en el generador de ondas donde también se puede controlar su periodo. El pulso generado se registra a través del osciloscopio.

Este tipo de medidas son especialmente importantes en las muestras que podrían cargarse debido a su reducida movilidad electrónica, muestras poco conductoras o dieléctricas,

4.3 Medidas SEY en función con variación del ángulo de incidencia

Es necesario tener en cuenta que cuanto mayor sea el ángulo de incidencia de los electrones primarios con respecto a la incidencia normal (0°) mayor será la emisión secundaria, debido a que gran parte de los electrones que normalmente permanecerían en el interior del material, ahora pueden ser emitidos ya que se generan más próximos a la superficie, como se observa en la figura 10. Dado que en el espacio, el ángulo de incidencia de los electrones no puede ser controlado es necesario estudiar la variación del SEY en función del ángulo de incidencia.

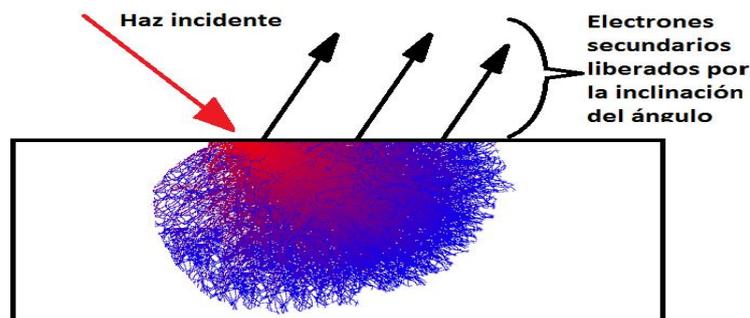


Figura 10. Electrones secundarios liberados en la medida del ángulo inclinado

Si la muestra analizada es plana, el aumento del SEY puede hallarse considerando la probabilidad de excitación de electrones provocada por el haz de electrones. De manera que cuanto mayor sea la distancia que recorre el haz dentro de la capa superficial en la que los electrones son emitidos como secundarios (≈ 2 nm) mayor será el SEY (como puede observarse en la figura 11) ya que los electrones pierden menos energía en el interior sólido antes de escapar. Esta dependencia de SEY con el ángulo viene representada a través de la ecuación:

$$\sigma_{cos} = \frac{\sigma_0}{d_s \cdot \cos\theta} \quad [\text{Ec. 4.1}]$$

Donde σ es el SEY, θ es el ángulo de incidencia respecto al perpendicular a la muestra y d_s es una distancia a partir de la cual se considera que no se generan electrones secundarios.

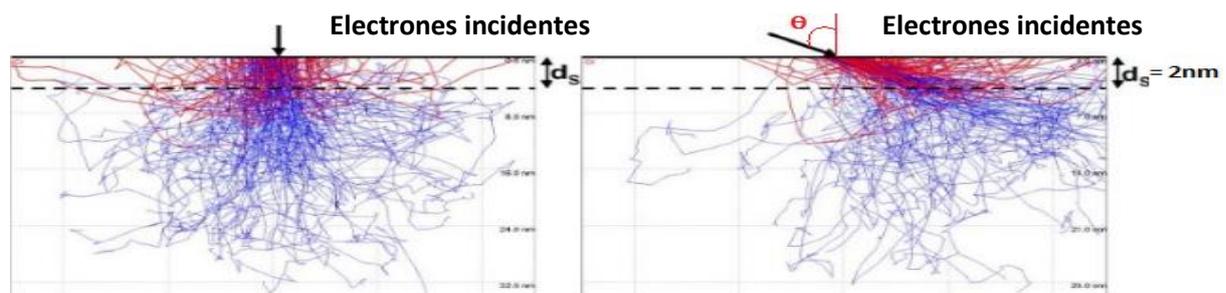


Figura 11 Esquema de medida para ángulo inclinado

Generalmente el ángulo de incidencia del haz de electrones que se utiliza es perpendicular a la muestra analizada, pero se pueden medir varios ángulos para un mismo valor de energía, si la rugosidad de la muestra es elevada (gran relación de aspecto) el SEY será independiente del ángulo de incidencia, de esta forma puede observarse si la disminución (muestra rugosa) o aumento del SEY (muestra plana) se debe a la morfología o a la naturaleza del material.

4.4 Medidas SEY de recubrimientos metalizados

Para estudiar el efecto del ángulo de incidencia de los electrones primarios sobre el número de electrones secundarios emitidos por el material, se ha metalizado la superficie de las muestras para evitar los efectos de carga estática. Mediante este método se ha estudiado la influencia de la morfología de la muestra en la medida del SEY. Para ello se han recubierto las muestras estudiadas con una película de oro con un espesor de unos nanómetros mediante una técnica de pulverización catódica.

Esta técnica de metalización con oro se utiliza habitualmente en la microscopía electrónica de barrido (SEM) para dotar de conductividad a muestras aislantes sin modificar su morfología. En el ICMM-CSIC se ha seleccionado también el oro para el estudio del SEY al ser un material estable a la exposición con el aire y buen conductor. Después de metalizar la muestra se vuelve a medir la SEE: En algunos casos puede aumentar el SEY si la muestra tuviera inferior emisión secundaria que el oro y en otros disminuirlo, como en los semiconductores y aislantes. En muestras rugosas poco conductoras con SEY próximo a la unidad, si al recubrirlas con Au el valor del SEY es muy superior al del valor obtenido sin el recubrimiento, significa que la muestra apenas presenta dependencia de la morfología y que el parámetro que más influye en el SEY es el material. Si por el contrario el SEY medido con el recubrimiento es similar al valor obtenido sin él, significará que la muestra tiene una fuerte dependencia de la morfología y que la rugosidad debe ser uno de los parámetros a controlar; ya que será la propia muestra la que, por su rugosidad, reabsorba a los electrones secundarios disminuyendo el SEY.

5. RESULTADOS

5.1 Estudio de materiales antimultipactor

En primer lugar se depositó grafeno sobre un sustrato de aluminio por evaporación de un disolvente que contiene partículas de grafeno en suspensión de tal manera que cuando éste se evapora, el grafeno quede fijado al sustrato por interacción electrostática. Éste método ha resultado poco efectivo ya que la adhesión entre el grafeno y el aluminio es muy débil, en cualquier caso es menor de la observada entre ciertos plásticos y el grafeno ya que tras realizar la deposición la muestra se guarda en un portamuestras de poliestireno y se observa que la muestra se adhiere a las paredes del mismo por un efecto de carga estática. Se prueban diferentes disolventes como la acetona, el etanol o el agua con partículas de grafeno dispersas, también se modifica la rugosidad del sustrato de aluminio mecánicamente, rayando su superficie con una lija, y métodos de ataque químico mediante un tratamiento con sosa para aumentar su rugosidad. En todos los casos se prueban los 3 disolventes y se deja secar a temperatura ambiente, en ninguno de los casos se consigue una buena adhesión entre la muestra y el sustrato.

En segundo lugar se utiliza una cinta adhesiva de carbono conductora y adhesiva por ambas caras (comúnmente utilizada para fijar las muestras al portamuestras y analizar en el microscopio electrónico de barrido o SEM) de manera que una cara adhesiva se fija al sustrato de aluminio y en la otra cara adhesiva que contiene se deposita la muestra, como se puede observar en el esquema de la figura 11. Todas las muestras permanecen expuestas al aire al menos durante 7 días antes de medirlas para dar lugar a posibles reacciones de oxidación o envejecimiento (simulando condiciones reales de los dispositivos de RF).

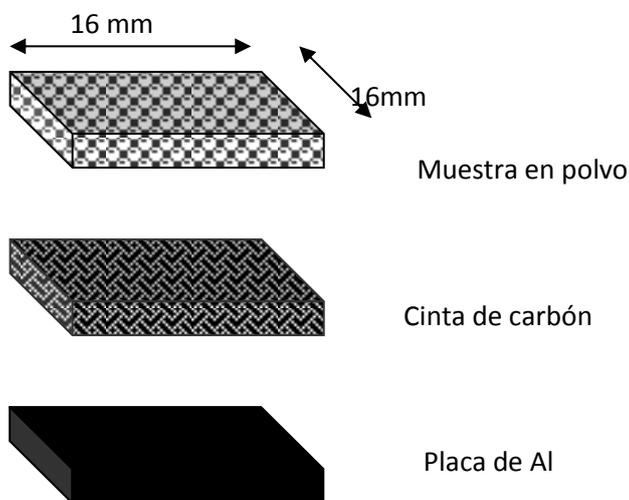


Figura 12. Esquema del recubrimiento de un sustrato de aluminio

Siguiendo este procedimiento se utilizaron las siguientes partículas de distintos alótopos y formas del carbono

- *Graphene XG750, Graphene XG300* (nanoláminas de grafeno de XGScience Grado C con área superficial de entre $750\text{m}^2/\text{g}$ y $300\text{m}^2/\text{g}$ respectivamente),
- Nanotubos de carbono (*MWNCNT*).
- Nanohilos de carbono preparados a distintas temperaturas *GANF-1400* y *GANF2800* (a 1400°C y 2800°C respectivamente).
- Carbón activado (*CAct*).

Las anteriores muestras de carbono fueron facilitadas por el Dr. José María Rojo del ICMM-CSIC.

- *Grafeno Avanzare* (de la marca Avanzare).
- Partículas de grafito a partir de electrodos de grafito para metalizaciones en SEM (*Grafi Rueda* y *Grafi elec*) y combinaciones de porcentajes de ellos.
- Se ha estudiado una lámina de grafito que sirve de referencia para todos los experimentos.

Una vez medida la corriente del cañón de electrones y la corriente I_s los datos se sustituyen en la ecuación 2.3 y se calcula el SEY para cada una de las energías primarias. En primer lugar se realiza una medición en continuo para diferentes tipos de grafeno, nanotubos y nanohilos. En este tipo de gráficas se representa el valor del SEY en función de la energía primaria, E_p (eV).

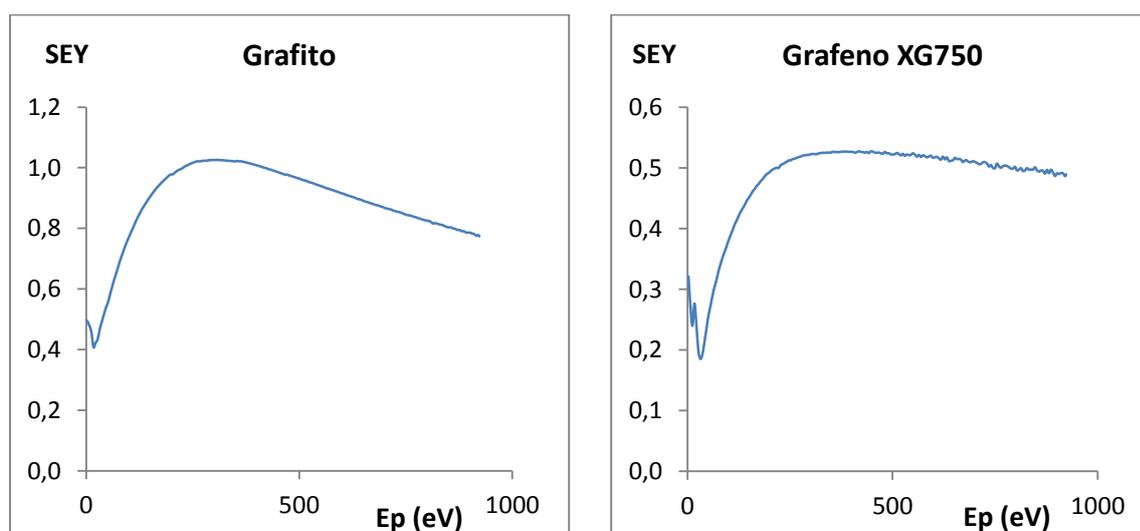


Figura 13. Medida del SEY en continuo para grafito Figura 14. Medida del SEY en continuo para grafeno XG750

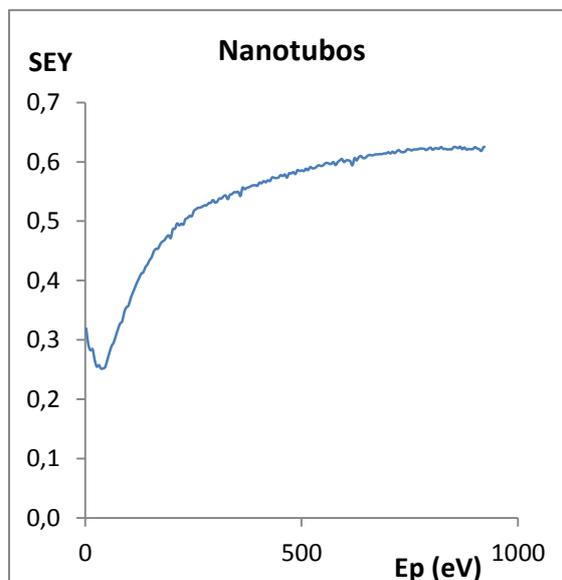
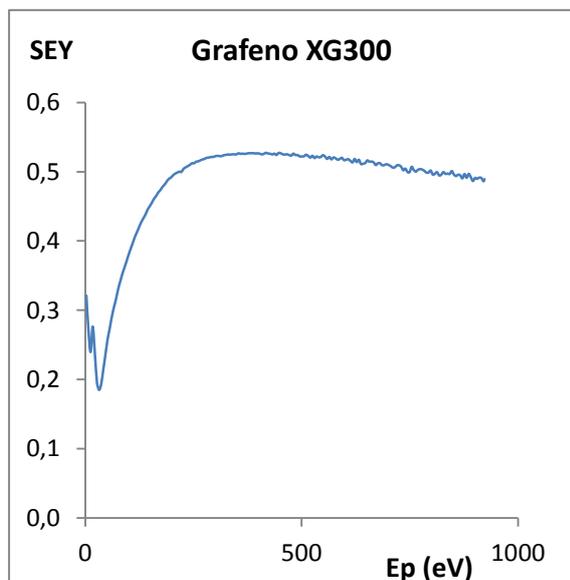


Figura 15. Medida del SEY en continuo para grafeno XG300 Figura 16. Medida del SEY en continuo para nanotubos

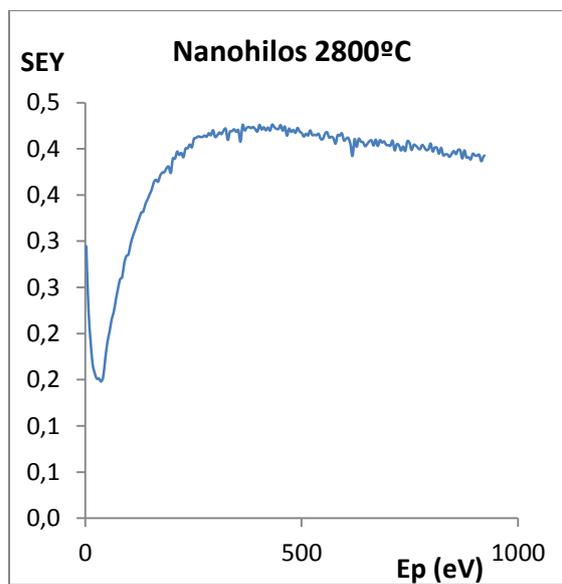
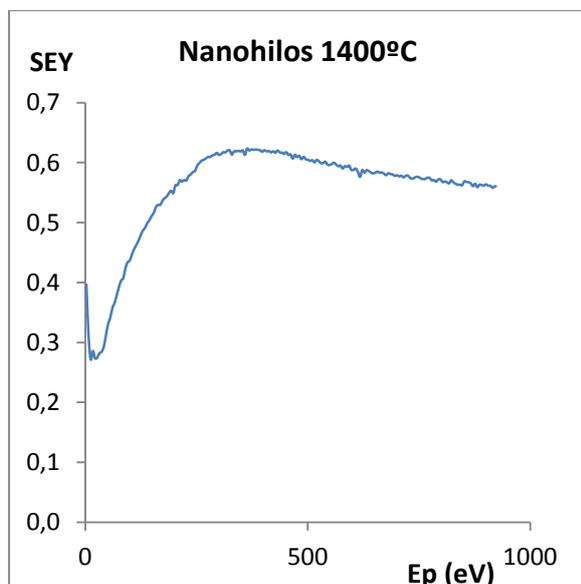


Figura 17. Medida SEY en continuo para nanohilos (1400°C) Figura 18. Medida SEY en continuo para nanohilos (2800°C)

Para comprobar si alguna de las muestras se carga durante la irradiación con electrones, se realizan las medidas pulsadas y se grafica el SEY para comparar ambas medidas. A continuación se presentan las curvas SEY obtenidas con los métodos pulsado y continuo para cada muestra.

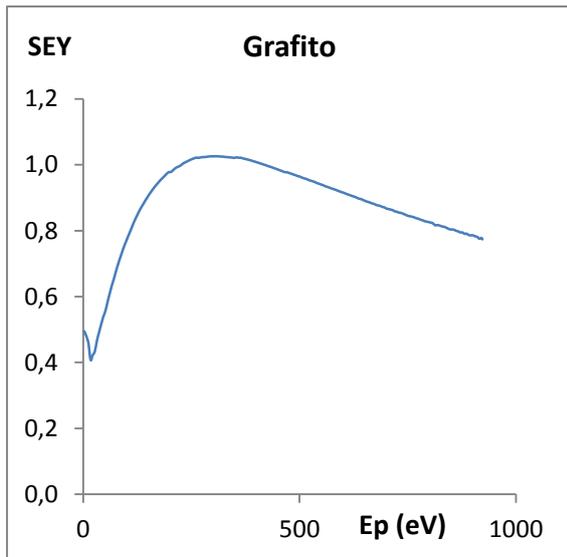


Figura 19. Referencia SEY en continuo del grafito

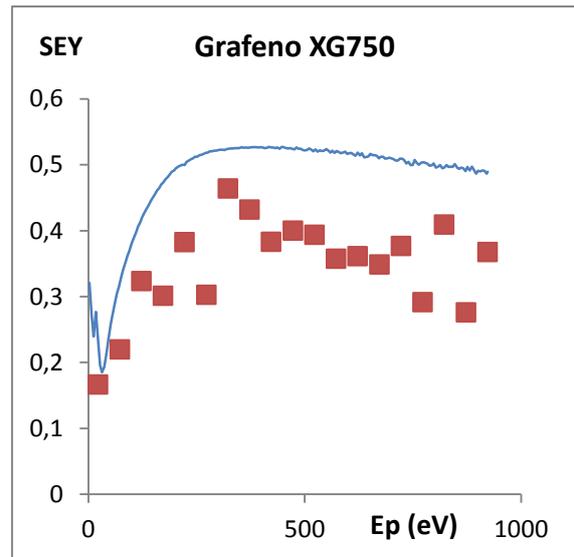


Figura 20. SEY continuo y pulsado del grafito XG750

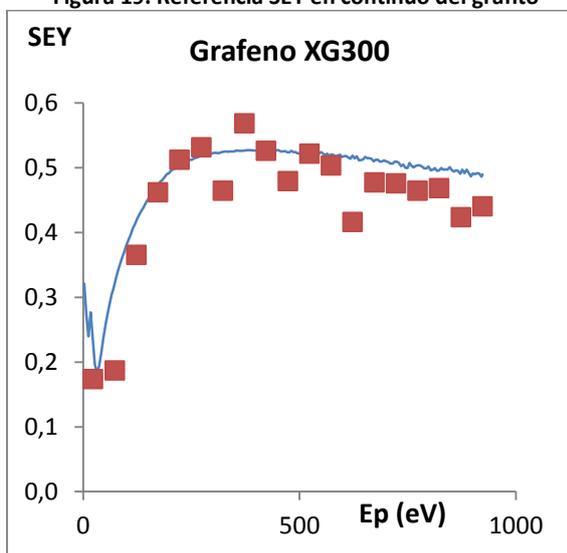


Figura 21. SEY continuo y pulsado del grafito XG300

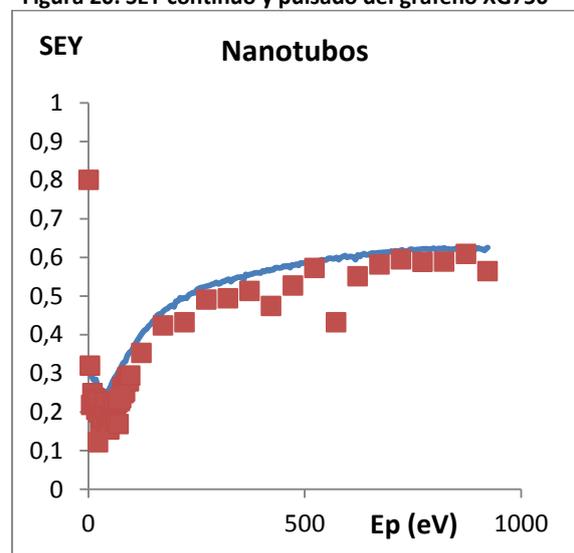


Figura 22. SEY continuo y pulsado del nanotubos

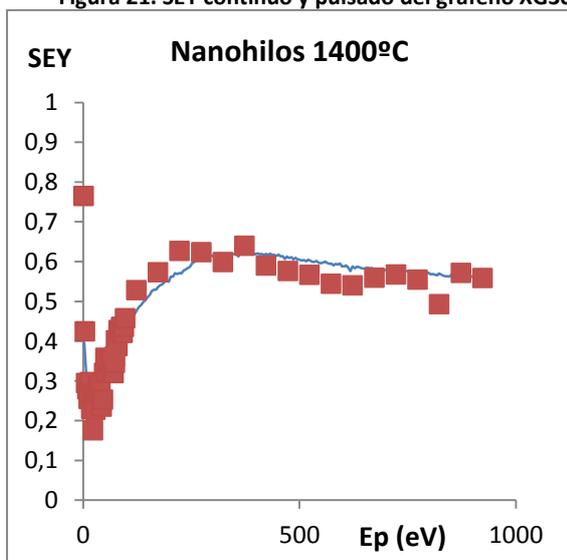


Figura 23. SEY continuo y pulsado del nanohilos (1400 °C)

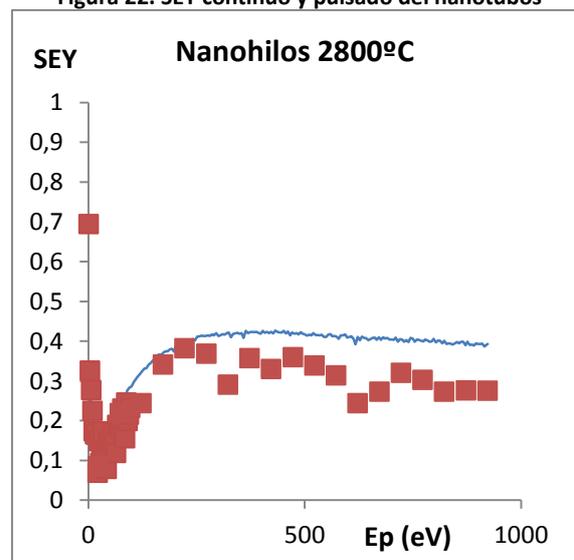


Figura 24. SEY continuo y pulsado del nanohilos (2800 °C)

Como se puede observar en las figuras 20-24, los resultados de las medidas SEY pulsadas se han representado en forma de cuadrados en rojo, coinciden en gran medida con los resultados obtenidos en continuo, representados por una línea azul, lo cual indica que la carga acumulada en las muestras debida a la irradiación con electrones es despreciable.

Las medidas SEY en continuo se realizan de nuevo, después de las pulsadas, para descartar errores debidos a posibles variaciones en la intensidad del cañón, obteniéndose resultados muy similares a los iniciales ya mostrados.

Tabla 1. $SEY_{m\acute{a}x}$ del grafeno, nanotubos y nanohilos

MUESTRA	$SEY_{m\acute{a}x}$
GrapheneXG750	0,53
Graphene XG300	0,59
Nanotubos	0,63
Nanohilos 2800°C	0,43
Nanohilos 1400°C	0,62
Grafito	1,03

Como puede observarse en la tabla 1, todos los materiales estudiados presentan una emisión de electrones secundarios inferior a la del grafito de referencia e igualmente inferior a 1. Por lo que resultan buenos candidatos para su uso en recubrimientos espaciales. De todos los materiales estudiados, los nanohilos de carbono preparados a 2800°C son los que muestran un coeficiente SEY inferior. Sin embargo, las muestras han sido preparadas mediante adhesión a una cinta de carbón, este método no es un método escalable que pueda usarse en la industria, por lo que habrá que investigar nuevas maneras de unión entre el sustrato y la muestra.

A continuación, se ha estudiado la SEE de partículas de grafito procedentes de cátodos típicos de carbono de alta pureza utilizados para evaporar carbono en metalizaciones de SEM, como material antimultipactor en recubrimientos para dispositivos de RF. Para ello se tienen dos tipos de grafito que se denominarán Grafi-Rueda y Grafi-elec que poseen diferente origen. También se propuso estudiar si las mezclas de ellos siguen una relación lineal, es decir, que el SEY disminuye proporcionalmente en función del contenido del grafito que presenta un SEY menor, por lo que se prepararon mezclas de ambos grafitos en distintas proporciones: 25%, 50%, 75% y 100% de cada uno de ellos, siendo estos porcentajes siempre en volumen.

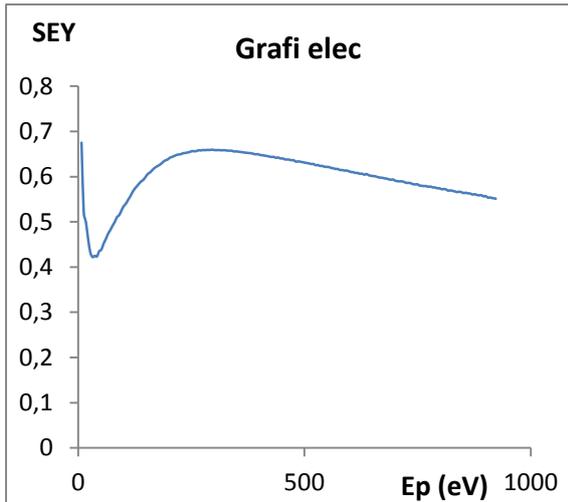


Figura 25. SEY en continuo del grafito elec

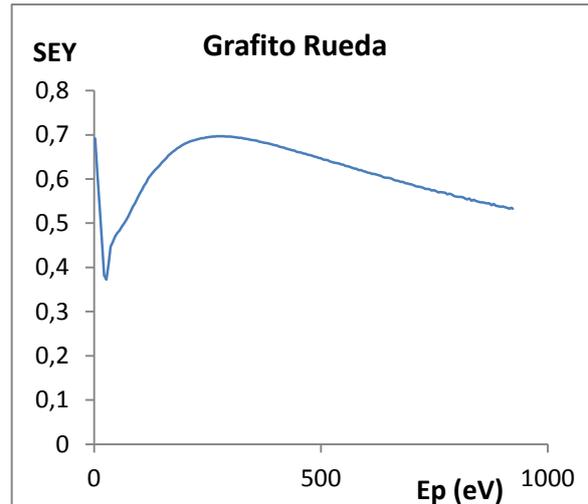


Figura 26. SEY en continuo del grafito Rueda

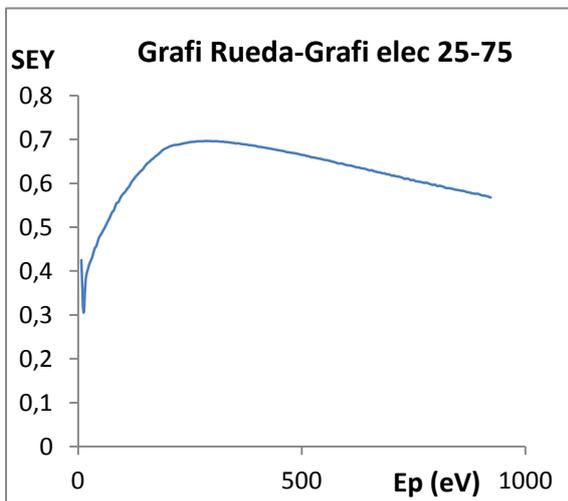


Figura 27. SEY en continuo del grafito Rueda al 25%

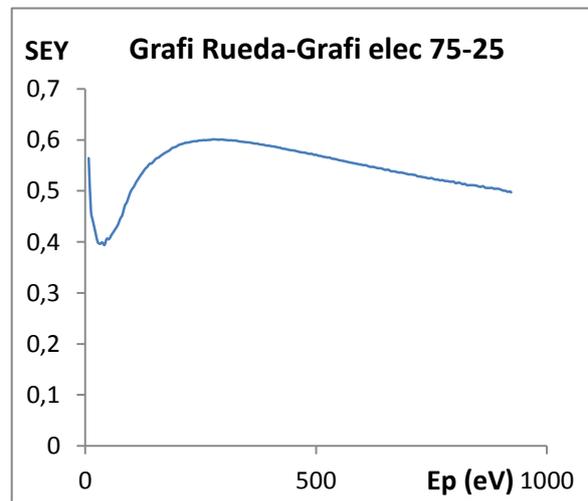


Figura 28. SEY en continuo del grafito Rueda al 75%

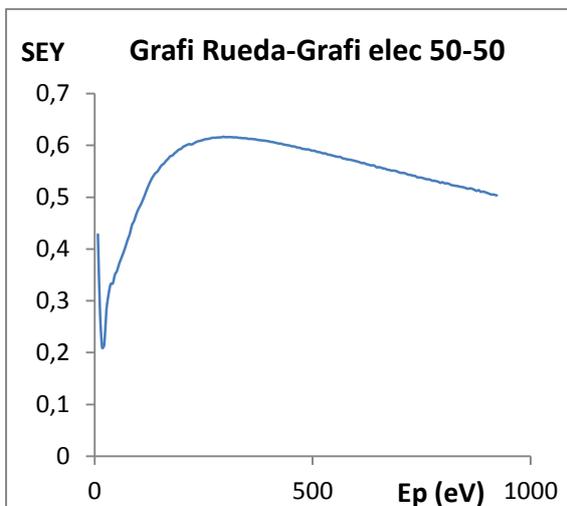


Figura 29. SEY en continuo del grafito Rueda al 50%

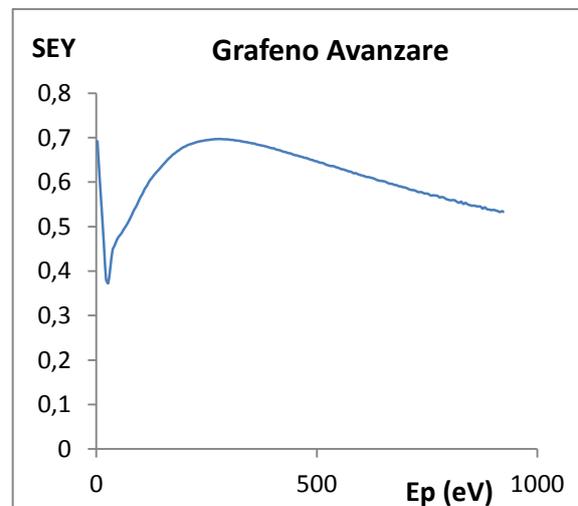


Figura 30. SEY en continuo del Grafeno Avanzare

Se muestra a continuación la figura 30 con los resultados SEY de todos los grafitos, donde se puede observar que el mayor $SEY_{m\acute{a}x}$ corresponde a la muestra de la mezcla de grafitos Rueda y elec al 25% de grafito Rueda ($SEY=0,7$). El menor valor del $SEY_{m\acute{a}x}$ corresponde a la mezcla de grafitos Rueda y elec al 75% de grafito Rueda ($SEY=0,6$).

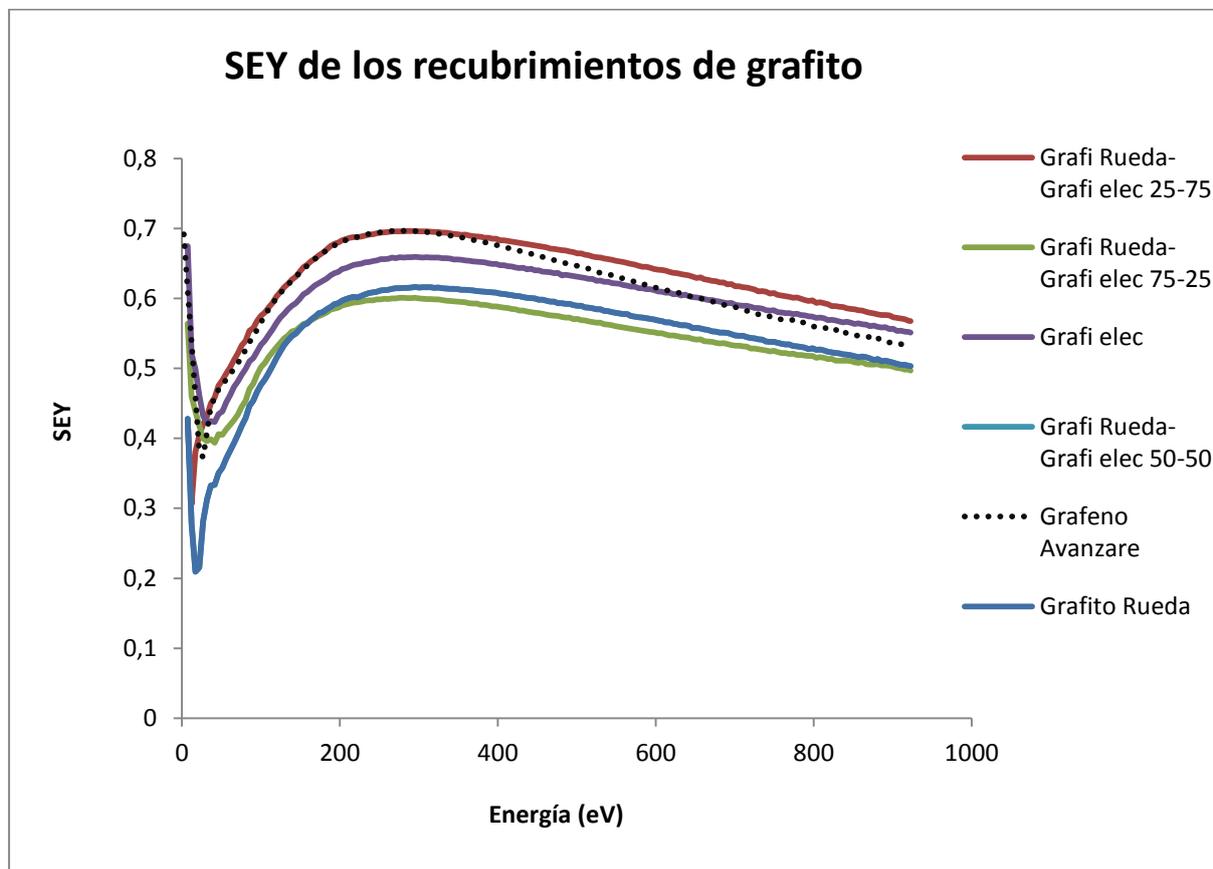


Figura 31. Comparativa del SEY en continuo de los diferentes grafitos

Aunque se esperaba que los valores del SEY de los grafitos Rueda y elec variaran dentro del rango de los valores de ambos grafitos, los valores de las mezclas de ambos, no puede relacionarse el SEY (al menos en este caso) con la proporción de cada grafito. Al presentar unas curvas SEY tan similares (con una variación entre el SEY máximo y el mínimo de 0,1) puede concluirse que las variaciones observadas entre los tipos de grafito y sus mezclas se deben exclusivamente a las diferentes orientaciones aleatorias de las partículas sobre la cinta adhesiva.

Se concluye que ambas partículas de grafito producen una rugosidad superficial idónea para reducir la emisión secundaria, unida a las adecuadas propiedades de baja emisión secundaria del carbono (elemento ligero), pero no puede distinguirse entre cada uno de los dos grafitos estudiados.

También se ha incluido en este estudio una muestra de partículas de grafeno comercial, fabricado por *Avanzare*, para comparar el valor del SEY del grafeno con el del resto de grafitos. Como puede observarse en la figura 31, el valor del SEY para este grafeno ($SEY_{m\acute{a}x} = 0,69$) es intermedio entre los SEY de los grafitos estudiados, siendo un coeficiente superior a la mayoría de los grafitos. Si se compara este valor con el de los grafenos *XG750* y *XG300* estudiados anteriormente se puede comprobar que el grafeno de *Avanzare* presenta un coeficiente SEY ligeramente superior al de éstos últimos.

Por último, se incluyen en este estudio otros tipos del carbono como el carbón activado. Los valores más altos obtenidos corresponden al carbón activado ($SEY_{m\acute{a}x} = 1,03$) y el grafito de referencia; y los más bajos para los nanohilos de carbono.

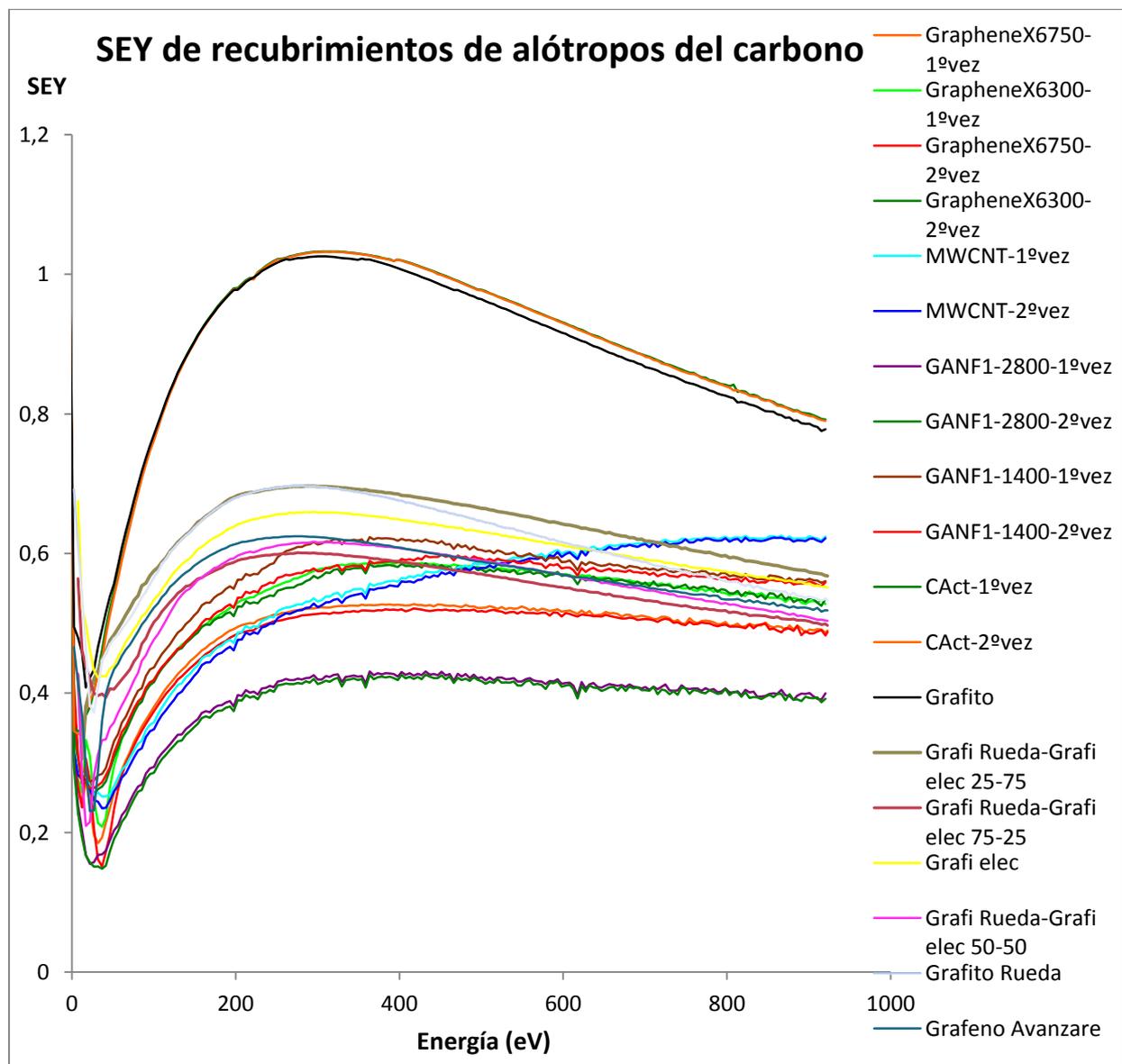


Figura 32. Estudio compartivo del SEY para alótropos del carbono

5.2 Análisis XPS de los recubrimientos de grafito y grafeno

Para conocer la composición superficial de las muestras se ha utilizado la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). En concreto, se ha centrado la atención en la región de energías de ligadura en el rango 280-295 eV, que es la región donde aparece la señal del C 1s. Las medidas se realizaron a 20 eV (regiones) y 50 eV (espectro general) de energía de paso del analizador. En las gráficas de XPS se representa la intensidad (número de cuentas por segundo) en unidades arbitrarias frente a la energía de ligadura (eV).

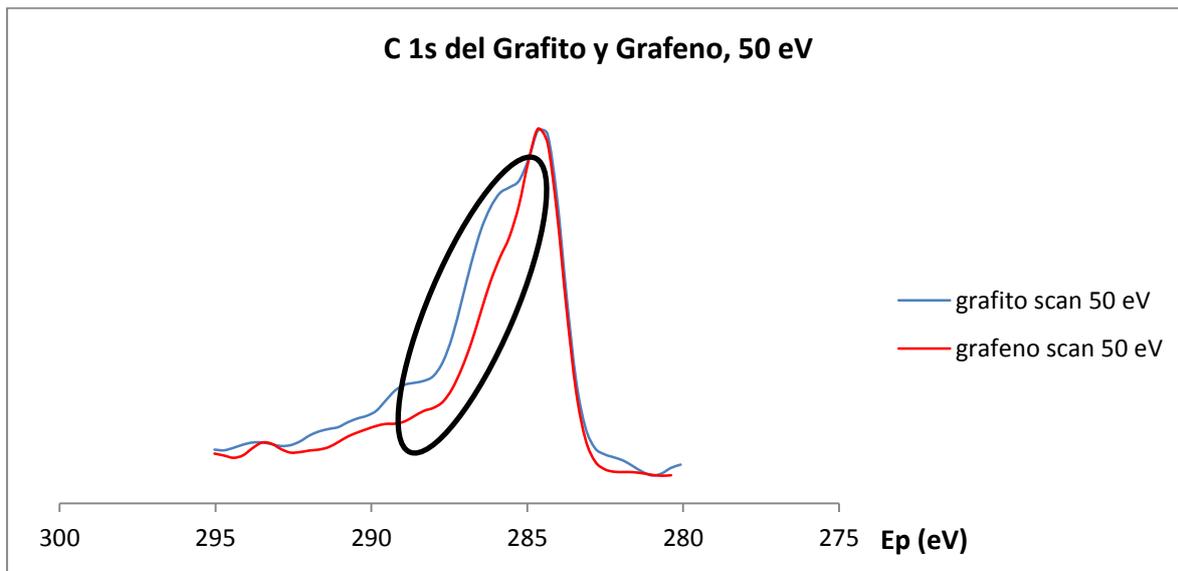


Figura 33 XPS de grafito frente a grafeno a 50eV

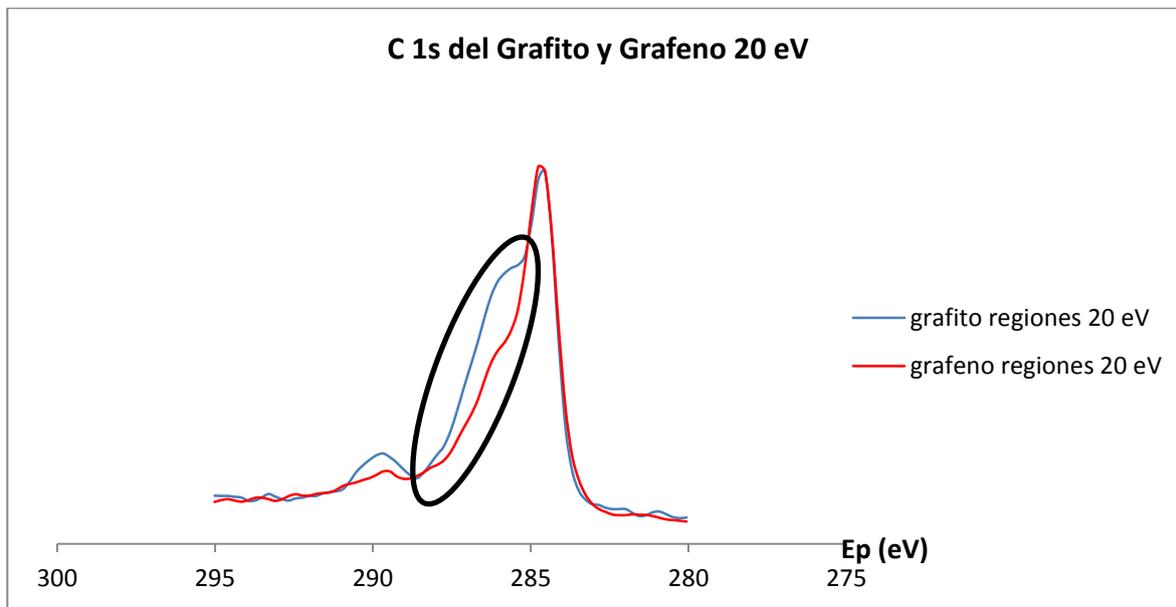


Figura 34. XPS de grafito frente a grafeno a 20eV

Las figuras 33 y 34 muestran los espectros correspondientes al carbono 1s. Los datos obtenidos muestran una señal intensa a 284,66 eV que posee un hombro hacia mayores

energías de ligadura, que se repite para ambas señales. Este hombro se debe al desplazamiento de la señal del C 1s como consecuencia de la oxidación debido a su exposición al aire. Como ambas muestras han sido expuestas al aire en condiciones ambientales similares, es posible que el grafeno presente mayor resistencia química a la oxidación. Sin embargo, como era de esperar, la anchura a media altura (fwhm) del espectro obtenido a 20 eV es inferior a la del obtenido a 50 eV (2.6 y 3.5 eV, respectivamente).

Se ha obtenido la composición superficial de las muestras a partir de la cuantificación de los espectros de XPS. Las áreas de los picos presentes en el espectro general, C 1s y O 1s, se han ajustado después de sustraer el fondo. Los picos se han ajustado utilizando una función Gaussiana/ Lorentziana. Cada medida se ha realizado escaneando a través de todas las energías de enlace, realizando 1 y 3 barridos consecutivos, con fines comparativos. El programa de adquisición hace la suma entre el nuevo escaneo y el anterior para reducir el ruido, es decir, para aumentar la relación señal/ruido. En la tabla 2 se muestran las áreas de los espectros XPS de los dos niveles profundos que aparecen en los espectros de las muestras, el C1s y el O 1s, a tener en cuenta en este cálculo, y las sensibilidades tabuladas.

Tabla 2 Sensibilidades del C1s y O1s en XPS

Sensibilidad	C	O
LH	0,2	0,61
Orbital	1s	1s

Con el software CasaXPS se ajustan los espectros XPS obtenidos utilizando funciones Gaussianas /Lorentzianas para hallar las áreas (figura 35). Se comienza eliminando el fondo de los espectros (fondo de Tougaard). Con esta información se calcula la composición.

Tabla 3. Áreas del espectro C1s y O 1s del el grafito y el grafeno

Muestra	Componente	Áreas	Área Total
Grafeno (regiones)	O	190,828	190,828
	C	233,2	
	C	131,1	364,3
Grafeno (3 scan)	O	1473,4	1473,4
	C	1788,5	
	C	894	2682,5
Grafito (regiones)	O	237,03	237,03
	C	246,7	
	C	72	318,7
Grafito (3 scan)	O	1520,2	1520,2
	C	1917,5	
	C	414,4	2331,9

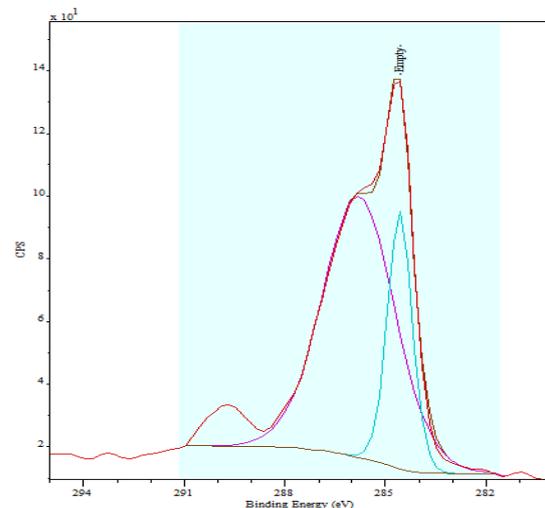


Figura 35. Espectro XPS del C 1s de una muestra de grafito. Espectro experimental (línea roja), fondo (línea negra) y las dos curvas Gaussianas/ Lorentzianas utilizadas para realizar el ajuste usando el software CasaXPS

Una vez que se han calculado las áreas de los picos, se dividen dichas áreas entre su sensibilidad correspondiente y se obtiene la composición dividiendo las anteriores fracciones entre sí, $x = O/C$ (tabla 4). No se ha detectado la presencia de otras impurezas en la superficie de la muestra. (figuras 36 y 37)

Tabla 4. Composición química de las muestras de grafeno y grafito obtenida mediante el programa CasaXPS

Muestra	Elemento	Área Total	A/Sens	x	Composición
Grafeno	O	190,828	312,83	0,17	$C_1O_{0,17}$
	C	364,3	1821,50	1,00	
Grafeno (3 escaneos)	O	1473,4	2415,41	0,18	$C_1O_{0,18}$
	C	2682,5	13412,50	1,00	
Grafito	O	237,03	388,57	0,24	$C_1O_{0,24}$
	C	318,7	1593,50	1,00	
Grafito (3 escaneos)	O	1520,2	2492,13	0,21	$C_1O_{0,21}$
	C	2331,9	11659,50	1,00	

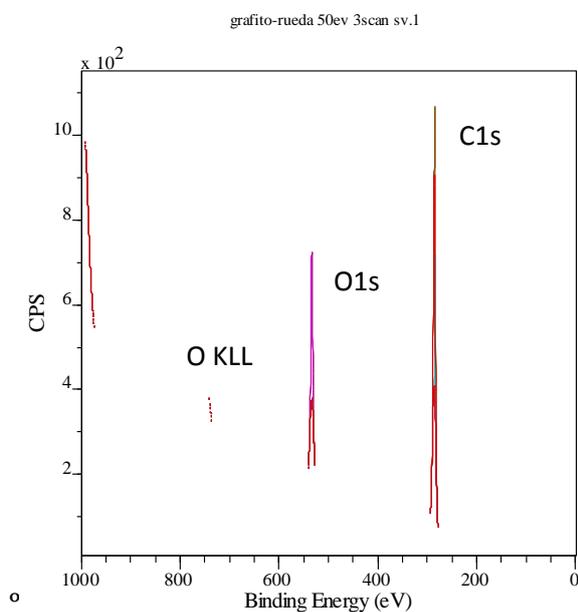


Figura 36. XPS de la muestra de grafito

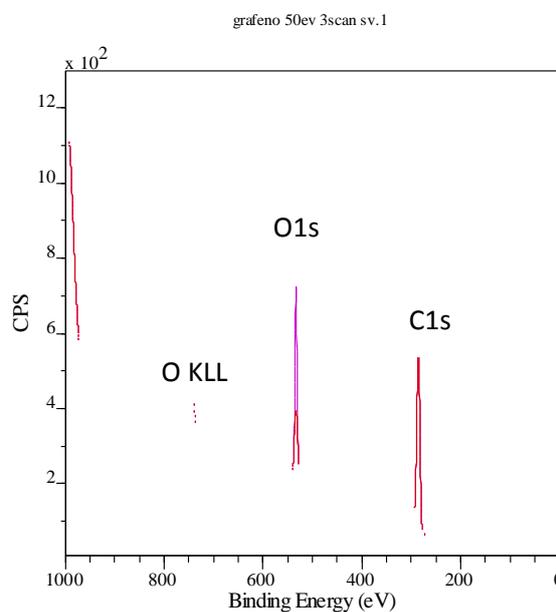


Figura 37. XPS de la muestra de grafeno

Como se puede observar en la tabla 4, la concentración de oxígeno en ambas medidas es inferior en el grafeno que en el grafito, debido a la mayor intensidad del hombro de su espectro, según se observa en el espectro del C1s de las figuras 32 y 33.

5.3 Métodos de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato

Aunque se han hallado materiales con propiedades antimultipactor muy prometedoras, es necesario encontrar un método de unión entre el recubrimiento y el sustrato mejor que la cinta de carbón. Una vez descartada la evaporación de una suspensión en el seno de un disolvente, la Prof. I. Montero propone inicialmente utilizar el método comúnmente empleado en la fabricación de electrodos para baterías. Con la colaboración del Dr. J.M. Rojo, se prepara una disolución de N,N-dimetilformamida (DMF) con un pequeño porcentaje (5% en peso) de polifluoruro de vinilideno y se añade grafeno y un carbón activado muy conductor (Super-P). Se extiende con una pipeta Pasteur sobre el sustrato de aluminio. Al secarse esta película se agrieta, dejando al descubierto parte del sustrato de aluminio. Además presenta poca adherencia al sustrato ya que las partes que permanecieron sin agrietar se desprenden con facilidad.

A continuación, la Prof. I. Montero decide utilizar diferentes adhesivos conductores para fijar las partículas, incluyendo una pintura comercial de grafito coloidal (Aquadag) para utilizarla como adhesivo. Es importante que la pintura no presente un SEY muy elevado, así como conocer su morfología debido a su gran influencia en la emisión de electrones secundarios. Era conocido que el Aquadag poseía una conductividad eléctrica baja al estar compuesto de carbono.

Aplicar esta pintura de grafito sobre una superficie plana y pulida como la del aluminio presenta algunas dificultades por lo que ha sido necesario encontrar la manera de aumentar la rugosidad del sustrato de aluminio. Para ello se han probado diferentes métodos, en primer lugar se opta por someter al sustrato a un ataque químico, mediante la siguiente reacción química con sosa:



Se pesa la muestra antes y después de la reacción. Se comprueba que existe una pérdida de peso, pero se descarta este método porque no favorece la extensión del Aquadag sobre la superficie del sustrato. Al intentar depositar la pintura de grafito ésta sigue formando pequeñas islas en lugar de extenderse homogéneamente

Se decide entonces aumentar la rugosidad de la superficie del sustrato de forma mecánica mediante una lija común de tamaño de grano fino. Se raya en distintas direcciones y se comprueba que cuanto más aleatorio es el recorrido del rayado mejor es la adherencia de la

pintura de grafito a la superficie del sustrato. Por lo que se seleccionó este procedimiento para preparar la superficie del aluminio, antes de depositar la pintura de grafito.

En primer lugar se depositó el Aquadag con una pipeta Pasteur, pero la superficie se agrietó (aunque no de forma tan evidente a como ocurría con la mezcla de PVDF y Super-P). Así que se aplica una capa de Aquadag lo más fina posible utilizando la pipeta como guía. A continuación se seca durante 2 días. Se realizan pruebas de adhesión y resistencia al rayado con diferentes materiales (cinta de celofán, cepillo, lija, etc.) y el recubrimiento presenta una adherencia aceptable.

5.4 SEY del Aquadag

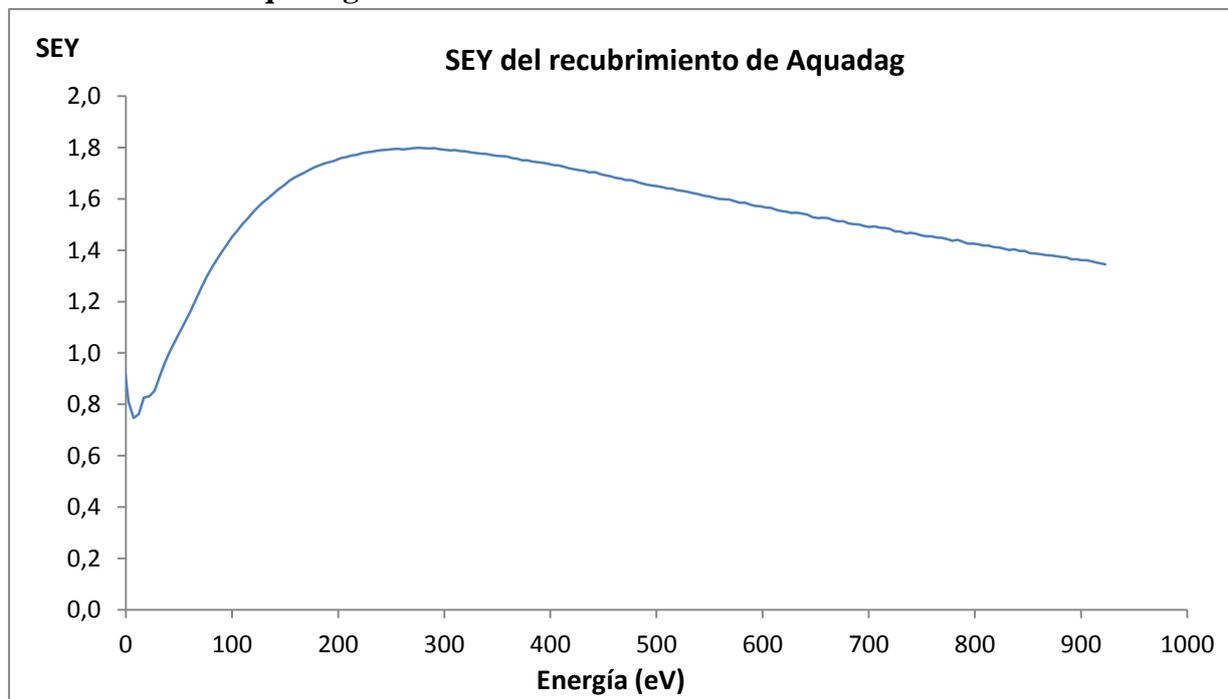


Figura 38. SEY en continuo de una muestra de Aquadag

La figura 38 muestra el SEY del Aquadag en función de la energía primaria. Según se observa, el SEY obtenido es aún alto para poder ser considerado como recubrimiento antimultipactor, sin embargo, sí podría ser el elemento de unión entre el sustrato de aluminio y el material seleccionado, ya que queda bien adherido a la superficie del sustrato.

A continuación se somete la muestra a un tratamiento térmico que consiste en calentar un horno a 100° y 150°C y comprobar si existe alguna variación en el SEY o en la morfología de la muestra, ya que en el caso de los filtros de RF espaciales pueden llegar a calentarse a temperaturas superiores a 90°C.

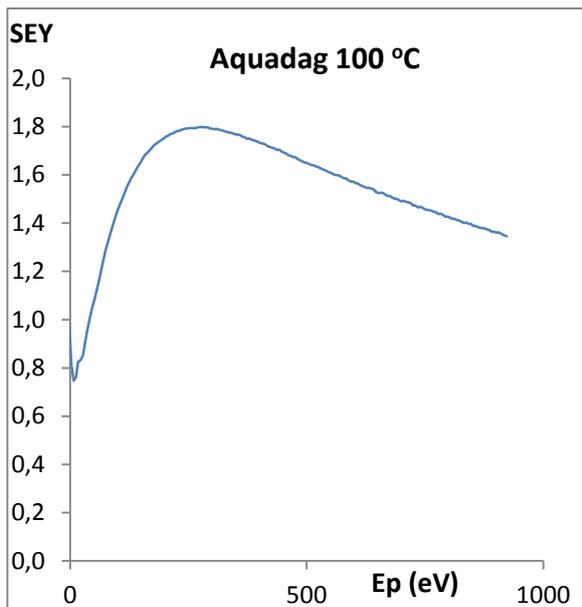


Figura 39. SEY en continuo del Aquadag a 100 °C

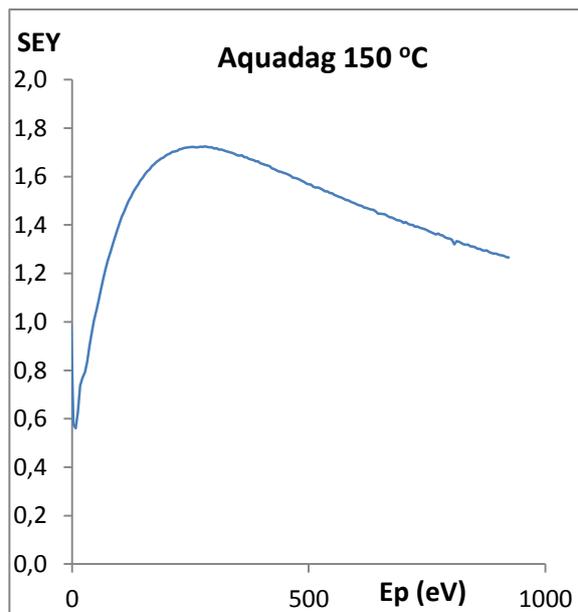


Figura 40 SEY en continuo del Aquadag a 150 °C

Como se puede observar en las figuras 39 y 40 no se producen cambios sustanciales en el valor del SEY después del tratamiento térmico. Quizá se observa una ligera disminución del valor del SEY a 150 °C debida seguramente a la evaporación de las impurezas superficiales.

Las muestras se estudian mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para poder observar su morfología. Se capturan imágenes a distintos aumentos y se comparan entre sí.

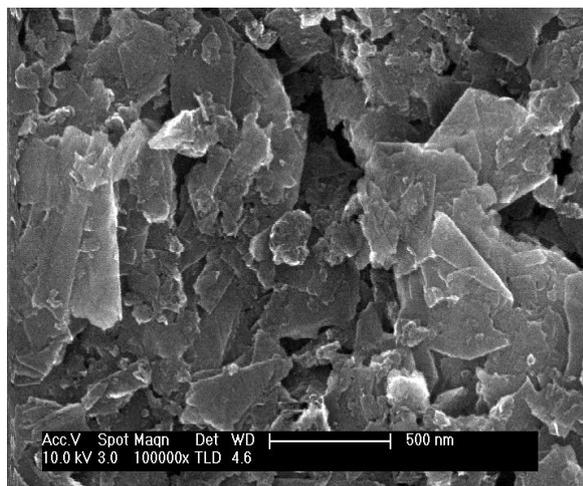


Figura 41. Imagen SEM del Aquadag

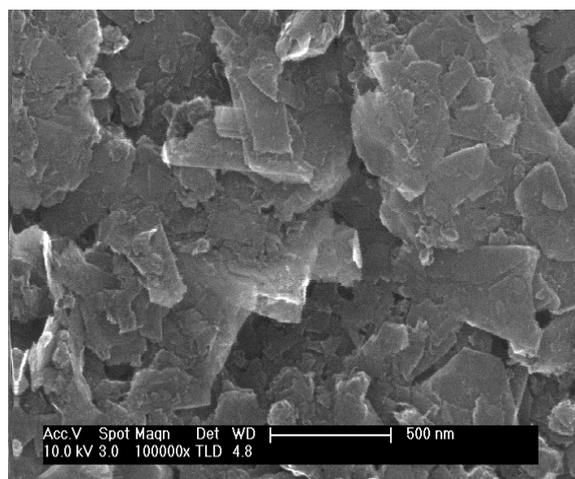


Figura 42. Imagen SEM del Aquadag 150 °C

En las imágenes SEM de las figuras 41 y 42 no se aprecian cambios significativos en la morfología de las muestras después del tratamiento térmico.

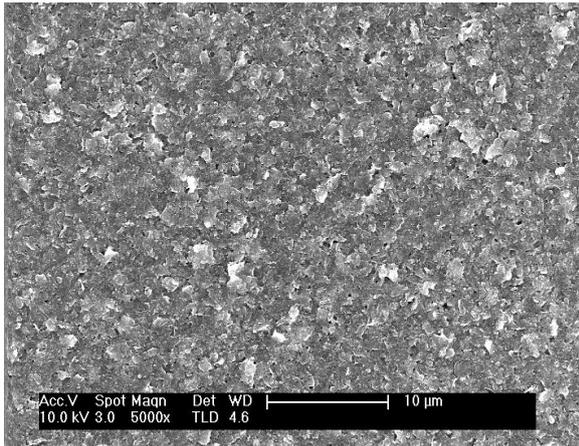


Figura 43. Imagen SEM del Aquadag

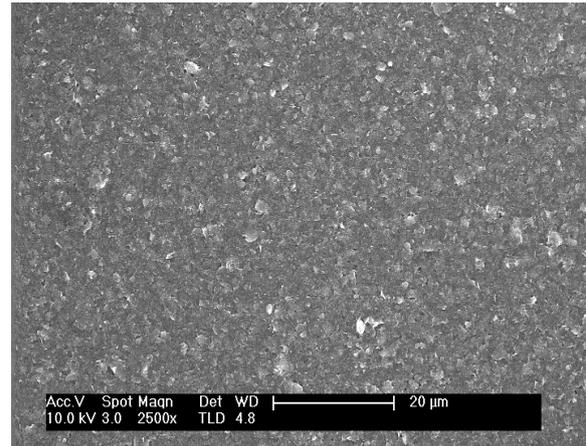


Figura 44. Imagen SEM del Aquadag 150 °C

Como puede deducirse también de las imágenes SEM de las figuras 43 y 44 la morfología de la muestra no se ve alterada al exponerse a temperatura, una vez fija en el sustrato.

Se procede ahora a determinar el espesor del recubrimiento. En primer lugar se recurre a un método teórico simple. A partir de la siguiente ecuación (Ec. 5.1) se calcula el volumen de grafito coloidal depositado sobre el sustrato y considerando que forma una capa uniforme.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad [\text{Ec. 5.1}]$$

$$V = \frac{0,0019 \text{ g}}{1,60 \text{ g/cm}^3} = 0,0011875 \text{ cm}^3$$

Donde V es volumen, m la masa de grafito depositada y ρ la densidad aparente del grafito (tabulada). Con el volumen y sabiendo las medidas del sustrato (0,16 cm) se calcula el espesor:

$$d = \frac{0,0011875 \text{ cm}^3}{0,16 \text{ cm} \cdot 0,16 \text{ cm}} = 0,04638 \text{ cm} \approx 4,6 \mu\text{m}$$

En segundo lugar se comprueban estas estimaciones llevando las muestras a un microscopio electrónico de barrido y midiendo el espesor de la capa a través de la sección transversal del recubrimiento utilizando la escala del mismo. Para medir este espesor es necesario generar pequeñas grietas o tapando una esquina con cinta de celofán antes de depositar el recubrimiento para conseguir un escalón bien definido. Después se inclina la muestra en el microscopio para observar el perfil del corte.

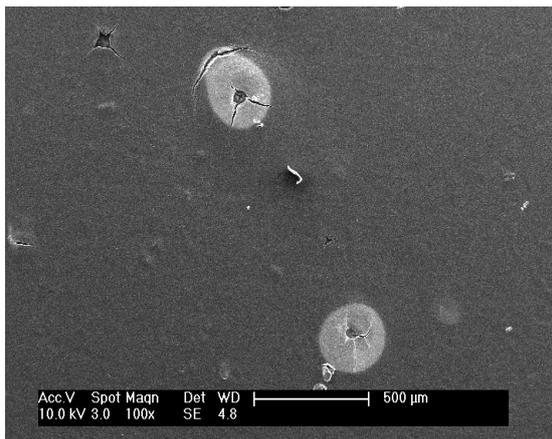


Figura 45 Imagen de SEM de grieta en Aquadag

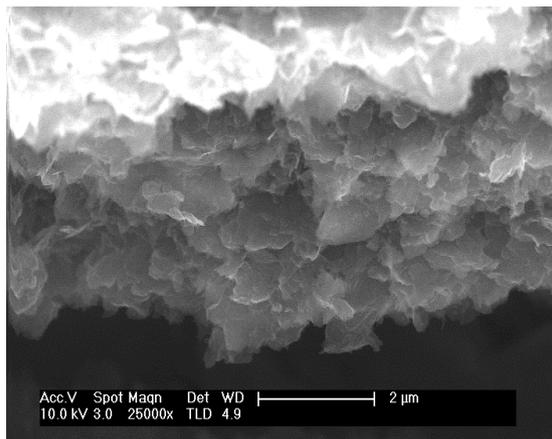


Figura 46 Detalle imagen SEM de grieta en Aquadag

Como se puede observar en la imagen de SEM de la figura 46, en este caso el espesor de la capa calculada a través de la escala es de $\sim 5,2 \mu\text{m}$. Un valor muy similar al teórico predicho anteriormente, se trata entonces de una capa fina con apenas grietas en su superficie.

Después de seleccionar el Aquadag como sistema de unión (ya que se adhiere bien al sustrato y puede albergar las partículas de carbono si éstas se depositan en la pintura antes de secarse) es necesario explorar la vía de aplicación del mismo. Para ello, se descarta el método de aplicación con pipeta Pasteur por su poca viabilidad a gran escala. Se explora la posibilidad de aplicación mediante una esponja, un sifón y una pala flexible de polipropileno. En primer lugar se descarta el sifón porque la relación entre sifón y sustrato no parece la adecuada para su uso (el caudal que expulsa el sifón es muy superior al tamaño del sustrato).

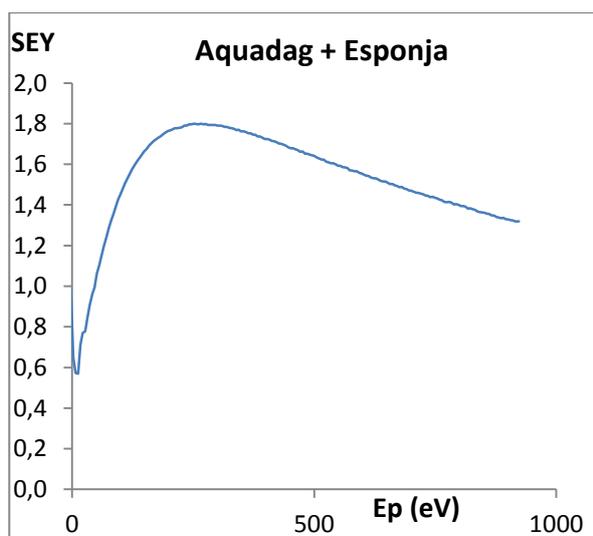


Figura 47. SEY en continuo del Aquadag con pala

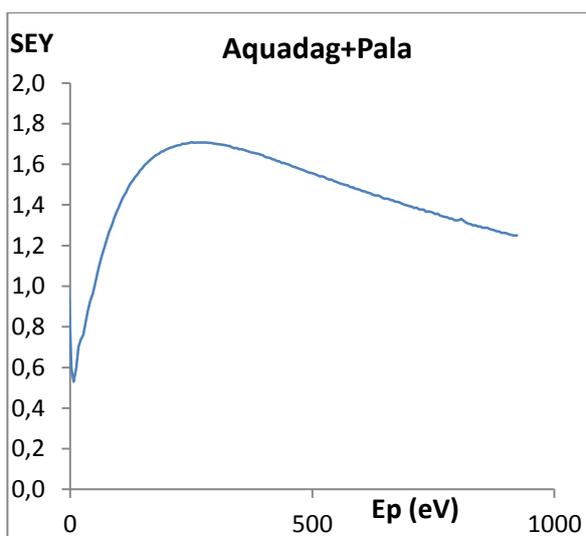


Figura 48. SEY en continuo del Aquadag con esponja

Como se puede observar en las figuras 47 y 48, las medidas del SEY para el Aquadag aplicado con pala son muy parecidas a las del Aquadag aplicado con esponja. Por lo que en estos dos métodos no influye la forma de aplicar la capa sobre el valor del SEY. Debido a que el sustrato es plano (igual que el filtro) se selecciona la aplicación mediante pala y se realizan los depósitos correspondientes tratamientos térmicos, calentando el sustrato a 60°C y 90°C y después aplicando el recubrimiento.

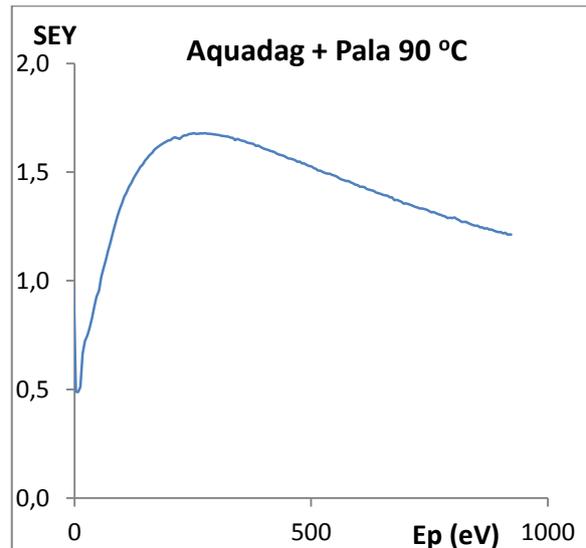
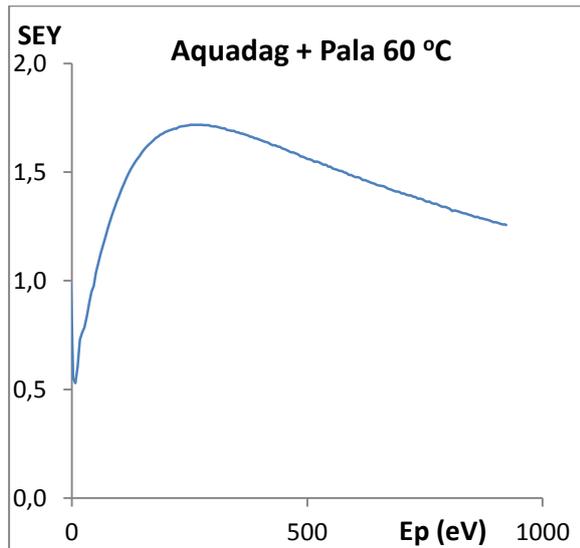


Figura 49. SEY en continuo del Aquadag con pala a 60°C

Figura 50. SEY en continuo del Aquadag con pala a 90°C.

Los valores obtenidos para el SEY en ambos casos son muy parecidos al valor del SEY para el Aquadag sin tratamiento térmico. Como el material es básicamente grafito no se carga, como lo demuestra la medida de SEY con un pulso de electrones a 300 eV, que coincide con los valores medidos en continuo.

5.1 SEY de recubrimientos de partículas de carbonos depositadas sobre Aquadag.

Para llevar a cabo este estudio se seleccionan las partículas de carbono que han demostrado anteriormente tener un bajo SEY. Por ello se han seleccionado los nanohilos preparados a 1400°C y 2800 °C, el grafito, un grafito de electrodo y una muestra de Aquadag para comparar.

Para preparar las partículas de carbono a estudiar, se distribuyen con una espátula sobre la capa de Aquadag antes de que ésta se seque, de manera que el Aquadag actúa como adhesivo en su superficie para las partículas y se adhiere al sustrato recubriéndolo por completo.

A continuación se muestran unas imágenes de SEM de las muestras preparadas para observar su morfología.

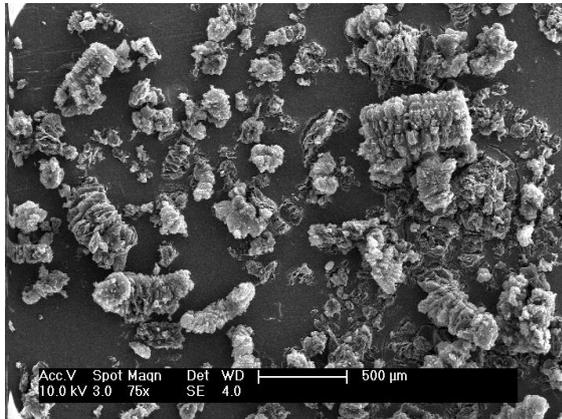


Figura 51. Imagen SEM del grafeno

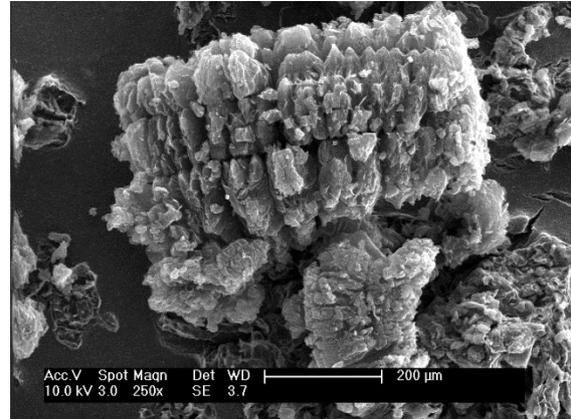


Figura 52. Detalle de una imagen SEM (fig. 51) del grafeno

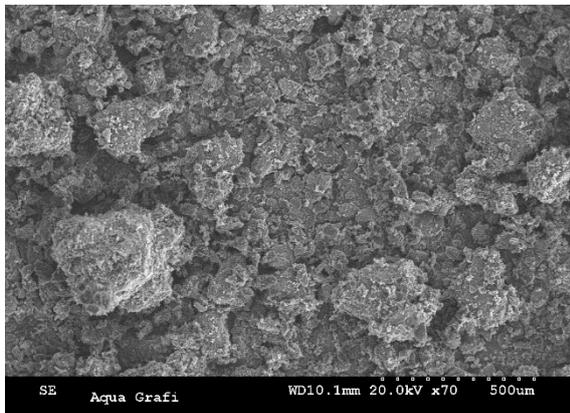


Figura 53. Imagen SEM del grafito

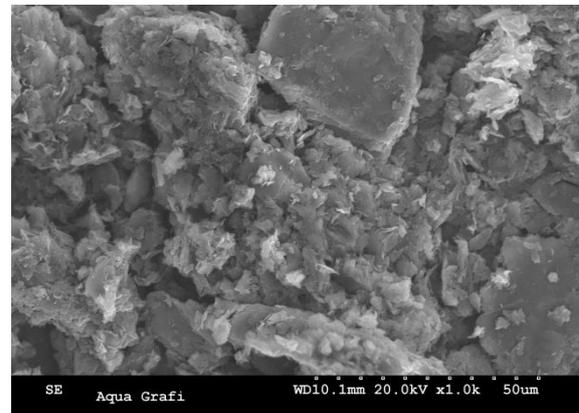


Figura 54. Detalle de una imagen SEM (fig. 53) del grafito

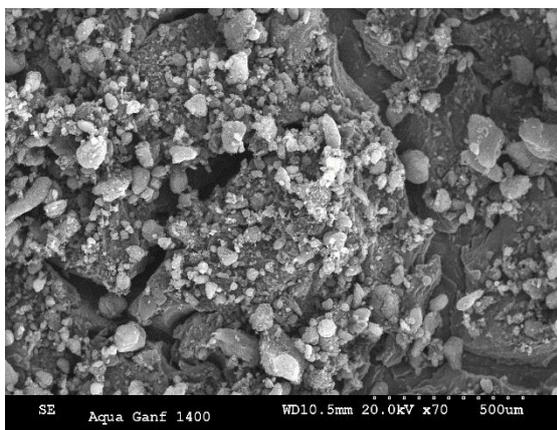


Figura 55. Imagen SEM de los nanotubos a 1400°C



Figura 56. Detalle de una imagen SEM (fig. 55) de los nanotubos

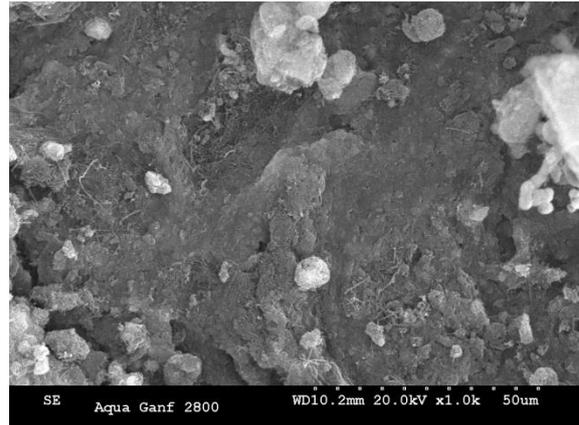
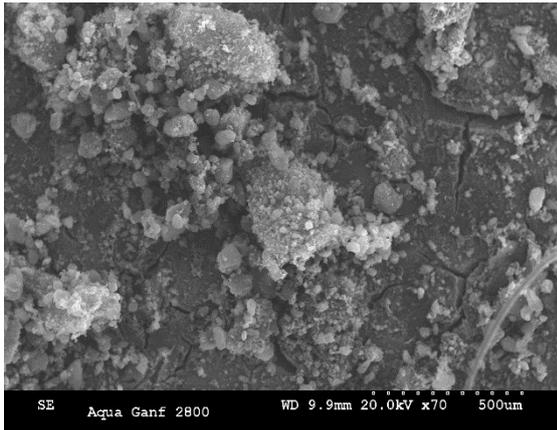


Figura 57. Imagen SEM de los nanotubos a 2800°C

Figura 58. Detalle de una imagen SEM (fig. 57) de los nanotubos

Se hacen medidas SEY de las muestras en continuo y pulsado, las curvas SEY se muestran en las figuras 59- 64.

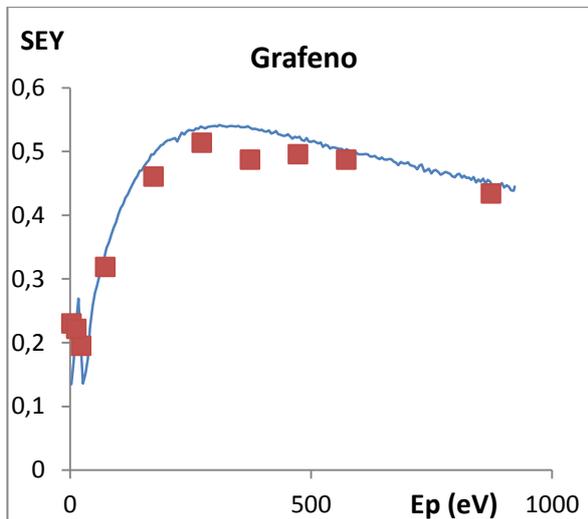


Figura 59. SEY en continuo y pulsado del grafeno

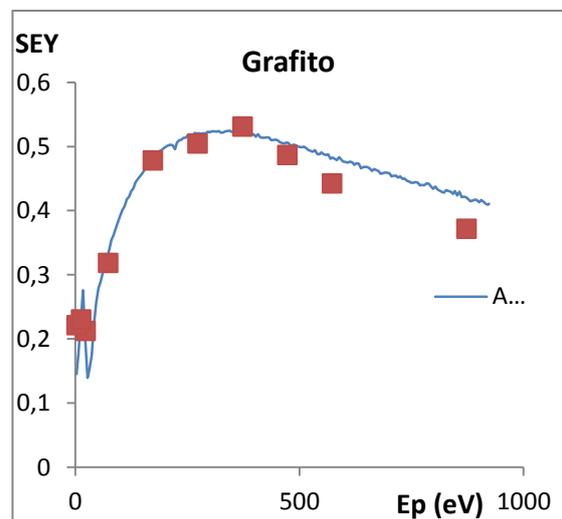


Figura 60. SEY en continuo y pulsado del grafito

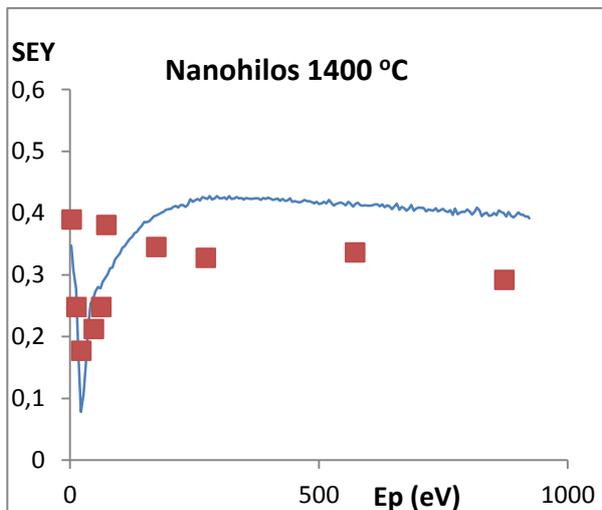


Figura 61. SEY en continuo y pulsado de nanofilos 1400°C

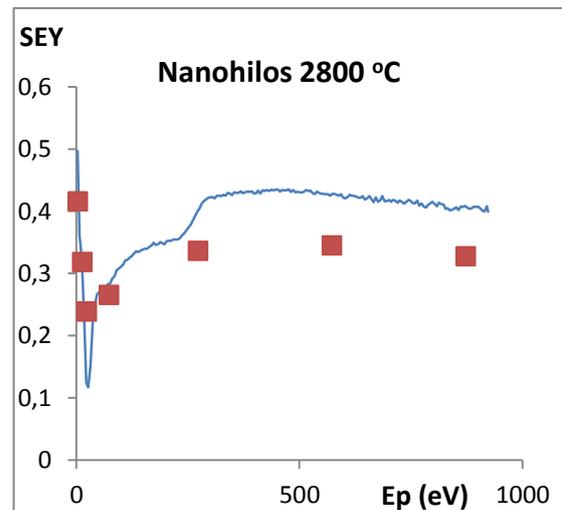


Figura 62. SEY en continuo y pulsado de nanofilos 2800 °C

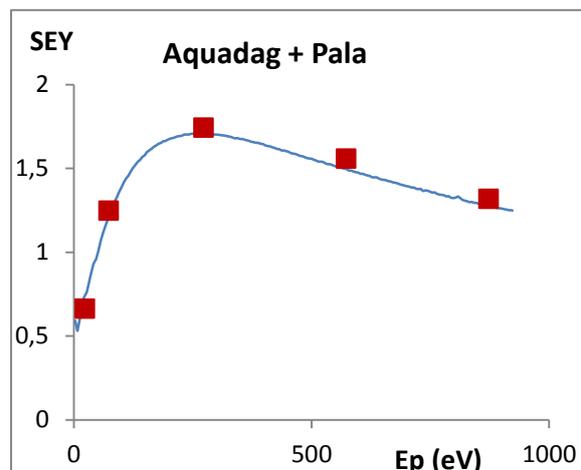
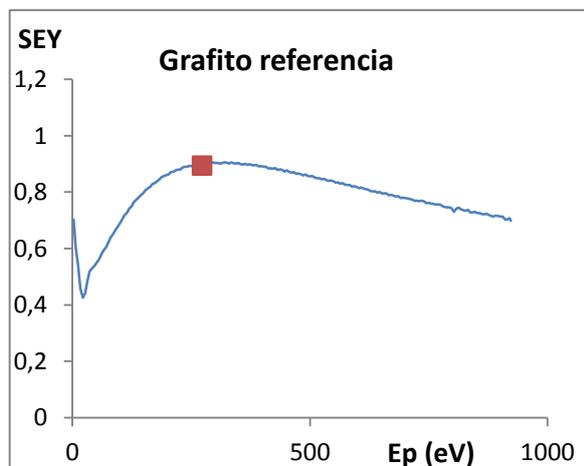


Figura 63. SEY en continuo y pulsado del grafito de referencia Figura 64. SEY en continuo y pulsado del Aquadag

Tabla 5. SEY de los recubrimientos de alótopos del carbono.

MUESTRA	SEY _{máx}
Grafeno	0,52
Grafito	0,52
Aquadag	1,73
Nanohilos 2800°C	0,5
Nanohilos 1400°C	0,43
Grafito ref.	0,91

El grafito de referencia se limpió mecánicamente con un cutter para eliminar la capa de óxido superficial. A la vista de los resultados obtenidos, se mantiene la tendencia observada en las muestras preparadas sobre cinta de carbón. Los nanohilos presentan los coeficientes SEY más bajos, aunque no muy inferiores al del grafeno o grafito procedente de electrodos. Sin duda, todos muy inferiores de la unidad y por tanto alejados del SEY del Aquadag que supera en más de 3 veces el valor del resto de carbonos.

A continuación se realizan estudios de la SEE en función del ángulo de incidencia de los electrones primarios. Para ello se colocan las muestras enfrente del cañón y se va girando el portamuestras a intervalos definidos. Las muestras se miden en el ángulo inicial (el normal a la muestra) y a partir de él se gira la muestra en un sentido (positivo) y gira los mismos grados en el sentido opuesto (negativo).

En la siguiente gráfica (figura 65) se presentan los valores del SEY medidos en función del ángulo de incidencia de los electrones, tomando como referencia el ángulo inicial perpendicular a la muestra 0°.

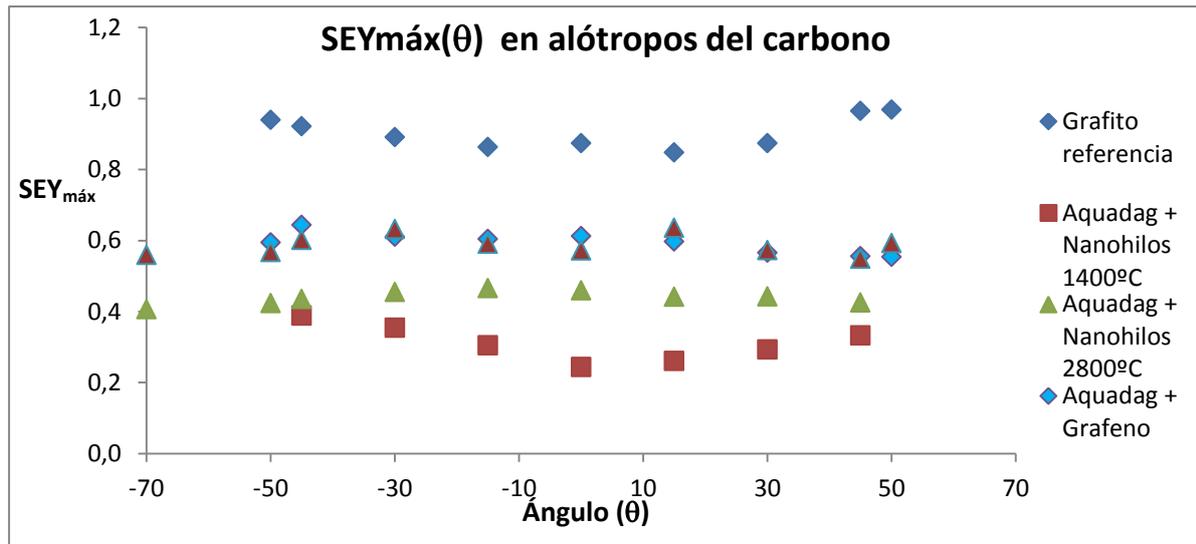


Figura 65. Medida del SEY con variación del ángulo de incidencia de los electrones en los alótropos del carbono.

Como se puede observar el SEY de la muestra de grafito de referencia el SEY tiende a ser mayor cuanto mayor es el ángulo de inclinación. Esto es debido a que el haz recorre una distancia mayor en las capas superficiales de la muestra que en las profundas y excita un mayor número de electrones próximos a la superficie que pueden ser emitidos, electrones secundarios. Como la muestra del grafito de referencia es plana, ningún efecto morfológico apantalla esta salida de electrones, en conformidad con la ecuación 4.1, la SEE aumenta al hacerlo el ángulo. Lo mismo ocurre en el caso de los nanohilos a 1400°C. Como puede observarse en las imágenes de SEM para esta muestra (figuras 65 y 66) los nanohilos se aglomeran en forma de pequeñas esferas dejando partes de la pintura de grafito al descubierto, por lo que el SEY es una media entre los nanohilos y la pintura. A pesar del bajo coeficiente SEY de los nanohilos éstos presentan una dependencia del ángulo de la misma forma que lo haría la pintura de grafito.

Sin embargo en el resto de muestras se observa que el valor del SEY apenas sufre variaciones. Esto se explica atendiendo a su morfología estudiada en el SEM (figuras 51, 52, 53, 54, 57 y 58), donde se puede observar que las partículas quedan bien integradas en la pintura de grafito. Por tanto esta rugosidad superficial confiere a las muestras un valor del SEY independiente del ángulo de incidencia de los electrones.

A continuación, se recubren las muestras (metalizado) en el servicio SIDI de la UAM con una capa de oro de 2 nm de espesor. Esta cobertura no afecta a la morfología de las muestras y sirve para estudiar la dependencia de SEY con el material y la morfología.

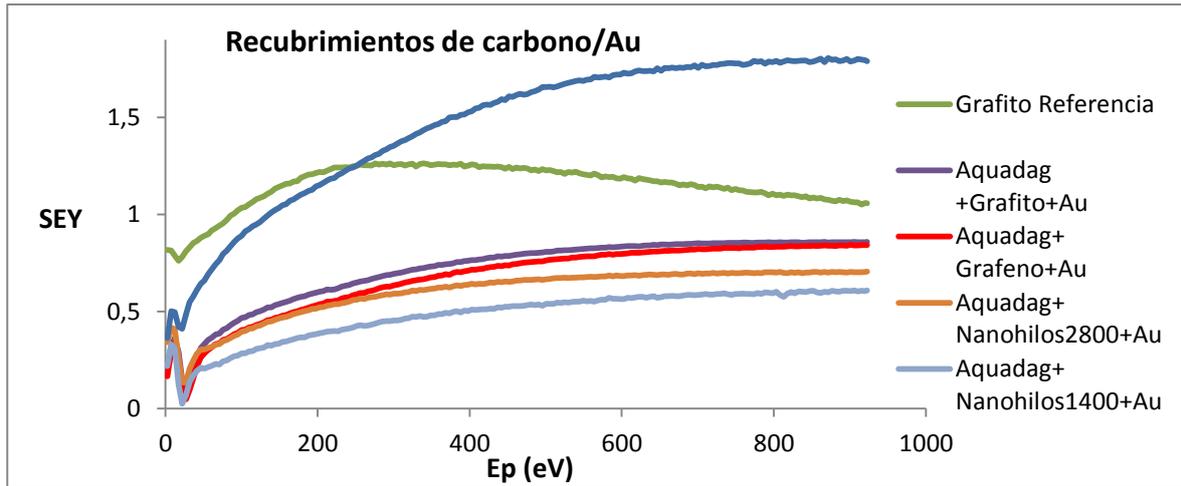


Figura 66. SEY continuo para alótropos del carbono recubiertos con oro

Dado que el $SEY_{m\acute{a}x}$ del Au depositado sobre una muestra plana es 1.8, como puede observarse en la figura 66, el SEY aumenta de forma considerable para todos los materiales al recubrirlos con oro, incluso en otros autores han observado un $SEY_{m\acute{a}x}=3$ [19]. Esto indica la gran influencia que tiene sobre el SEY la naturaleza del material de la superficie, ya que solo los electrones prximos a esta superficie son los que pueden escapar del material. Por otra parte, si la nica contribuci3n viniera dada por la naturaleza del material, al estar compuestos todos los materiales de carbono deberian presentar un SEY similar al grafito de referencia. La diferencia entre el SEY del grafito de referencia y el resto de materiales es principalmente el efecto de la rugosidad superficial. Tambien se ha medido SEY por el m3todo pulsado y se ha comprobado que no hay variaciones con respecto al m3todo continuo.

Se ha estudiado SEY en funci3n del 3ngulo de incidencia de las muestras recubiertas de oro (figura 67) y se observan las mismas tendencias que en la figura 65, lo que indica que las propiedades observadas dependen de la disposici3n de las partculas en la superficie, es decir su morfolog3a m3s que del tipo de material utilizado.

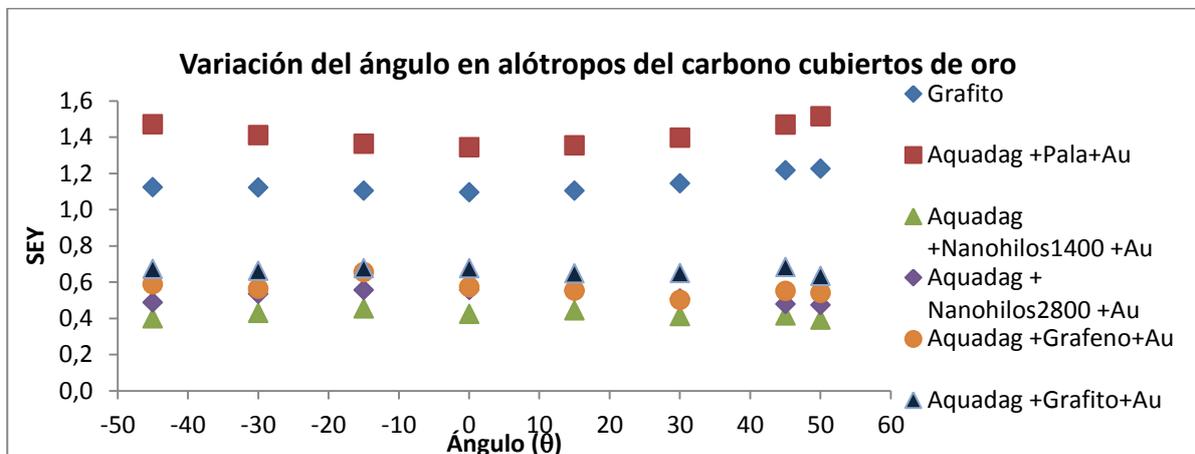


Figura 67. Medida del SEY con variaci3n del 3ngulo para al3tropos del carbono metalizados con oro

6. CONCLUSIONES

Se han estudiado diversos alótropos y formas del carbono: grafeno, nanohilos, nanotubos, carbón activado y grafito, y se han seleccionado los recubrimientos más idóneos para reducir el efecto multipactor, siendo el mejor el recubrimiento Aquadag / nanohilos de carbono.

El método de depósito escogido cumple con los requisitos de fácil aplicabilidad, viabilidad económica y buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato de aluminio.

Los recubrimientos obtenidos son estables química y térmicamente, presentan un SEY muy inferior a la unidad y su valor es independiente del ángulo de incidencia del haz de electrones primario.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Knudsen, W.C., & Harris, K. K. (1973). Ion impact produced secondary electron emission and its effect on space instrumentation. *Journal of Geophysical Research*, 78(7), 1145-1152.
- [2] Curren A.N. & Jensen K.A. (1984) Beam impingement angle effects on secondary electron emission characteristics of textured pyrolytic graphite. *NASA technical paper*, 2285, 13.
- [3] Vanhuyse, V. J., Verhaeghe, J. L., & Turf, J. (1958). The multipactor effect in a linear electron accelerator. *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*, 10(4), 721-727.
- [4] Secretariat, E. C. S. S. (2003). Space engineering. Multipaction design and test. *ESA-ESTEC, Noordwijk, The Netherlands*.
- [5] Fuentes, G. G., Rodriguez, R. J., Garcia, M., Galan, L., Montero, I., & de Segovia, J. L. (2007). Spectroscopic investigations of Cr, CrN and TiCr anti-multipactor coatings grown by cathodic-arc reactive evaporation. *Applied surface science*, 253(18), 7627-7631.
- [6] NASA, "NASA," <http://www.nasa.gov/offices/oce/llis/0770.html>. (Revisado 30-11-2016)
- [7] Zhang, N., Kang, Y., Wang, R., & Cui, W. (2012). A new surface treatment for suppressing multipactor in microwave components. In *Microwave and Millimeter Wave Technology (ICMMT), 2012 International Conference on* (Vol. 5, pp. 1-3). IEEE.
- [8] Goldstein, J., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig Jr, A. D., Lyman, C. E., & Lifshin, E. (2012). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. *Springer Science & Business Media* (Ch. 3 p 108)
- [9] Pedgley, J. M., McCracken, G. M., Farhang, H., & Blott, B. H. (1992). Measurements of secondary electron emission for fusion related materials. *Journal of nuclear materials*, 196, 1053-1058.
- [10] El Gomati, M. M., Walker, C. G. H., Assa'd, A. M. D., & Zdražil, M. (2008). Theory experiment comparison of the electron backscattering factor from solids at low electron energy (250–5,000 eV). *Scanning*, 30(1), 2-15.
- [11] Vallgren, C. Y., Arduini, G., Bauche, J., Calatroni, S., Chiggiato, P., Cornelis, K., ... & Rumolo, G. (2011). Amorphous carbon coatings for the mitigation of electron cloud in the CERN Super Proton Synchrotron. *Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams*, 14(7), 071001.

[12] Ripalda, J. M., Montero, I., Vázquez, L., Raboso, D., & Galán, L. (2006). Secondary electron emission and photoemission studies on surface films of carbon nitride. *CSIC*.

[13] Zhang, H. B., Hu, X. C., Wang, R., Cao, M., Zhang, N., & Cui, W. Z. (2012). Note: Measuring effects of Ar-ion cleaning on the secondary electron yield of copper due to electron impact. *Review of Scientific Instruments*, 83(6), 066105.

[14] Bruining, H. (1954). *Physics and Applications of Secondary Electron Emission Pergamon Press*. (Ch. 3. pp 40-42)

[15] Novoselov, K. S. A., Geim, A. K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., & Firsov, A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), 197-200.

[16] Cao, M., Zhang, X. S., Liu, W. H., Wang, H. G., & Li, Y. D. (2016). Secondary electron emission of graphene-coated copper. *Diamond and Related Materials. In Press, Corrected Issue*. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.09.019.

[17] Wang, J., Wang, Y., Wei, W., Xu, Y., Zhang, B., Zhang, T., & Zhang, Y. (2016). Research on Low Secondary Electron Yield Materials for Future Accelerators. In *7th International Particle Accelerator Conference (IPAC'16), Busan, Korea, May 8-13, 2016* (3284-3286). JACOW, Geneva, Switzerland.

[18] Pinto, P. C., Calatroni, S., Neupert, H., Letant-Delrieux, D., Edwards, P., Chiggiato, P., & Lucas, S. (2013). Carbon coatings with low secondary electron yield. *Vacuum*, 98, 29-36.

[19] Cohen, A. J., & Koral, K. F. (1965). Backscattering and secondary-electron emission from metal targets of various thicknesses. *NASA technical paper*, TN D-2782.