



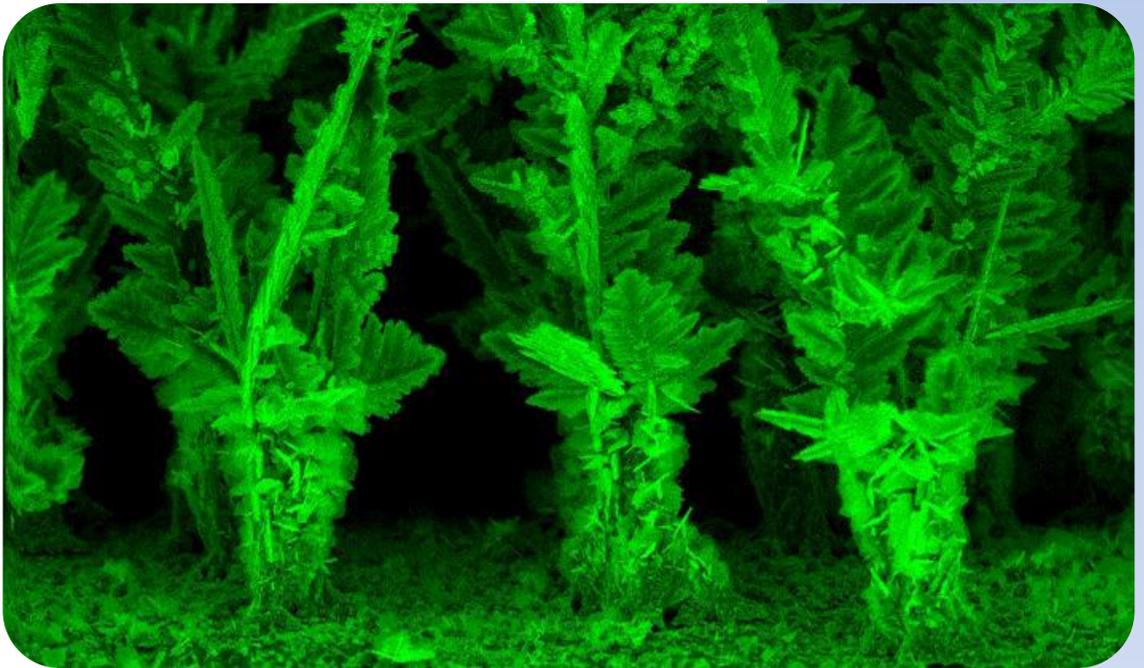
CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES
DE MADRID (ICMM)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE MADRID

Supresión del Efecto Multipactor en Instrumentación de RF en Misiones en el Espacio Mediante Superficies Nano y Microestructuradas



Lydy Sabina Aguilera Maestro

Directora de Tesis:
Dra. Isabel Montero Herrero

Departamento de Superficies y Nanoestructuras
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Supresión del Efecto Multipactor en Instrumentación de RF en Misiones en el Espacio Mediante Superficies Nano y Microestructuradas

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Física Aplicada

Lydia Sabina Aguilera Maestro

Directora
Isabel Montero Herrero
Tutor
Luis Galán Estella

Madrid, septiembre de 2014
Departamento de Física Aplicada
Universidad Autónoma de Madrid

Índice General

Abstract	1
Introducción	3
Capítulo 1: Conceptos básicos.	9
1.1 Objetivos.	9
1.2 Antecedentes.	9
1.3 Emisión secundaria de electrones y coeficiente de emisión.	10
1.4 SEY y el efecto multipactor.	14
1.5 Efecto de la rugosidad superficial sobre el SEY	17
1.6 Tipos de recubrimientos estudiados	17
1.6.1 Nanohilos de óxido de cobre.	18
1.6.2 Recubrimientos de oro.	19
1.6.3 Recubrimiento de carbono amorfo (a-C).	20
1.6.4 Recubrimiento de non-evaporable getter (NEG).	21
1.6.5 Recubrimientos de plata.	22
1.6.6 Partículas aislantes y aislantes-metálicas.	25
1.6.7 Partículas magnéticas.	26
Bibliografía	27
Capítulo 2: Técnicas experimentales.	39
2.1. Métodos de preparación de recubrimientos.	39
2.1.1. Oxidación térmica: nanohilos de CuO	40
2.1.2. Pulverización catódica.	41
2.1.3. Ataque químico: sustrato de aluminio rugoso.	44
2.1.4. Reducción auto-catalítica: recubrimientos de plata.	44
2.1.5. Molino de bolas: superficies particuladas.	45
2.2. Caracterización de los recubrimientos.	45
2.2.1. Equipo de ultra-alto vacío (UHV) para medidas SEY.	45
2.2.2. Medida del coeficiente de emisión secundaria (SEY).	47
2.2.3. Espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS)	49
2.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	50
2.2.5. Difracción de rayos-X (XRD)	51

2.2.6.	Microscopio de fuerzas atómicas (AFM).....	53
2.2.7.	Perfilometría de superficie.....	54
	Bibliografía.....	55
	Capítulo 3: Nanohilos de CuO.....	61
3.1.	Características de los nanohilos de CuO.....	61
3.1.1.	Morfología y composición química de los nanohilos de CuO.....	61
3.1.2.	Formación de nanohilos de CuO.....	66
3.2.	SEY de los nanohilos de CuO en función de los parámetros de oxidación.....	71
3.2.1.	SEY en función del tiempo de reacción.....	71
3.2.2.	SEY en función de la temperatura de oxidación.....	72
3.2.3.	SEY de los nanohilos recubiertos con Au.....	76
3.2.4.	Comparación datos experimentales con las simulación para los NW de CuO.....	78
	Bibliografía.....	82
	Capítulo 4: Superficies Particuladas.....	89
4.1.	Partículas Metálicas.....	89
4.1.1.	Morfología de las partículas metálicas.....	89
4.1.2.	Emisión secundaria de los recubrimientos de partículas metálicas.....	90
4.2.	Partículas magnéticas.....	92
4.2.1.	Campo magnetico y composición química de las partículas magnéticas.....	92
4.2.2.	SEY partículas magnéticas.....	94
4.2.3.	SEY de superficies lisas con rugosidad magnética inducida.....	98
4.3.	Partículas aislantes.....	101
4.3.1.	Morfología de las partículas aislantes.....	101
4.3.2.	SEY partículas aislantes.....	101
4.3.3.	SEY partículas aislantes-metálicas.....	104
4.3.4.	SEY partículas aislantes y aislantes-metálicas recubiertas con Oro.....	105
	Bibliografía.....	110

Capítulo 5: Recubrimientos tecnológicos: a-C y NEG.	117
5.1. Sustratos de aluminio rugoso.	117
5.1.1. Morfología y composición química.	118
5.1.2. Cinética de reacción	121
5.1.3. Coeficiente de emisión secundaria del aluminio rugoso.	124
5.2. Recubrimientos de carbono amorfo.	126
5.2.1. Morfología y composición química del a-C / Al rugoso.	126
5.2.2. Coeficiente emisión secundaria del a-C / Al rugoso.	129
5.2.3. Coeficiente emisión secundaria del grafeno.	131
5.3. Recubrimiento de “non-evaporable getter” (NEG).	134
5.3.1. Morfología y composición química del NEG / Al rugoso. .	134
5.3.2. Coeficiente de emisión secundaria del NEG / Al rugoso.	136
5.3.3. Activación del NEG/Al rugoso.	138
5.3.4. Coeficiente emisión secundaria del NEG / Al rugoso activado.	141
Bibliografía.	144
Capítulo 6: plata microestructurada.	151
6.1. Recubrimientos de plata microestructurada sobre aluminio rugoso.	151
6.1.1. Morfología y composición química del Ag / Al rugoso. 151	
6.1.2. Emisión secundaria del Ag / Al rugoso.	155
6.2. Recubrimientos de plata microestructurada sobre plata.	160
6.2.1. Morfología y composición química del AgMs / Ag tesat. 160	
6.2.1. Emisión secundaria de electrones de Ag microestructurada/Ag electrolítica.	163
6.2. Filtros de guía de onda de radio frecuencia.	168
6.3.1. Aplicación de reducción auto-catalítica en filtros.	170
6.3.2. Morfología y composición química de las muestras. ...	171
6.3.3. Emisión secundaria de electrones de los filtros de guías de onda.	175
6.3.4. Test multipactor en los filtros de guías de ondas.	180

Bibliografía.....	184
Capítulo 7: Parámetros que influyen en la emisión secundaria de electrones.....	189
7.1. Evolución del SEY tras la exposición de las muestras al aire. 189	
7.1.1. Morfología y composición química de las muestras. ...	189
7.1.2. SEY de algunos metales y su evolución en el tiempo. .	192
7.1.3. SEY de algunos materiales aislantes y su evolución en el tiempo.....	195
7.1.4. SEY de algunas ferritas y su evolución en el tiempo. ..	196
7.2. Efecto del ángulo de incidencia en el SEY.....	198
7.2.1. SEY de muestras lisas en función del ángulo de incidencia.....	198
7.2.2. SEY de muestras rugosas en función del ángulo de incidencia.....	202
7.2.3. Ajuste a la ecuación de Vaughan.....	208
Bibliografía.....	210
Conclusiones.....	211
Conclusions	213
Lista de Acrónimos.....	215
Agradecimientos.....	217

Abstract

Within the framework of the projects targeting the suppression of the multipactor effect in high RF power devices in vacuum, granted by CICYT and the European Space Agency (ESA), a research is being performed on related coatings. The specific aim of this research is the decrease of the intrinsic secondary emission of electrons of the materials implemented in diverse devices, by means of surface treatments. Several studies have shown a tight relation between the secondary emission yield (SEY) and the superficial morphology [1]. When a high aspect ratio H/W (height/width of the structure) roughness is present, there is a diminishing of the secondary emission yield [2]. In order to achieve coatings of low secondary emission, several deposition techniques were used, for 3D micro and nanostructures.

The secondary electron emission plays an important role for the electronic devices under vacuum conditions. The materials used for these particular devices have to be carefully chosen depending on each case, in order to effectively enhance or decrease the emission [3]. The high SEY materials are often used in electron multiplication grids, while the low SEY ones are required to avoid discharges in high RF vacuum equipment.

The multipaction is triggered when free electrons strike a surface, generating additional secondaries. The latter, being exposed to an oscillating electromagnetic field, they accelerate and collide with the inner walls, activating a sustained avalanche that could eventually lead to multipactor discharge. This phenomenon can cause serious issues in the high RF payloads of telecommunication and observation satellites, particle accelerators, microwave amplifiers and plasma devices for nuclear fusion. Studying the secondary electron emission behavior, we can predict the power range of multipaction occurrences. This effect actually limits the reach of the optimum power limits of the devices used in space missions, a sufficient reason for which the ESA and other research centers, invest time and resources to suppress, or at least diminish the secondary emission of electrons, and as a result the multipactor detrimental consequence.

Chapter 1 is dedicated to a brief reviewing of basic concepts needed to understand the process of secondary emission of electrons, the relationship between the SEY coefficient and the surface roughness, and its importance in suppression of the multipactor effect. The experimental techniques used to achieve different type of coatings are described in **Chapter 2**, where the characterization techniques will also be evaluated.

One of the materials that allowed the study of the relation roughness-SEY, are the copper oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper thin foils. **Chapter 3** describes their fabrication method, the kinetic mechanisms and the characterization. Finally, we describe the results of the secondary emission measurements on these samples, relating the dimensions of the nanowires (and their aspect ratio) to the SEY coefficient.

Chapter 4 shows the results obtained for insulating particles deposited on metallic substrate, the particulate metallic-non/metallic mixture and last the features of the magnetic particles. These distinctive configurations of conductive-insulator elements provide information on the superficial charge effect on the SEY coefficient. This study is of great interest since, under certain conditions; significant suppression of electron population was reported. In this chapter we also included the research of the magnetic particles, which apart from surface roughness, provide an additional electromagnetic field effect; additionally the SEY analysis of a flat surface loaded with a magnetic roughness, consisting of small magnets implanted on the foreside of the surface.

Another alternative to induce roughness on coatings is the use of a template sample. In **Chapter 5**, we mention the results for an Al substrate etched by HCl for different degrees of roughness depending on the etching exposure time. With this procedure a wide range of morphologies were obtained, with a direct effect on the SEY coefficient of each sample. The aim is to use these rough templates with technological coatings such as the amorphous carbon (a-C) and the non-evaporable getter (NEG) and further enhance the decrease of the SEY coefficient.

The waveguides implemented in the communication satellites withstand a maximum power of 2.5KW of power until the multipactor effect is noticed. Overcoming this limit and/or completely suppress the effect leads to the development of micro-structured silver coatings on these waveguides. Having as a starting point Ag and Al substrates, the autocatalytic reduction deposition technique was adapted to these devices. The tweaks on the reaction conditions allowed the design of coatings with varied characteristics and SEY coefficients. Promising results are presented in **Chapter 6**. Here we reveal the outcome of small research samples and also of the actual wave guide devices used in space missions.

Chapter 7 studies the analysis of the incidence angle of primary electrons effect over the SEY, for different materials. On the other hand, it will show how the air exposure affects in different type of materials, being these two points the completion of the analysis on the secondary emission of different samples presented in this thesis. Finally, the conclusions of this research are stated.

Introducción

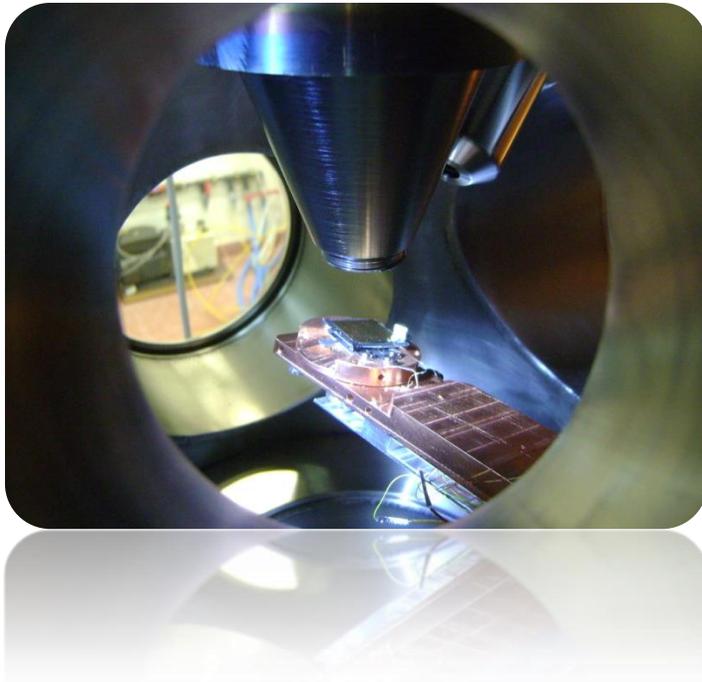
En el marco de los proyectos para la supresión del efecto multipactor en instrumentación de RF de alta potencia en el vacío de la CICYT y la Agencia Espacial Europea (ESA), se están investigando recubrimientos que mejoren las condiciones superficiales de los dispositivos. El objetivo de esta investigación es disminuir la emisión secundaria de electrones propia de los materiales utilizados en diferentes dispositivos mediante tratamientos superficiales. Varios estudios han mostrado la relación entre el coeficiente de emisión secundaria (SEY) y la morfología de la superficie [1]. Cuando la rugosidad de la superficie presenta una relación de aspecto alta H/W (alto/ancho de la estructura del pozo) la emisión secundaria disminuye [2]. Para obtener recubrimientos con baja emisión secundaria se modificó la morfología de la superficie usando diversas técnicas, obteniéndose estructuras 3D micro- y nano-métricas.

La emisión secundaria de electrones tiene un papel muy importante en los equipos electrónicos que trabajan en el vacío. Los materiales utilizados en estos dispositivos se deben seleccionar adecuadamente en algunos casos para aumentar la emisión secundaria de electrones y en otros casos para suprimir dicha emisión [3]. Los materiales con alta emisión secundaria de electrones suelen utilizarse por ejemplo, en rejillas de los multiplicadores de electrones, mientras que los materiales con baja emisión secundaria son necesarios para evitar el efecto multipactor en los equipos de RF en el vacío.

El multipactor ocurre cuando los electrones libres golpean una superficie generando más electrones secundarios. Los electrones secundarios expuestos a un campo oscilatorio electromagnético se aceleran y colisionan a su vez con las paredes de los dispositivos incrementando los electrones libres provocando una avalancha que puede degenerar en la descarga multipactor. Este fenómeno genera graves problemas en los equipos de RF de alta potencia para la observación de la tierra y telecomunicaciones, aceleradores de partículas, generadores de microondas y dispositivos de plasma toroidales para la fusión nuclear. El estudio de la emisión secundaria de electrones nos permite precisar en qué rango de energías puede existir. El multipactor limita la potencia de funcionamiento de los dispositivos de RF utilizados en las misiones espaciales, por lo que ESA, así como otros grandes centros de investigación, dedica muchos esfuerzos en suprimir disminuir la emisión secundaria de electrones y el efecto multipactor.

Capítulo 1: Conceptos básicos

Conceptos y definiciones básicas.



Capítulo 1: Conceptos básicos.

Contenido

Capítulo 1: Conceptos básicos.	9
1.1 Objetivos.	9
1.2 Antecedentes.	9
1.3 Emisión secundaria de electrones y coeficiente de emisión.....	10
1.4 SEY y el efecto multipactor.	14
1.5 Efecto de la rugosidad superficial sobre el SEY	17
1.6 Tipos de recubrimientos estudiados	17
1.6.1 Nanohilos de óxido de cobre.....	18
1.6.2 Recubrimientos de oro.	19
1.6.3 Recubrimiento de carbono amorfo (a-C).....	20
1.6.4 Recubrimiento de non-evaporable getter (NEG).....	21
1.6.5 Recubrimientos de plata.	22
1.6.6 Partículas aislantes y aislantes-metálicas.	25
1.6.7 Partículas magnéticas.	26
Bibliografía	27

Capítulo 1: Conceptos básicos.

En el presente capítulo se detallan los objetivos de esta tesis y se describen brevemente los conceptos básicos del trabajo experimental llevado a cabo. Se describirán los antecedentes y el estado actual de los recubrimientos anti-multipactor para dispositivos utilizados en la tecnología espacial y los aceleradores de partículas. Además, se presenta una introducción sobre qué es y cómo se mide el coeficiente de emisión secundaria de electrones, la información que proporciona y como está relacionado con el efecto multipactor.

1.1 *Objetivos.*

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar recubrimientos que permitan disminuir el coeficiente de emisión secundaria de electrones de los dispositivos de RF utilizados en misiones en el espacio (satélites de comunicación, de posicionamiento, observación de la tierra, etc) para suprimir la descarga multipactor. Además, se pretende ampliar los conocimientos de como la morfología de la superficie afecta a la emisión de electrones secundarios. Estudiar la influencia del campo magnético externo, o de la carga superficial en las muestras aislantes, sobre el coeficiente de emisión secundaria.

1.2 *Antecedentes.*

El fenómeno de la emisión electrones secundarios fue descubierto en 1902 por Austin y Staker cuando estudiaban la reflexión de rayos catódicos en superficies metálicas. observaron que el metal emitía más electrones de los que bombardeaban a la muestra [1]. Inicialmente no se le prestó mucha atención pero tras quedar demostrada su importancia en los tubos electrónicos se comenzó a investigarse intensamente. En los años 30, se había establecido ya la relación entre la emisión secundaria de electrones y el efecto multipactor observado en los dispositivos de baja presión lo que dio inicio al desarrollo de teorías y ecuaciones que definirían este fenómeno [2].

En lo que concierne a la mitigación del efecto multipactor, desde hace varias décadas se están desarrollando métodos para reducir o suprimir la emisión secundaria de electrones. En los años 50 se publicó en [3] varios métodos para reducir el multipactor en los aceleradores de partículas entre los platos paralelos de los electrodos: polarizar uno de electrodos con potencial dc similar al efecto supresor de la rejillas (*grid*) en los cañones de electrones. Otro método sugerido fue aplicar un campo magnético ortogonal al campo de RF. Reducir la separación de los electrodos y por supuesto recubrir la zona con materiales con $SEY < 1$, como el carbono. En los años 60 también se

inventaron dispositivos para suprimir el multipactor en los aceleradores de partículas que consta de una superficie con ranura de distintas formas y tamaño donde los electrones quedan confinados [4], fue pensado para las cavidades de RF en los aceleradores de partículas aunque se podría aplicar a línea de transmisión y otros.

En los años 70, se reportaron varios casos donde la emisión secundaria de electrones interfería con las medidas realizadas por los satélites en el espacio [5]. Posteriormente, en los años 70-80, se empezaron a desarrollar recubrimientos con baja emisión secundaria de electrones como el nitruro de titanio (TiN) para reducir/suprimir el multipactor.

El laboratorio de emisión secundaria del ICMC-CSIC tiene una amplia trayectoria en el estudio y reducción de la emisión secundaria de electrones y el efecto multipactor. En el ICMC se trabaja en este campo desde hace varias décadas bajo la dirección de la Dra. Isabel Montero, desde el principio colaborando en diversos proyectos con la Agencia Espacial Europea (ESA).

En 2006 se patentó el método por el que una lámina de material poroso se deposita sobre las paredes metálicas de los dispositivos de RF para reducir el efecto multipactor. Este recubrimiento llamado Anomag consigue elevar la potencia a la que aparece el multipactor hasta 3000W [6].

Pero a pesar de los años que se tiene estudiando este fenómeno la supresión de los electrones secundarios se ha conseguido de forma muy limitada por lo que el efecto multipactor sigue afectando el funcionamiento de gran cantidad de dispositivos electrónicos. Por esto grandes instituciones como la ESA dedica importantes esfuerzos en investigar y desarrollar nuevos recubrimientos para reducir la emisión secundaria de electrones y suprimir el efecto multipactor.

1.3 Emisión secundaria de electrones y coeficiente de emisión.

Cuando una partícula cargada con suficiente energía impacta sobre la superficie de un material, este puede emitir electrones. Este proceso físico se denomina emisión secundaria de electrones (*Secondary Electron Emission: SEE*) [7][8]. Los electrones emitidos son denominados secundarios y a los que impactan sobre la superficie electrones primarios. El fenómeno SEE puede ser cuantificado con el coeficiente de emisión secundaria (*secondary emission yield: SEY*), σ que se define como el número de electrones emitidos por cada electrón incidente a una determinada energía primaria y ángulo de incidencia, en condiciones libres de campos electromagnéticos en el vacío. Su valor es característico de cada material. Por convención los electrones emitidos con energía por debajo de 50 eV se considera que son los electrones secundarios

verdaderos, con un coeficiente de emisión secundaria δ . Mientras que los electrones emitidos con una energía por encima de 50 eV son considerados retrodispersados. Los coeficientes de emisión secundaria de los electrones retrodispersados de forma elástica e inelásticas son ε y η , respectivamente. Por tanto, $\sigma = \delta + \eta + \varepsilon$, o bien si se considera η como retrodispersados totales, $\sigma = \delta + \eta$.

La curva típica del coeficiente de emisión secundaria en función de la energía de los electrones primarios se muestra en la Figura 1. Cuando el coeficiente de emisión secundaria es superior a 1, el número de electrones secundarios emitidos es mayor que el de los electrones primarios que llegan al material. Es decir, se crea un flujo de electrones del material hacia el vacío [2].

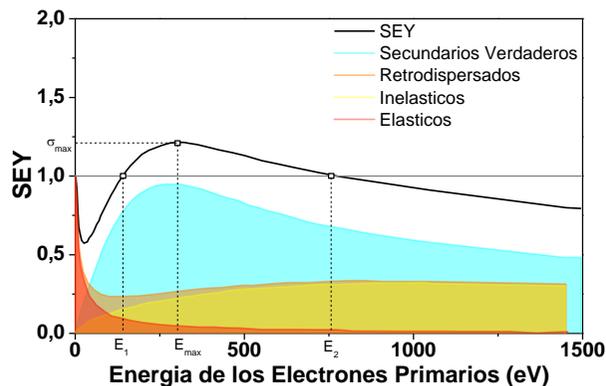


Figura 1. Contribución de los electrones secundarios, retrodispersados: elásticos e inelásticos al coeficiente de emisión [9].

La forma de la curva del SEY (Figura 1) es fácil de comprender: a bajas energías primarias cuando la profundidad de penetración es mucho menor que la capacidad de escape de los electrones, los electrones secundarios escapan fácilmente del material pero debido a que la energía primaria es muy baja, solo se generan unos pocos electrones secundarios. Sin embargo, cuando la energía de los electrones primarios aumenta más electrones secundarios son emitidos del material, con lo cual aumenta el SEY en función de la energía primaria. A energías muy altas cuando la penetración de los electrones es mucho mayor a la capacidad de escape de los secundarios, debido a la naturaleza exponencial del proceso de escape de los electrones, disminuye el número de electrones secundarios que consiguen escapar del material y, por lo tanto, se observa una disminución del SEY. [10]

Los parámetros de la curva SEY necesarios para evaluar el multipactor son:

1. E_1 es el valor menor de la energía primaria donde el SEY es igual a 1, los electrones emitidos por la muestra son iguales a los incidentes.

Los electrones con E primaria superior a E_1 son los que pueden provocar el efecto multipactor.

2. $E_{\text{máx}}$ es la energía primaria correspondiente al máximo coeficiente de emisión secundaria.
3. $\sigma_{\text{máx}}$ es el coeficiente máximo de emisión secundaria.
4. E_2 es el segundo valor de la energía primaria en la que el coeficiente SEY es igual a la unidad.

La emisión de los electrones secundarios depende del valor de la energía primaria, del ángulo de incidencia y de las propiedades de la muestra. Esto debe tenerse en cuenta a la hora de estimar o calcular la probabilidad de multipactor. [8].

El número de electrones emitidos varía en función de su energía cinética para una energía primaria dada E_p , como se observa en la siguiente figura, y es conocida generalmente como curva de distribución de energía, EDC (*Energy Distribution curve*).

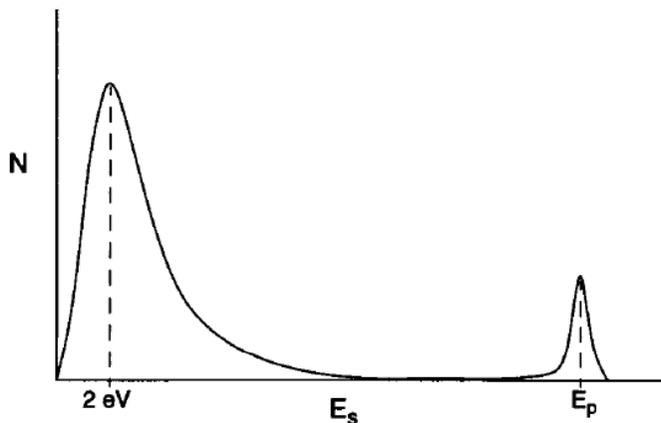


Figura 2. Curva de distribución de energía de los electrones emitidos.

En las curvas de distribución de energía, se considera por convención que los electrones secundarios verdaderos son los que tienen una energía $< 50\text{eV}$ [8]. La distribución angular de los electrones secundarios verdaderos tiene una forma cercana a la del coseno o Ley de Lambert casi independiente del ángulo de incidencia de los electrones primarios. Sin embargo, los electrones retrodispersados, sí sufren modificaciones en su distribución angular cuando son emitidos y su máxima intensidad se encuentra en la dirección de reflexión respecto a los electrones incidentes [11].

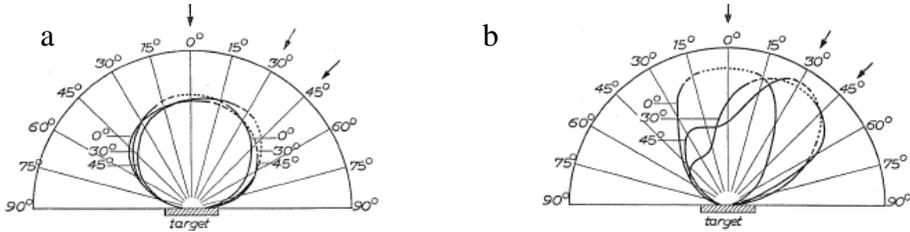


Figura 3. Distribución angular de los electrones (a) secundarios y (b) retrodispersados.

El coeficiente de emisión secundaria depende del material y de las condiciones superficiales de la muestra como la rugosidad, la presencia de carbono de contaminación debido a la exposición al aire, etc. McKay [ref] observó que el SEY (σ) era proporcional a la función de trabajo del material (ϕ). Mientras más mayor sea ϕ más grande es la barrera que tienen que superar los electrones para escapar de la superficie. Se ha determinado que el SEY máximo es proporcional a $\phi^{1/2}$ como resultado del proceso de generación de electrones secundarios [12].

El SEY depende del número de electrones secundarios que se generan en función de la profundidad, $n(z, E)$:

$$n(z, E) = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{dE}{ds} \quad (\text{I})$$

Donde ε es la energía requerida por cada electrón secundario y dE/ds es el poder de frenado, que viene definido como la fuerza retardante que actúa sobre partículas cargadas debido a su interacción con el material. Los electrones secundarios son atenuados de forma exponencial. El SEY puede describirse con la ecuación (II):

$$\sigma(Ep) = \int n(z, E) \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) dz \quad (\text{II})$$

Lin y Joy lograron una expresión analítica para el SEY conocida como la curva universal que viene dada por la expresión:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = 1,28 \left(\frac{Ep}{Ep^m}\right)^{-0,67} \times \left(1 - \exp\left(-1,614 \left(\frac{Ep}{Ep^m}\right)^{1,67}\right)\right) \quad (\text{III})$$

Donde σ es el coeficiente de emisión secundaria, σ_m es el SEY máximo, Ep es la energía primaria y Ep^m es la energía primaria correspondiente al σ_m . Pero esta curva no considera el efecto cascada de la emisión secundaria. Para tener en cuenta el efecto cascada en la formación de los electrones secundarios se ha utilizado simulaciones Monte Carlo donde se deben modelar los procesos inelásticos usando la parte imaginaria de la función dialéctica. Además, se debe tener en cuenta el mecanismo de transporte de los electrones para energías entre 0 y 50eV que no es bien conocido hoy en día lo que podría derivar en desviaciones o errores en los resultados obtenidos. [13]De forma

experimental el coeficiente de emisión secundaria de electrones en función de la energía primaria, se obtiene por medida directa de las corrientes de electrones involucrados como se verá a más adelante [10].

1.4 SEY y el efecto multipactor.

El efecto multipactor es una descarga en avalancha de electrones en el vacío que se produce en resonancia con el campo electromagnético en guías de onda y cavidades de RF de alta potencia. La descarga se forma cuando los electrones libres en vacío en el interior del dispositivo son acelerados por el campo de radio frecuencia, y al colisionar con las paredes internas provocan la emisión de más electrones conocidos como electrones secundarios que pueden de nuevo colisionar con las paredes del dispositivo. De forma que esta avalancha de electrones es retroalimentada por la propia emisión secundaria de electrones de las superficies del material. La descarga multipactor aparece cuando se dan las condiciones de resonancia entre la intensidad del campo de RF, su frecuencia, el tamaño de la guía y el coeficiente de emisión secundaria de la superficie. [14] [15] [16][17] [18] [19] Este efecto limita la potencia alcanzable por los dispositivos de RF debido al desacoplamiento por modificación de la impedancia, degradación de la señal, calentamiento local y desgasificación, que conducen finalmente a la destructiva descarga corona [20][21][22].

La emisión secundaria juega por tanto un papel esencial en la descarga multipactor, siendo su principal causante. El SEY, al ser un fenómeno superficial, se ve afectado por la exposición del material al aire, humedad, contaminantes, temperatura, etc. Esta incertidumbre en el valor de la emisión secundaria de un material que ha estado expuesto al aire es la razón por la que se debe tener en cuenta unos márgenes de error a la hora de determinar la probabilidad de multipactor en superficies expuestas al aire.

En resumen el efecto multipactor consta de los siguientes pasos:

- 1.- Es necesario que existan electrones libres dentro de la región (cavidad) donde se propaga el campo de RF dentro del dispositivo electrónico.
- 2.- Si la superficie tiene un $SEY > 1$, los electrones emitidos impactan de nuevo en la superficie con suficiente energía para liberar más electrones secundarios que los incidentes ($E > E_1$).
- 3.- El campo electromagnético de RF acelera los electrones emitidos hacia fuera de la superficie, reduciendo la tendencia de reabsorción a la superficie de los electrones de baja energía.

- 4.- Los pasos 2 y 3 hacen que el número de electrones dentro del dispositivo se incrementen por la emisión secundaria de electrones.
- 5.- Los electrones están sometidos al campo RF y al campo de repulsión electrón-electrón. Los electrones acelerados por el campo RF, impactan con la superficie del dispositivo. El tiempo que tarda un electrón emitido en colisionar con la siguiente pared debe ser un número N impar de medios ($1/2$) periodos ($1/2$ ciclos) del campo de RF y también el número de electrones emitidos por cada electrón incidente es superior a la unidad. La unión de estos procesos desencadena la descarga multipactor. Al número N se le denomina el orden del multipactor.
- 6.- Los pasos de 3 al 5 se repiten con un aumento en la población de electrones que tras los continuos impactos con las paredes se produce un crecimiento exponencial, hasta que un proceso de saturación sucede debido a la repulsión electrón-electrón que causa la saturación de la descarga.[15]

Dentro del proyecto ESP2006-14282-C02-02 del Plan Nacional I+D del Ministerio de Educación y Cultura desarrollado en el ICMM-CSIC de forma coordinada con la UAM y la Agencia Espacial Europea (ESA) [23] se han obtenidos superficies altamente rugosas en filtros de las guías de ondas utilizadas en satélites de comunicación. En los trabajos desarrollados bajo contratos de la ESA los filtros de RF, fabricados en aluminio y recubiertos con $40\mu\text{m}$ de plata, fueron atacados mediante una mezcla de ácidos para lograr la rugosidad adecuada. Posteriormente la superficie fue recubierta con 10nm de oro para reforzar su conductividad eléctrica y su estabilidad al ser expuestos al aire. Estos filtros presentaron un coeficiente de emisión menor que el filtro original, además de aumentar notablemente la potencia a la que aparece el multipactor. Este recubrimiento, sin embargo, presenta altas pérdidas de inserción por lo que no es adecuado para ser utilizado en situaciones reales. En este trabajo se ha dado continuidad a este trabajo del grupo de investigación del ICMM-CSIC depositando directamente recubrimientos de plata rugosa y también modificando la rugosidad superficial del aluminio y la plata mediante métodos químicos directos, así como mediante materiales nanoestructurados 1D y particulados.

En los aceleradores de partículas también se observa el efecto multipactor, aunque comúnmente se le denomina “nube de electrones”. En los anillos de positrones como el *Large Hadron Collider* (LHC), la nube de electrones es iniciada en primer lugar por fotoelectrones y la ionización del gas residual del tubo y va aumentando por la emisión secundaria de las paredes. La densidad de la nube de electrones depende de las características de circulación del haz (longitud del *bunch*, carga y espacio entre ellos) y del coeficiente de emisión secundaria de las paredes donde se generan los electrones. La carga espacial de la nube puede ser suficientemente grande para causar pérdidas e

inestabilidad en el haz, produciendo una reducción de la luminosidad de la colisión y problemas de desgasificación que causan el aumento de la presión del sistema [14][16][17][18] [24][25][24][23][23][23][23][23][20][26]. La nube de electrones ha sido observada en casi todos los anillos de positrones (*positrons rings*) como el anillo de almacenamiento de protones de *Los Alamos National Laboratory* (LANL-PSR), *Spallation Neutron Source* (SNS) en *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL), incluso recientemente en el LHC [27].

Actualmente, existen varios métodos potenciales para disminuir el efecto multipactor o nube de electrones en aceleradores de partículas como el LHC:

1.- Disminuir la dosis: Al variar las condiciones del haz se puede reducir la cantidad de electrones que impactan en la superficie. Además el mismo haz puede ser utilizado para acondicionar la superficie del acelerador creando finas capas de carbono con bajo SEY, este proceso está bajo investigación y es denominado *electron conditioning*. [28]

2.- Tratamientos superficiales: en la actualidad se utilizan los recubrimientos con baja emisión secundaria como el carbono amorfo (a-C), el *non-evaporable getter* (NEG) o nitruro de titanio (TiN) se utilizan para disminuir la aparición de la nube de electrones; Tratamientos superficiales como el bombardeo con iones para producir zonas con bajo SEY son también ampliamente utilizados hoy en día. Además, es una práctica habitual tratamientos como el *bake-out* (horneado) que reduce el SEY debido a la eliminación del agua absorbida en las paredes de la cámara [22][29][30].

3.- Modificar la rugosidad de la superficie: esto se puede realizar mediante el ataque de la superficie por métodos químicos o por la deposición de una capa altamente rugosa de material [25][31]. Aunque algunos grupos de investigación optan por una rugosidad a gran escala como imprimir formas triangulares en las zonas susceptibles de sufrir la nube de electrones o el efecto multipactor como en [24] y [32], en el ICMM-CSIC se han seleccionado los recubrimientos nano y micro-estructurados para inducir una rugosidad a menor escala y los métodos químicos para obtener recubrimientos de baja emisión secundaria.

Dentro de las alternativas posibles para reducir la nube de electrones o el multipactor, la reducción de la potencia de los aceleradores o de las guías de ondas es totalmente contrario a los requerimientos tecnológicos actuales, sin embargo, optimizar las propiedades de las superficies mediante recubrimientos y tratamientos superficiales parece ser la alternativa más factible para reducir o controlar este efecto. Este grupo del ICMM-CSIC coordinado con la UAM viene trabajando con distintos recubrimientos que han conseguido disminuir notablemente la emisión de muchos materiales [9], [33], [34], [17], [35], [36], [37], [22], [31], concluyendo que el procedimiento que parece arrojar mejores resultados es variar la rugosidad de la superficie. En este trabajo, se ha variado la rugosidad superficial desde la escala

nanométrica a la micrométrica para estudiar su influencia sobre la emisión de electrones secundarios.

1.5 Efecto de la rugosidad superficial sobre el SEY

Diversos estudios han demostrado que al variar la rugosidad superficial en muestras metálicas se consigue disminuir significativamente la emisión secundaria de electrones. Tal es el caso de L. Wang [27], con superficies triangulares y rectangulares.

Dentro de la variedad de simulaciones del efecto de la rugosidad sobre el SEY que se han realizado, se encuentra la publicación de Kawatta [38], donde calcula el SEY en función de la relación de aspecto (H/W altura entre ancho de los pozos) que presenta la superficie del material en estudio. Este artículo plantea que al aumentar la relación de aspecto el SEY resultante es mayor que para la superficie plana pero con relaciones de aspecto lo suficientemente grande el SEY disminuirá significativamente.

En esta tesis se han utilizado varios métodos para aumentar la rugosidad de las superficies: recubrimientos particulados, recubrimientos de nanohilos, así como ataques y recubrimientos químicos. Además de la rugosidad, se verán efectos complementarios debido a las características de las muestras en estudio como es la presencia de las partículas aislantes o magnéticas.

1.6 Tipos de recubrimientos estudiados

Dentro de este trabajo de investigación se han utilizado diversas técnicas de preparación de recubrimientos con la finalidad de conseguir superficies con baja emisión secundaria de electrones. Se ha seleccionado la variación de rugosidad superficial modificando la relación de aspecto (ancho/profundidad del hueco) como procedimiento para lograr el valor óptimo que permita controlar o suprimir el efecto multipactor. Para estudiar el efecto de la rugosidad sobre el SEY, se han preparado varios tipos de muestras con un amplio rango de rugosidad desde superficies particuladas que permite tener rugosidades de unas ciento de micras, en las que se han utilizado partículas aislantes, metálicas y magnéticas. Hasta materiales nanoestructurados como nanohilos de CuO o micro-estructuras de plata que nos aporta una rugosidad a menor escala. En el rango intermedio tenemos aluminio atacado químicamente. El efecto de la rugosidad se potenció utilizando recubrimientos de carbono amorfo, NEG, plata y oro. Cada una de estas superficies aporta distintos conocimientos respecto a la influencia de la rugosidad sobre el SEY ayudando a entender el fenómeno de emisión secundaria y como controlar los parámetros para reducirlo. En el presente

capítulo se hará una introducción de los recubrimientos utilizados, mientras que, en el capítulo 2 se darán los detalles experimentales.

1.6.1 Nanohilos de óxido de cobre.

Los materiales compuestos tipo metal-óxido han despertado mucho interés debido a sus propiedades físicas y químicas. Estos materiales presentan una gran variación en sus propiedades eléctricas en función de su composición, por ejemplo, pueden ser utilizados como superconductores, materiales metálicos, semiconductores o aislantes. Esto también les hace aptos para una diversidad de aplicaciones desde protección a la corrosión, catálisis, celdas de combustibles, sensores de gases, células solares, transistores, almacenamiento magnético, emisores de luz UV, detectores, transductores piezoeléctricos, entre otros [39]. La fabricación y utilización de nanoestructuras de una dimensión de materiales compuestos metal-óxido (como nanohilos, nanotubos y nanocintas) se ha incrementado en los últimos tiempos debido a sus excelentes propiedades. Para fabricarlos se han utilizado rutas químicas y físicas como CVD, crecimiento epitaxial, deposición vapor-sólido, métodos químicos y electroquímicos.[40]

Entre las diferentes técnicas para la obtención de los nanohilos, la oxidación térmica destaca por su bajo coste y alta versatilidad a la hora de controlar las dimensiones y características del crecimiento [39]. Desde que los nanotubos de carbono fueron descubiertos, los materiales nanoestructurados, sobre todo los de una y dos dimensiones (1D y 2D, *nanosheets*, *nanowires*, *nanorods*, *nanoribbons*, etc) [41], han sido utilizados para diversas aplicaciones obteniéndose sorprendentes propiedades no esperadas inicialmente. En concreto, los nanohilos de óxido de cobre han recibido mucha atención por su aplicación en diversos campos [42]. El óxido CuO es un semiconductor tipo p con una banda prohibida de 1,2 eV, también es un material antiferromagnético con momento magnético local de $0,60\mu\text{B}$. Al ser un cuprato, el CuO es utilizado como material básico en la creación de superconductores (High-Tc) [43]. También se ha estudiado su uso como sensor para gases [44], catálisis heterogénea[45], control de la emisión, cátodo electrónico y en células solares.

Aunque la formación de micro y nanohilos a partir de la oxidación de metales es conocida desde hace tiempo [46], recientemente se le ha prestado atención por su aplicación en el campo de la nanotecnología. La elección de los nanohilos de óxido de cobre para estudiar los efectos de la rugosidad en el SEY se basa en sus futuras aplicaciones tecnológicas, y también en la simplicidad de su preparación y control de las condiciones de formación, que llevan al control de las dimensiones de los nanohilos. Por ello nos ha permitido estudiar la relación de aspecto y su influencia sobre el coeficiente de emisión secundaria.

La oxidación térmica del cobre se ha llevado a cabo en un horno variando la temperatura y el tiempo de reacción entre 400 y 800°C y entre 1 y 24 horas, respectivamente. Después de la oxidación del cobre, las muestras obtenidas presentan un color negro debido a la presencia de los nanohilos. Los detalles del crecimiento de los nanohilos y su fabricación se muestran en el capítulo 2. La caracterización de los nanohilos y los resultados del coeficiente SEY se presentan en el capítulo 3.

1.6.2 Recubrimientos de oro.

El recubrimiento con oro se aplicó con el objetivo de mejorar la conductividad eléctrica y estabilidad de las muestras al ser expuestas al aire. Depositando sobre las muestras 10nm de oro por pulverización catódica (*sputtering*), no solo mejora su conductividad sino que también disminuye su emisión secundaria.

La pulverización catódica es uno de los métodos más utilizados para recubrir superficies o depositar películas delgadas en vacío. Está dentro de los tipos de técnicas denominadas deposición física en fase de vapor (*Physical Vapor-Deposition (PVD)*). Es bien conocido que este método de deposición consta de un par de electrodos: blanco (ánodo) y sustrato a recubrir (cátodo). A este cátodo se le aplica el voltaje necesario, normalmente varios kilovoltios para provocar la descarga. El gas de trabajo es normalmente argón. Con este gas se inicia y mantiene la descarga eléctrica entre los electrodos. El gas ionizado en la descarga golpea el cátodo y los átomos que son físicamente arrancados, atraviesan la región de descarga acelerados por el campo eléctrico y son depositados en el sustrato a recubrir [47].

En este trabajo se han depositado varios materiales utilizando la pulverización catódica: oro, a-C y NEG sobre las superficies en estudio. Estos recubrimientos fueron usados para mejorar las condiciones de conductividad y estabilidad de las muestras en estudio.

El oro es comúnmente utilizado, por ejemplo, en electrónica por sus propiedades eléctricas, además, en el grupo de emisión secundaria de electrones del ICMM es utilizado por la estabilidad de su coeficiente de emisión secundaria tras la exposición al aire y agentes ambientales, que normalmente aumentan el SEY de estos materiales [22][23]. El recubrimiento de oro se preparó en el laboratorio de microscopía del SIDI en la UAM depositando 10nm sobre la superficie en estudio. Esta fina capa fue suficiente en la mayoría de los casos para mejorar los resultados SEY de las superficies tratadas por distintos métodos como se verá en los capítulos 3, 4 y 5.

1.6.3 Recubrimiento de carbono amorfo (a-C).

Los recubrimientos de carbono amorfo se vienen utilizando en los aceleradores de partículas del CERN desde hace algunos años por su baja emisión secundaria [48]. Al ser uno de los elementos más ligeros en la tabla periódica presenta de por sí un bajo SEY. Esta propiedad y su buena conductividad le convierten en un buen candidato para la disminución del efecto multipactor, que ocurre en los aceleradores de partículas por efecto del haz y que se aceleran en resonancia con el campo de radio frecuencia utilizado para controlar dicho haz.

El carbono amorfo presenta un SEY alrededor de 1, este valor aumenta ligeramente tras su exposición al aire por lo que permitiría su utilización, en especial, en situaciones donde es muy difícil realizar un *bake-out*, como en las cavidades de RF (Radiofrecuencia) del LHC [49]. La principal función de las cavidades RF del LHC es mantener los 2808 "*bunches*" de protones estrechamente empaquetados para asegurar una alta luminosidad en los puntos de interacción, y por tanto maximizar el número de colisiones. Las cavidades también proporcionan energía de RF al haz durante la aceleración y repone la energía perdida por radiación sincrotrón. En esta región del anillo es particularmente susceptible de formarse la nube de electrones (*electron-cloud*), sin embargo, no puede acondicionarse o tratar térmicamente para mejorar su superficie por lo que se utiliza recubrimientos de a-C.

En este trabajo, el a-C se depositó sobre sustratos de aluminio rugoso obtenidos mediante el ataque químico del aluminio, utilizando una disolución de ácido clorhídrico durante distintos tiempos de reacción. Con este método se han obtenido distintos acabados o niveles de rugosidad. La finalidad de este recubrimiento es potenciar el efecto de la rugosidad de las muestras estudiadas, mejorando la conductividad y la estabilidad ambiental del aluminio. Parte de este trabajo se llevó a cabo durante la estancia realizada en el CERN (<http://www.idi.mineco.gob.es/portal/site/MICINN/menuitem.dbc68b34d11ccbd5d52ffeb801432ea0/?vgnextoid=e962ae533a2c4310VgnVCM1000001d04140aRCRD>). Se llevó a cabo en el laboratorio de recubrimientos para el acelerador SPS, acelerador que alimenta al LHC del CERN.

Uno de los métodos utilizados en este trabajo para conseguir superficies rugosas es mediante el ataque químico de un sustrato de aluminio. En general, la estructura cristalina de los metales puede presentar defectos, es bien conocido que suelen presentar una densidad alta de dislocaciones. Estas regiones de dislocación poseen una cierta energía por unidad de longitud y son más propensas a la disolución que el resto de la red cristalina cuando reaccionan con un agente químico apropiado, por ello estas regiones tienden a disolverse primero. Desde que este fenómeno se empezara a estudiar desde hace más de 50 años, se han desarrollado varios agentes químicos capaces de

atacar las dislocaciones de la red cristalina de los metales [50]. La rugosidad superficial aumenta cuando se expone el material al ácido ya que este ataca preferentemente las dislocaciones donde se forman huecos en la superficie [51]. En este proceso también influye la velocidad a la que el ácido diluye la superficie del metal. El ataque empieza en el punto defectuoso disolviendo el material más rápidamente en la dirección normal a la superficie con una velocidad V_n , esta velocidad compite con la velocidad de ataque en paralelo a la superficie con una velocidad V_s , por lo tanto, la velocidad relativa de esos dos procesos determina la forma de cada agujero. Cuando la relación de V_n/V_s es mayor los agujeros serán más profundos [52].

1.6.4 Recubrimiento de non-evaporable getter (NEG).

El *non evaporable getter* (NEG) es un recubrimiento descubierto en el CERN. Es utilizado en el sistema de ultra alto vacío (UHV) del LHC. Los *getters* son materiales sólidos capaces de absorber químicamente las moléculas gaseosas en su superficie, estos recubrimientos se comportan como bombas químicas de vacío [53]. A través de la activación con calor en vacío, el óxido nativo de la superficie se disuelve en el *bulk*, permitiendo de nuevo la quimisorción de los gases presentes en los sistemas de vacío a temperatura ambiente, como oxígeno, hidrógeno, dióxido y monóxido de carbono [54]. Por lo tanto, los recubrimientos con NEG son muy utilizados para mantener o mejorar la presión en los sistemas de vacío, ya que incrementa la velocidad de bombeo por unidad de longitud de la cámara de vacío, convirtiendo una superficie que normalmente desgasifica en una bomba de vacío.

Los materiales comúnmente utilizados para estos recubrimientos son los metales de transición del grupo 4 de la tabla periódica (Ti, Zr, Hf) cuyo límite de solubilidad del oxígeno es de más de 10%. Otros de los elementos utilizados son los del grupo 5 (V, Nb, Ta) que proporcionan una alta difusión del oxígeno pero menos límite de solubilidad. La combinación de estos elementos ha sido el punto de partida para seleccionar los que configuran actualmente el recubrimiento. El NEG debe presentar varias condiciones para su óptimo funcionamiento: alto límite de solubilidad, para acomodar el oxígeno acumulado durante varios ciclos de activación y exposición al aire. Alta difusividad para el oxígeno, alta reactividad, gran entalpía de absorción para los gases encontrados en sistemas de vacío: CO, C₂O, H₂. Y la más importante de todas: una baja temperatura de activación. Todas estas características se consiguieron con una combinación de Ti, Zr y V, que permite la activación del recubrimiento durante el horneado del sistema de vacío [55].

Este recubrimiento proporciona, además, superficies con baja emisión secundaria para evitar el multipactor inducido por el haz del acelerador. Se obtiene depositando simultáneamente titanio, zirconio y vanadio sobre las

paredes internas de las cámaras de vacío. El titanio y el zirconio limpios (no expuestos al aire) presentan un SEY de 0,9 y 1,1 respectivamente, por lo que presentan un buen punto de partida para ser recubrimientos de baja SEY [56]. Para que presente una baja emisión secundaria requiere ser activado a temperaturas en el rango 180°C - 250°C, que a su vez son temperaturas utilizadas para hornear los sistemas de UHV, por lo que, el NEG depositado en las paredes del acelerador puede ser activado durante el horneado del sistema para hacer vacío [57].

El principal problema que presenta el NEG es que, después de activado, si es expuesto al aire pierde su efectividad, es decir sus propiedades de emisión secundaria y quimisorción vuelven a ser las previas a la activación. Esto se debe a la interacción con el oxígeno presente en el ambiente. En el caso del NEG los metales del grupo 4, como el Ti y el Zr, presentan un alto límite de solubilidad [58], lo cual es esencial para la incorporación del oxígeno acumulado durante muchos ciclos de activación y venteo. Después de 10 ciclos, por ejemplo, una capa de 1µm de espesor puede solo contener 2-3% de oxígeno. Entonces una solubilidad límite de al menos 10% es lo deseado para garantizar un razonable tiempo de vida para el recubrimiento [55].

Para depositar este material se utilizó el mismo sistema de *sputtering* que en el carbono amorfo, a-C, cambiando el cátodo central de carbono por tres cables trenzados de los elementos utilizados (Ti, V y Zr). El sustrato utilizado fue el aluminio rugoso con el que se pretendía mejorar la emisión secundaria de este recubrimiento. El efecto de la rugosidad superficial en el NEG además se traduce en un aumento en el área de bombeo, lo que se conoce como capacidad superficial de bombeo. Por consiguiente, también incrementa la velocidad de bombeo ya que se aumenta la probabilidad de que las moléculas queden atrapadas en la superficie. Los resultados obtenidos se presentarán en el capítulo 5.

1.6.5 Recubrimientos de plata.

Los metales nanoestructurados han tomado protagonismo en los últimos años debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, poseen importantes aplicaciones en catálisis [59], óptica [60], conductividad y reactividad (utilizados como sensores)[61][62]. Actualmente, existen muchos métodos químicos y electroquímicos que permiten sintetizar y controlar las distintas formas y tamaños de estructuras. Cubos, cintas, hilos, prismas, puntos, hojas y dendritas se pueden obtener de forma relativamente sencilla.

La plata es un material ampliamente utilizado en piezas eléctricas, es clave en los satélites hoy en día, desde las guías de onda (filtro de RF) hasta conectores son recubiertos con una capa de plata para mejorar su conductividad y disminuir las pérdidas de inserción en radio frecuencia. La plata posee la

conductividad eléctrica más alta de todos los metales ($6,30 \times 10^7 \text{S/m}$) y, por tanto, un bajo índice de pérdidas por radio frecuencia, lo que la hace ideal para su aplicación en dispositivos electrónicos en el espacio.

Sin embargo, la plata presenta un valor de SEY alto que puede perturbar el funcionamiento de los dispositivos de RF de alta potencia que trabajan en vacío debido al efecto multipactor (capítulo 6). Para poder inhibir el efecto multipactor sin perder las excelentes características eléctricas de la plata, se busca disminuir el SEY mediante modificaciones de las características de su superficie, la variación de su rugosidad es ideal para tal fin. En este caso, la plata se deposita por un método químico que permite controlar el acabado superficial de la misma. Variando las condiciones de deposición se han conseguido superficies rugosas con un coeficiente de emisión muy inferior a la de la plata lisa.

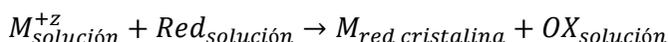
En la actualidad existe una amplia variedad de técnicas para fabricar láminas y recubrimientos para distintas aplicaciones. Entre las más usadas están *chemical vapor deposition* (CVD), *physical vapor deposition* (PVD), deposición electro-química, baños químicos, etc. Sin duda uno de los más sencillos, económico y rápido es el baño químico. Los métodos químicos de deposición se presentan como los más efectivos debido a la simplicidad de los equipos involucrados, pueden usarse en sustratos con formas complejas, son muy selectivos y son fácilmente aplicables a la producción tecnológica. Se pueden clasificar en 2 categorías: Galvánicos, donde se utiliza una diferencia de potencial entre metales y autocatalítica o *electroless*, donde no se requiere aplicar un campo eléctrico externo y se utilizan agentes reductores para conseguir el recubrimiento [63].

La reducción autocatalítica o *electroless* es una técnica, a través de la cual se obtienen depósitos metálicos mediante una reacción redox, que tiene lugar en el seno de la disolución entre los iones del metal a depositar y el agente reductor, sin el aporte de una diferencia de potencial externa. El proceso de metalización es autocatalítico, ya que una vez que el metal empieza a depositarse, éste será el encargado de catalizar la reacción de reducción [64]. Los recubrimientos *electroless* son ampliamente utilizados en la industria de circuitos impresos, para recubrir grandes piezas con dimensiones difíciles de manejar en equipos de vacío, como protección ante la corrosión, para piezas en contacto con gas caliente, como la parte interna de las válvulas y cojinetes, etc. [65]

Como es habitual las condiciones iniciales de la superficie a recubrir son muy importantes para el resultado final con lo que es importante el tratamiento previo a la deposición. El desengrasado y limpieza de la muestra a tratar es muy importante requiriendo que se sumerja en baños de ultrasonidos con acetona, alcohol y agua sucesivamente, incluso es recomendable sumergir la muestra unos pocos segundos en un ácido (acorde con la superficie a tratar)

para eliminar cualquier óxido que haya crecido y facilitar el depósito del recubrimiento. También puede ser necesario sumergir la muestra en un baño de SnCl_2 y posteriormente limpiar con agua desionizada. El SnCl_2 se disuelve y el Sn^{+2} actúa aumentando la carga negativa en el sustrato para facilitar la adhesión del recubrimiento y como reductor de la plata que, entonces, es absorbida en la superficie [63] y este a su vez se oxida a Sn^{+4} . Como la reacción de la plata es autocatalítica la reacción suele durar mientras el sustrato está sumergido en el baño (en condiciones de exceso de Ag).[65]

Este proceso autocatalítico ocurre mediante un mecanismo electroquímico, donde la reacción catódica y anódica ocurre de forma simultánea y en el mismo electrodo (muestra). La teoría de potencial mixto propuesto por Paunovic [66] define la reacción mediante la siguiente ecuación:



El baño electrolítico se compone de dos elementos: la solución de iones de metálicos (M^{+z}) y el agente reductor (Red). Los modelos convencionales para los recubrimientos por *electroless* asumen que el agente reductor dona electrones en la activación de la superficie mientras, al mismo tiempo, los iones metálicos son reducidos a átomos metálicos que son absorbidos en la superficie ($M_{\text{red cristalina}}$), el reductor se oxida y queda en la disolución. [67]

Las condiciones electroquímicas para que tenga lugar la deposición del metal vienen influenciadas por dos factores:

- ✓ Los potenciales de reducción de los reactantes. El agente reductor debe tener un potencial menor que el potencial del metal a depositar.
- ✓ La cinética de la reacción. La velocidad de las reacciones de oxidación y reducción debe ser la adecuada, con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo, uniforme y libre de porosidad provocada por la existencia de burbujas de hidrógeno en el interior del depósito.

Es importante destacar que la estabilidad del baño electrolítico así como la velocidad de deposición del recubrimiento se ven afectados por el pH de la solución. Se ha observado que el pH de las disoluciones comúnmente usadas en la reducción autocatalítica cambia con la adición de nitrato de plata (AgNO_3) debido a la formación de iones complejos de la plata con el reductor, que puede generar protones H^+ que acidifican la solución [68], en estos casos se requiere de un agente estabilizador o la adición de hidróxido durante la reacción para mantener el pH en valores básicos [66].

Este recubrimiento fue depositado sobre las muestras de aluminio rugoso, atacado químicamente, resultando en un depósito nanoestructurado muy homogéneo que mejora las condiciones iniciales de las muestras tanto en

conductividad como en sus propiedades de emisión secundaria. Todos los detalles del recubrimiento se presentarán en el capítulo 2 apartado 2.1.4

1.6.6 Partículas aislantes y aislantes-metálicas.

Las superficies particuladas se han utilizado para crear una rugosidad superficial macroscópica que permita estudiar su efecto en el SEY y conseguir superficies que puedan evitar el multipactor. Además de la rugosidad, las muestras particuladas presentan efectos adicionales como la formación de carga espacial en las partículas aislantes o el campo magnético en las partículas magnéticas que serán estudiados con el objetivo de lograr superficies de baja emisión secundaria.

En los materiales conductores los electrones secundarios antes de ser emitidos pierden energía por la interacción con los electrones de conducción, fonones y defectos. La energía cinética de los electrones necesaria para escapar de las superficies metálicas tiene que ser al menos igual a E_f (nivel de Fermi) + ϕ (función de trabajo), este valor es típicamente alrededor de 10eV [10]. Por tanto, debido a este valor grande de la energía mínima requerida para escapar y la alta probabilidad de colisión debido al gran número de electrones en la capa de conducción, resulta en valores bajos de SEY en los metales [7]. En los aislantes la energía cinética mínima para que un electrón secundario escape está relacionada con la afinidad electrónica (la diferencia entre el nivel de vacío y el techo de la banda de conducción) y la anchura de la banda prohibida [69][70]. La afinidad electrónica, típicamente, está en el orden de 1eV para los aislantes [10][71]. Además, al haber pocos electrones de conducción hay menos pérdidas por dispersión generadas por las interacciones electrón-electrón, por lo que los electrones secundarios pierden mucho menos energía a través del material. Por esto los aislantes presentan mayor emisión secundaria que las superficies metálicas. Combinar estos materiales para modificar el SEE nos permite correlacionarlo con los mecanismos de carga y su efecto en el SEY.

La medida del SEY en los materiales aislantes es mucho más compleja que en los conductores, debido a los efectos de carga espacial [72]. La acumulación de carga puede afectar a la emisión de electrones secundarios, alterar la energía primaria, afectar a la energía de escape y al número de secundarios o retrodispersados del material [73]. Los aislantes expuestos a la irradiación de electrones tienden a acumular carga, hasta el punto que se puede desencadenar una descarga que daña los dispositivos electrónicos y otros sistemas (efecto Malter), También se pueden crear efectos de carga diferencial superficial, por ejemplo, los paneles solares de los satélites que están expuestos tanto a la radiación solar como a la de partículas energéticas cargadas.

Existen varios métodos para lograr la disminución de los efectos de carga en los materiales aislantes durante la medición del SEY, los más utilizados son: 1.- Recubrir con monocapas las muestras aislantes o poco conductoras con materiales altamente conductores como el oro, CuBe o carbono. 2.- Contrarrestar la carga generada en el proceso de medida con un *flood gun* o disminuir la dosis de electrones a las que se ve expuesta una superficie. Y 3.- Utilizar un método pulsado para disminuir la dosis de electrones con los que se bombardea las muestras y reducir la carga espacial, esta última es la técnica utilizada en el laboratorio de emisión secundaria del ICMM donde se ha realizado esta Tesis debido a su versatilidad (permite variar el tamaño de pulso o tiempo de exposición al haz de electrones, número de pulsos, etc) y a la fiabilidad en los resultados. [74]

1.6.7 Partículas magnéticas.

Los materiales magnéticos son clave en las tecnologías más avanzadas utilizadas hoy en día. Los materiales ferrimagnéticos de óxidos metálicos se denominan ferritas, que son uno de los materiales magnéticos más estudiados. El óxido de hierro (Fe III) es el componente principal de las ferritas más comunes [75]. Las ferritas pueden presentar imanación permanente, y también se produce ordenamiento magnético en todos los momentos magnéticos si se aplica un campo externo, hasta la saturación de la imanación. El campo de inducción magnética viene dado por la ecuación $B = \mu_0(H + M)$. Donde H se refiere al campo magnético y M la magnetización, mientras que μ_0 es la permeabilidad del vacío [76]. La ferrita de composición $Sr(Fe_{12}O_{19})$ es una cerámica homogénea dotada de una alta permeabilidad, alta resistividad y baja histéresis, presenta una imanación débil, son utilizadas en aisladores, circuladores de guías de ondas y en general para circuitos de RF [77][78].

Para estudiar el efecto de la rugosidad en el caso de los materiales magnéticos se utilizó la hexaferrita de composición $Sr(Fe_{12}O_{19})$ como material base. La ferrita se fragmentó en piezas de menos de $200\mu m$ y se soportó en una resina conductora para poder manipularla y medir la emisión secundaria. Estas muestras fueron posteriormente recubiertas con oro, obteniéndose una disminución del SEY hasta valores inferiores a la unidad, los resultados se presentan en el capítulo 4.

Bibliografía

- [1] H. Bruining, *Physics and applications of Secondary Electron Emission*. London: Pergamon science series, 1954.
- [2] F. Paschke, "Note on the Mechanism of the Multipactor Effect," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 4, p. 747, 1961.
- [3] A. J. Hatch, "Suppression of multipacting in particle accelerators," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 41, pp. 261–271, 1965.
- [4] J. Robert, "United States Patent Office," 1960.
- [5] L. Missiles, S. Company, and P. Alto, "Ion-Impact-Produced Secondary Electron Emission and Its Effect on Space Instrumentation," *J. Geophys. Res.*, vol. 78, no. 7, 1973.
- [6] D. Wolk, I. Montero, L. Galán Estella, and D. Raboso Garcia-Baquero, "Method and structure for inhibiting Multipactor," US7,623,004B22009.
- [7] H. Bruining, *Physics and Applications of Secondary Electron Emission*. 1954.
- [8] "Annex_SEY_E-ST-20-01 12122012_V3 (1)." .
- [9] J. De Lara, F. Pérez, M. Alfonseca, L. Galán, I. Montero, E. Román, and D. R. Garcia-baquero, "Multipactor Prediction for On-Board Spacecraft RF Equipment With the MEST Software Tool," *Simulation*, vol. 34, no. 2, pp. 476–484, 2006.
- [10] A. Shih, "Secondary electron emission studies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 111, pp. 251–258, Feb. 1997.
- [11] H. Seiler, "Secondary electron emission in the scanning electron microscope," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 11, p. R1, 1983.
- [12] E. M. Baroody, "A theory of secondary electron emission from metals," *Phys. Rev.*, vol. 229, no. 1932, 1950.
- [13] C. G. H. Walker, M. M. El-Gomati, a M. D. Assa'd, and M. Zadrazil, "The secondary electron emission yield for 24 solid elements excited by primary electrons in the range 250-5000 ev: a theory/experiment comparison.," *Scanning*, vol. 30, no. 5, pp. 365–80, 2008.
- [14] R. Woo, "Final Report on RF Voltage Breakdown in Coaxial Transmission Lines," *Natl. Aeronaut. Sp. Adm.*, 1970.

- [15] R. & S. D. ESA, “Space engineering Multipactor design and test,” Noordwijk, The Netherlands, 2003.
- [16] S. Anza, C. Vicente, and J. Gil, “Prediction of Multipactor Breakdown for Multicarrier Applications: The Quasi-Stationary Method,” *Microw. Theory ...*, vol. 60, no. 7, pp. 2093–2105, 2012.
- [17] G. Fuentes, R. Rodriguez, M. Garcia, L. Galan, I. Montero, and J. Desegovia, “Spectroscopic investigations of Cr, CrN and TiCr anti-multipactor coatings grown by cathodic-arc reactive evaporation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 18, pp. 7627–7631, Jul. 2007.
- [18] NASA, “NASA,” <http://www.nasa.gov/offices/oce/lis/0770.html> .
- [19] “ESA,” <http://multipactor.esa.int/whatis.html> .
- [20] R. A. Kishek, Y. Y. Lau, L. K. Ang, A. Valfells, R. M. Gilgenbach, and I. Introduction, “Multipactor discharge on metals and dielectrics: Historical review and recent theories *,” *Phys. Plasmas*, vol. 5, no. 5, 1998.
- [21] J. Rasch, “Microwave Gas and Multipactor Breakdown in Inhomogeneous Fields,” Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2012.
- [22] L. Aguilera and I. Montero, “Surface treatments for controlling the Secondary Electron Emission of materials for anti-multipactor applications,” in *Mulcopim*, 2008, pp. 1–2.
- [23] E. G.-C. V. Nistor, L. Galán, L. Soriano, F. Galán-Estella, A. E. García-Camarero, I. Montero, L. Aguilera, U. Wochner, D. Wolk, and D. Raboso, “New coatings of silver and gold with strong surface roughness for significantly reducing multipactor effect in RF components,” in *n 6th International Workshop on Multipactor, Corona and Passive Intermodulation*, 2008.
- [24] M. Pivi, F. K. King, R. E. Kirby, T. O. Raubenheimer, G. Stupakov, and F. Le Pimpec, “Sharp reduction of the secondary electron emission yield from grooved surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 10, p. 104904, 2008.
- [25] V. Baglin, J. Bojko, O. Gröbner, B. Henrist, N. Hilleret, C. Scheuerlein, and M. T. Cern, “The secondary emission yield of technical materials and its variation with surface treatments,” no. September 2000.
- [26] V. Baglin, I. R. Collins, O. Gröbner, B. Henrist, N. Hilleret, J. M. Laurent, M. Pivi, R. Cimino, V. V. Anashin, R. V. Dostovalov, N. V. Fedorov, A. A. Krasnov, O. B. Malyshev, and E. E. Pyata, “EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF THE ELECTRON CLOUD KEY PARAMETERS,” *Energy*.

- [27] L. Wang, T. Raubenheimer, and G. Stupakov, "Suppression of secondary emission in a magnetic field using triangular and rectangular surfaces," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 571, no. 3, pp. 588–598, Feb. 2007.
- [28] F. Le Pimpec, R. E. Kirby, F. K. King, and M. Pivi, "Electron conditioning of technical aluminium surfaces: Effect on the secondary electron yield," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 23, no. 6, p. 1610, 2005.
- [29] M. Collins, I. R. Gröbner, O. Jimenez, JM. Pivi, "ELECTRON CLOUD POTENTIAL REMEDIES FOR THE VACUUM SYSTEM OF THE SPS," in *Chamonix*, pp. 150–154.
- [30] J. M. Jimenez, "MEASUREMENT OF ELECTRON CLOUD EFFECTS IN SPS," 2004.
- [31] F. Caspers, E. Montesinos, I. Montero, V. E. Boria, D. Raboso, L. Galan, B. Gimeno, W. Bruns, C. Vicente, S. Anza, J. Gil, L. Conde, E. T. S. I. Aeronáuticos, and U. P. De Madrid, "A NOVEL TECHNIQUE FOR MITIGATING MULTIPACTOR BY MEANS OF MAGNETIC SURFACE ROUGHNESS FIELD TEST ON THE LHC CAVITY MAIN," *Computer (Long. Beach. Calif.)*, pp. 830–832.
- [32] Y. Suetsugu, H. Fukuma, M. Pivi, and L. Wang, "Continuing study on electron-cloud clearing techniques in high-intensity positron ring: Mitigation by using groove surface in vertical magnetic field," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 604, no. 3, pp. 449–456, Jun. 2009.
- [33] J. M. Ripalda, I. Montero, L. Vázquez, D. Raboso, and L. Galán, "Secondary electron emission and photoemission studies on surface films of carbon nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 4, p. 043513, 2006.
- [34] J. M. Ripalda, F. J. García de Abajo, I. Montero, L. Galán, and M. a. Van Hove, "Photoelectron diffraction at the surface of amorphous carbon nitride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 21, p. 3394, 2000.
- [35] I. Montero, L. Aguilera, M. E. Dávila, I. De Ciencia, V. Nistor, L. Galán, L. A. González, D. De Física, A. Universidad, A. De Madrid, D. Raboso, E. Space, A. Estec, P. C. Pinto, M. Taborelli, F. Caspers, U. Ulrich, and D. Wolk, "NOVEL TYPES OF ANTI-E-CLOUD SURFACES," in *INFN-CERN-EuCARD-AccNet Workshop on Electron-Cloud Effects: E-CLOUD'12*, 2012.
- [36] J. M. Montero-Moreno, M. Sarret, and C. Müller, "Self-ordered porous alumina by two-step anodizing at constant current: Behaviour and evolution of the structure," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 136, no. 1–3, pp. 68–74, Dec. 2010.

- [37] I. Montero, F. Caspers, L. Aguilera, L. Galán, D. Raboso, E. Montesinos, I. De Ciencia, and D. M. De Madrid-csic, “Low-Secondary Electrons Yield of ferromagnetic materials and magnetized surfaces,” in *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, 2010, pp. 1500–1502.
- [38] J. Kawata, K. Ohya, and K. Nishimura, “Simulation of secondary electron emission from rough surfaces,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 220–222, pp. 997–1000, Apr. 1995.
- [39] S. Choopun, N. Hongsith, and E. Wongrat, “Metal-oxide Nanowires by Thermal Oxidation Reaction Technique,” in *Nanotechnology and Nanomaterials*, no. February, 2010.
- [40] L. Yuan and G. Zhou, “Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, p. C205, 2012.
- [41] J. T. Chen, F. Zhang, J. Wang, G. a. Zhang, B. B. Miao, X. Y. Fan, D. Yan, and P. X. Yan, “CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 454, no. 1–2, pp. 268–273, Apr. 2008.
- [42] P. Raksa, A. Gardchareon, T. Chairuangsri, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choopun, “Ethanol sensing properties of CuO nanowires prepared by an oxidation reaction,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 2, pp. 649–652, Mar. 2009.
- [43] M. L. Zhong, D. C. Zeng, Z. W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, and W. Q. Qiu, “Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowires,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 18, pp. 5926–5932, Oct. 2010.
- [44] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu, C. M. Li, Z. X. Shen, J. X. Zhang, H. Gong, J. C. Li, and T. Yu, “Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors.,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 8, p. 085203, Feb. 2009.
- [45] A. Kolmakov and M. Moskovits, “Chemical Sensing and Catalysis By One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 151–180, Aug. 2004.
- [46] E. A. Gulbransen, T. P. Copan, and K. F. Andrew, “Oxidation of Copper between 250 °C and 450°C and the Growth of CuO ‘ Whiskers ,”” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 2, 1958.
- [47] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Second Edi. New Jersey: Academic Press, 2002, pp. 95–201.
- [48] C. Yin Vallgren, G. Arduini, J. Bauche, S. Calatroni, P. Chiggiato, K. Cornelis, P. C. Pinto, B. Henrist, E. Métral, H. Neupert, G. Rumolo, E.

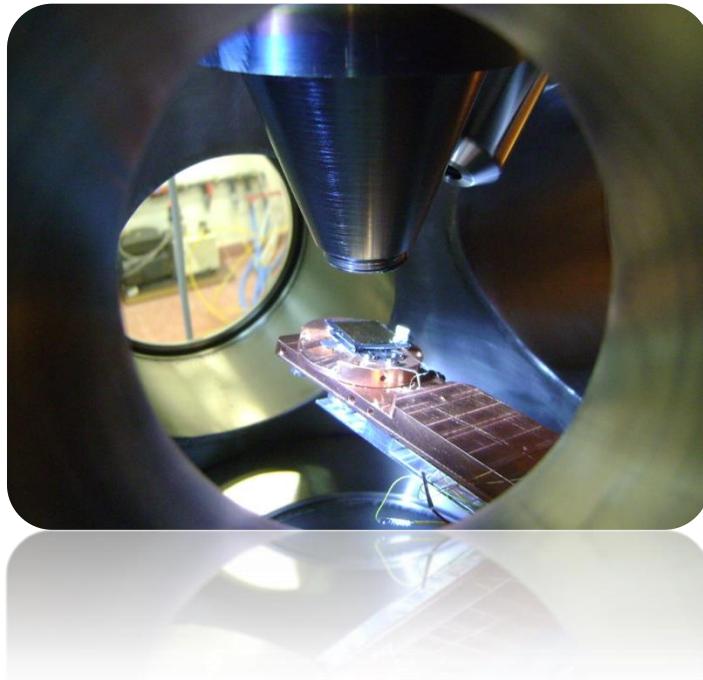
- Shaposhnikova, and M. Taborelli, “Amorphous carbon coatings for the mitigation of electron cloud in the CERN Super Proton Synchrotron,” *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams*, vol. 14, no. 7, p. 071001, Jul. 2011.
- [49] C. Y. Vallgren, A. Ashraf, S. Calatroni, P. Chiggiato, P. C. Pinto, H. P. Marques, H. Neupert, M. Taborelli, W. Vollenberg, I. Wevers, and K. Yaqub, “Low Secondary Electron Yield carbon coating for electron cloud mitigation in modern particle accelerators,” in *Proceeding of IPAC 2010*, 2010, pp. 3–5.
- [50] B. Qian and Z. Shen, “Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates.,” *Langmuir*, vol. 21, no. 20, pp. 9007–9, Sep. 2005.
- [51] J. J. Gilman, W. G. Johnston, and G. W. Sears, “Dislocation Etch Pit Formation in Lithium Fluoride,” *J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 5, p. 747, 1958.
- [52] P. Nageswara Rao and D. Kunzru, “Fabrication of microchannels on stainless steel by wet chemical etching,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, no. 12, pp. N99–N106, Dec. 2007.
- [53] D. Kisika, V. G. St. M. E. D. Toplotno, S. Avdiaj, B. Bati, and B. Erjavec, “OXYGEN DIFFUSION IN THE NON-EVAPORABLE GETTER St 707 DURING HEAT TREATMENT,” *Spectroscopy*, vol. 45, no. 1, pp. 33–37, 2011.
- [54] P. Chiggiato and P. Costapinto, “Ti–Zr–V non-evaporable getter films: From development to large scale production for the Large Hadron Collider,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2, pp. 382–388, Oct. 2006.
- [55] A. Prodromides, “Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications,” Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2002.
- [56] B. Henrist, N. Hilleret, C. Sheuerlein, and M. Taborelli, “The secondary electron yield of TiZr and TiZrV non-evaporable getter thin film coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, no. 1–2, pp. 95–102, Mar. 2001.
- [57] C. Benvenuti, “Influence of the substrate coating temperature on the vacuum properties of Ti–Zr–V non-evaporable getter films,” *Vacuum*, vol. 71, no. 1–2, pp. 307–315, May 2003.
- [58] W. Brostow, *Materials Science*. Robert E. Krieger Publishing Company, 1985, pp. 359–394.
- [59] M. Haruta and M. Daté, “Advances in the catalysis of Au nanoparticles,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 222, no. 1–2, pp. 427–437, Dec. 2001.

- [60] A. M. Schwartzberg and J. Z. Zhang, “Novel Optical Properties and Emerging Applications of Metal Nanostructures †,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 28, pp. 10323–10337, Jul. 2008.
- [61] G. Tsutsumanova, L. Lyutov, a. Tzonev, and S. Russev, “Ordering of silver flowerlike nanosheet structures on an aluminium substrate,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 20, pp. 3588–3590, Jul. 2008.
- [62] Y. M. Wong, W. P. Kang, J. L. Davidson, a. Wisitsora-at, and K. L. Soh, “A novel microelectronic gas sensor utilizing carbon nanotubes for hydrogen gas detection,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 327–332, Aug. 2003.
- [63] O. Glenn, M. Hajdu, and J. Hajdu, *Electroless Plating*, no. 3. 1990, pp. 441–462.
- [64] N. Merino del Amon, “Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanofibras de carbono,” Universidad Complutense de Madrid, 2010.
- [65] M. Schlesinger, “Electroless and electrodeposition of silver,” in *Modern Electroplating*, 2010, pp. 131–138.
- [66] M. Paunovic, M. Schlesinger, and D. S. Dexter, *Modern Electroplating*, Fifth Edit. John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 1–32.
- [67] A. Inberg, V. Bogush, N. Croitoru, and Y. Shacham-Diamand, “Electrochemical Study of the Mechanism of Ag(W) Electroless Deposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 1, p. D1, 2007.
- [68] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Second Edi. New Jersey: John Wiley & Sons., 2006, pp. 139–165.
- [69] A. Shih, J. Yater, P. Pehrsson, J. Butler, C. Hor, and R. Abrams, “Secondary electron emission from diamond surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 1860, no. 1997, 2012.
- [70] Y. C. Yong, J. T. L. Thong, and J. C. H. Phang, “Determination of secondary electron yield from insulators due to a low-kV electron beam,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 8, p. 4543, 1998.
- [71] R. Arora and V. Mosh, *High voltage and electrical insulation engineering*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011, p. 179.
- [72] J. R. Dennison, A. Sim, and C. D. Thomson, “Evolution of the Electron Yield Curves of Insulators as a Function of Impinging Electron Fluence and Energy,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 2204–2218, 2006.

- [73] E. Schreiber, "Monte Carlo simulation of secondary electron emission from the insulator SiO₂," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 124, no. 1, pp. 25–37, Jun. 2002.
- [74] Y. Chen, T. Kouno, K. Toyoda, and M. Cho, "Total electron emission yield measurement of insulator by a scanning small detector Total electron emission yield measurement of insulator by a scanning small detector," *October*, vol. 152101, pp. 1–4, 2011.
- [75] U. C. Jindal, "Magnetic Properties," in *MAterial Science and Metallurgy*, 1^o ed., vol. 6, 2011, pp. 171–247.
- [76] Y. Liu, J. D. Sellmyer, and D. Shindo, *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, vol. I. New York, 2006.
- [77] H. Yamamoto, H. Kumehara, R. Takeuchi, and H. Nishio, "Magnetic Properties of Sr-M Ferrite Fine Particles," *Le J. Phys. IV*, vol. 07, no. C1, pp. C1–535–C1–536, Mar. 1997.
- [78] M. M. Hessien, M. M. Rashad, and K. El-Barawy, "Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 3–4, pp. 336–343, Feb. 2008.

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

Equipos y sistemas utilizados.



Capítulo 2: Técnicas Experimentales.

Contenido

Capítulo 2: Técnicas experimentales.....	39
2.1. Métodos de preparación de recubrimientos.....	39
2.1.1. Oxidación térmica: nanohilos de CuO	40
2.1.2. Pulverización catódica.....	41
2.1.3. Ataque químico: sustrato de aluminio rugoso.	44
2.1.4. Reducción auto-catalítica: recubrimientos de plata.....	44
2.1.5. Molino de bolas: superficies particuladas.	45
2.2. Caracterización de los recubrimientos.	45
2.2.1. Equipo de ultra-alto vacío (UHV) para medidas SEY.	45
2.2.2. Medida del coeficiente de emisión secundaria (SEY).....	47
2.2.3. Espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS)	49
2.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	50
2.2.5. Difracción de rayos-X (XRD)	51
2.2.6. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM).	53
2.2.7. Perfilometría de superficie.	54
Bibliografía	55

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

El objetivo principal de este trabajo es lograr materiales que al ser irradiados con electrones posean una baja emisión de electrones secundarios. Se han estudiado materiales con aplicación en la tecnología espacial, aceleradores de partículas o instalaciones de radiación sincrotrón, ya que es requisito indispensable para la supresión del efecto multipactor que puede causar deterioro de la señal de RF, calentamiento, desgasificación y finalmente la destructiva descarga corona. Mediante tratamientos superficiales y diferentes tipos de recubrimientos se ha conseguido disminuir el coeficiente de emisión secundaria de electrones incluso por debajo de 1 en todo el rango de energía primaria de 0 - 5000eV.

En esta investigación se ha modificado la rugosidad de la superficie de los materiales mediante la formación o depósito de nano- y micro- estructuras utilizando diferentes técnicas: La oxidación térmica ha permitido obtener nanohilos de CuO sobre Cu, la pulverización catódica para depositar Au, carbono amorfo (a-C) y "non evaporable getter" (NEG), y la reducción autocatalítica para el depósito de microestructuras de Ag. La caracterización de las muestras se ha llevado a cabo utilizando técnicas experimentales de caracterización de superficies como las medidas del coeficiente de emisión secundaria (SEY), la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS, por sus siglas en ingles), , microscopía de fuerzas atómicas (AFM), perfilometría de contacto, microscopía electrónica de barrido (SEM), también difracción de rayos X (XRD) y perfilometría, como se describirá a continuación.

2.1. Métodos de preparación de recubrimientos.

Dentro de los métodos actuales que se están investigando para controlar o suprimir el efecto multipactor, destaca la optimización de la rugosidad superficial para disminuir la emisión de electrones secundarios. Para estudiar el efecto de la relación de aspecto, H/W (ancho/profundidad del hueco) sobre el SEY, se han preparado distintos tipos de muestras con un amplio rango de rugosidad, desde superficies particuladas en las que se han utilizado partículas aislantes, metálicas y magnéticas, hasta materiales nanoestructurados como nanohilos de CuO o micro-flores de plata que nos aporta una rugosidad micrométrica. También se ha modificado la rugosidad superficial mediante ataque químico. El efecto de la rugosidad se potenció utilizando recubrimientos de a-C, NEG y Au. En este capítulo se describen brevemente los métodos de fabricación y caracterización de las muestras utilizadas en este estudio.

2.1.1. Oxidación térmica: nanohilos de CuO

Mediante la oxidación térmica de láminas de cobre (99.9999%) hemos obtenido nanohilos de CuO. Variando los parámetros de oxidación se han crecido nanohilos de distintas dimensiones lo que ha permitido estudiar el SEY en función de la relación de aspecto. Las láminas de cobre de 2cm x 2 cm fueron desengrasadas en un baño de ultrasonidos con etanol y acetona sucesivamente durante 10 min. Posteriormente se secaron con nitrógeno seco. La oxidación se llevó a cabo en un horno marca Carbolite al aire en el rango de temperatura de 400 - 800°C, que también mide la temperatura con un termopar tipo K y posee un controlador para mantener la temperatura constante. Las muestras son oxidadas en el horno durante distintos tiempos, entre 1 y 24 horas. Tras colocar las muestras en el horno se observó como el color de la superficie cambiaba progresivamente en función del tiempo y de la temperatura, como se muestra en la Figura 1. Inicialmente la muestra de cobre presenta su color característico, después se torna rojiza y se va oscureciendo hasta hacerse totalmente negra. Este color es el característico de la formación de los nanohilos.

Para estudiar la influencia de la temperatura en la formación de nanohilos de CuO se mantuvo constante el tiempo de oxidación mientras se variaba la temperatura de reacción. La temperatura se varió entre 400 y 800°C, obteniendo muestras cada 50°C. Las muestras siempre presentaron el color negro característico de los NW.



Figura 1. Cambio de color de la lámina de cobre (imagen de la izquierda) durante los diferentes estadios del proceso de oxidación hasta la formación de los nanohilos de CuO (imagen de la derecha).

Tras la oxidación las muestras se dejan enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. En algunos casos en esta etapa final, la tensión superficial del óxido puede llegar a producir la fractura de la muestra, sin embargo, evitando temperaturas superiores a 800 °C, y controlando el tratamiento previo de limpieza se consiguió que todas las muestras permanecieran en buenas condiciones sin desprendimientos o peladura.

2.1.2. Pulverización catódica.

2.1.1.1. Recubrimientos de oro

La pulverización catódica o *sputtering* se utilizó para depositar la capa de oro final que proporciona estabilidad frente a la exposición al aire y mejora la conductividad de las muestras. El recubrimiento de oro se deposita de forma homogénea sobre toda la superficie de la muestra en un equipo de sputtering comercial Quorum Q150T S utilizando iones de argón, con una presión de 10^{-3} hPa durante 2 min, Fig.2. El dispositivo posee una balanza micrométrica que permite controlar con precisión la cantidad de oro depositada, en este caso ~ 10 nm. El plasma se forma cuando las moléculas del gas (Ar) se ionizan, y después estos iones se utilizan para bombardear el cátodo de Au. Esto crea un intercambio de momento entre los iones de Ar^+ y los átomos del material a depositar, haciendo que se vaporicen y se depositen en la superficie de las muestras. Este sistema permite recubrir a la vez hasta 6 muestras de un tamaño de 1 cm^2 .

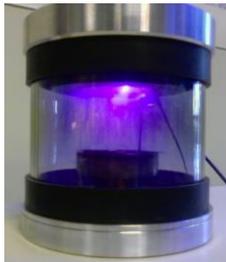


Figura 2. Plasma en el sistema de pulverización catódica durante el depósito de oro.

2.1.1.2. Recubrimiento de carbono amorfo (a-C).

Para estudiar el efecto de la rugosidad de los recubrimientos de carbono sobre el SEY se utilizó el aluminio rugoso como sustrato/plantilla. La lámina de aluminio comercial se ha atacado químicamente para aumentar su rugosidad y obtener plantillas con distintas relaciones de aspecto, de esta forma se ha estudiado la variación del SEY del a-C en función de su rugosidad superficial. Este trabajo fue realizado durante la estancia breve, otorgada por la beca FPI, en el CERN. Se llevó a cabo en el laboratorio de recubrimientos para el acelerador SPS, acelerador que alimenta al LCH.

El equipo de pulverización catódica por magnetron del CERN es cilíndrico y concéntrico con el tubo del acelerador que es recubierto en su superficie interna. En el interior de estos tubos es por donde circula el haz de positrones. En el interior de dicho tubo se colocan 2 cátodos de grafito circulares de la misma longitud que el tubo a recubrir (Figura 3-b), en los extremos están

conectados a la tapa del sistema donde se aplica un voltaje de hasta -700V , siendo la presión de trabajo $2,7 \times 10^{-2}$ Torr. La cámara se llena de neón para crear el plasma y bombardear los cátodos de carbono que son pulverizados depositándose en la superficie del tubo. Las muestras testigo a recubrir se sitúan en la superficie interna del tubo mediante un soporte especial que se aprecia en la Figura 3 (a). Para las muestras de aluminio rugoso se utilizó un voltaje de -638V y una corriente de $0,98\text{A}$. El sistema se introduce en otro gran tubo con solenoides como se aprecia en la Figura 3 (c).

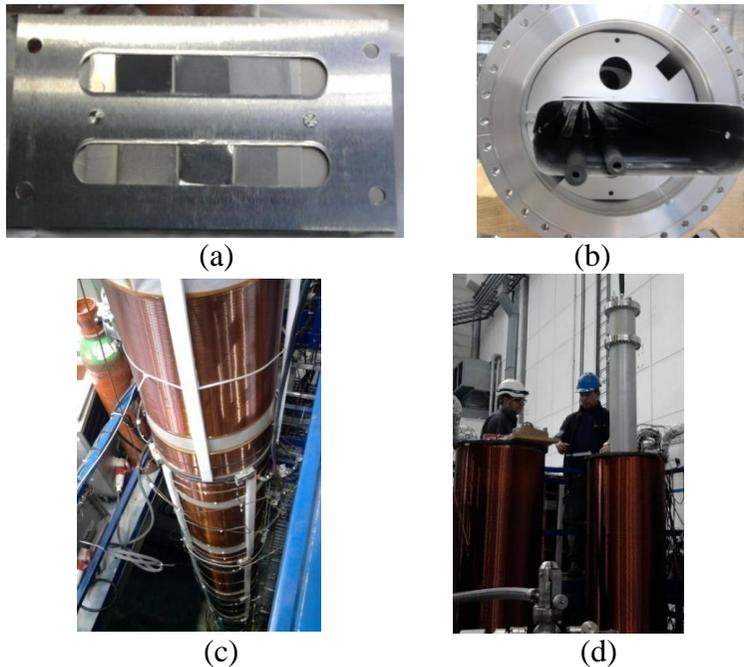


Figura 3. (a) Portamuestras para el sistema de pulverización catódica donde se puede apreciar la diferencia de color de las muestra antes de depositar el carbono debido a su diferente rugosidad. (b) Tubo a recubrir con 2 cátodos de carbono en su interior. (c) (d) Cilindro donde se aplica el campo magnético para el sputtering.

El tubo de acero a recubrir se ubica en el eje de un gran cilindro con solenoides que permite aplicar un campo magnético de 200G para hacer la pulverización catódica. Con estas condiciones se obtiene un recubrimiento de carbono amorfo (a-C) homogéneo de 400 nm de espesor. El esquema de funcionamiento se puede observar en [Error! No se encuentra el origen de la referencia.](#)

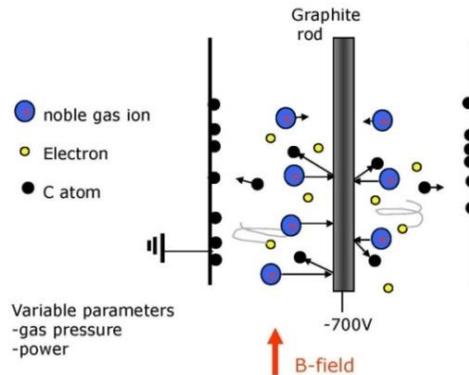


Figura 4. Funcionamiento del magnetrón para *sputtering* de carbono amorfo y NEG del CERN.

2.1.1.3. Recubrimientos “non evaporable getter” (NEG).

El “non evaporable getter” (NEG) es un recubrimiento descubierto en el CERN utilizado en el sistema de ultra alto vacío (UHV) del LHC (Large Hadron Collider) [1]. Los *getters* son materiales sólidos capaces de absorber químicamente las moléculas gaseosas en su superficie, estos recubrimientos se comportan como bombas químicas de vacío [2]. El NEG proporciona además superficies con emisión secundaria relativamente baja para evitar el multipactor inducido por el haz del acelerador. Este recubrimiento es una aleación que se obtiene depositando simultáneamente titanio, zirconio y vanadio. Esta combinación de elementos tiene propiedades beneficiosas para el vacío ya que incrementa la velocidad de bombeo por unidad de longitud de la cámara de vacío. Pero para mejorar su capacidad de bombeo y que presente una baja emisión de electrones secundarios requiere ser tratado con temperaturas de entre 180°C y 250°C, lo que normalmente se llama activación. La activación supone la disolución del óxido de superficie dentro del volumen del recubrimiento. El NEG depositado en las paredes del acelerador puede ser activado durante el horneado del sistema para hacer vacío [3].

El NEG se depositó en el sistema magnetrón utilizado para depositar el carbono amorfo, este recubrimiento también se preparó durante la estancia realizada en el CERN. El cátodo está formado por tres hilos trenzados de titanio, zirconio y vanadio, componentes del NEG. Estos tres hilos se introducen en el sistema y en sus extremos se aplica el voltaje. Al cerrar el sistema se hace vacío y se hornea a 200°C. Durante el proceso de depósito la temperatura varía de 100°C a 350°C, con incrementos de 50°C. El tubo a recubrir se ubica en un gran cilindro cubierto con solenoides que permiten aplicar un campo magnético de 200G (0,02T) para hacer el *sputtering*. La deposición se realiza con una presión de argón de 1Pa, obteniéndose un recubrimiento de 1µm aproximadamente [4]. El NEG se depositó sobre el

aluminio rugoso para estudiar el SEY de este material en función de su rugosidad.

2.1.3. Ataque químico: sustrato de aluminio rugoso.

A partir de un sustrato de aluminio (99%, Goodfellow) con <1000ppm de Cu, Fe, Si, Mn y Zn se obtienen muestras rugosas disolviendo parte de la superficie del material mediante un ataque químico. Las láminas de aluminio se cortaron en muestras de 4 cm² y se desengrasaron en la forma habitual, mediante sucesivos baños de etanol y acetona en ultrasonido para posteriormente secarlas con N₂ seco. Las piezas de aluminio se sumergen en una solución de HCl al 32% de concentración (V/V) con agitación constante. Al sumergir el aluminio en el ácido, la reacción se evidencia mediante la formación de burbujas en la superficie. El ataque se realiza durante diferentes tiempos de 1 a 6 minutos. Pasado el tiempo de reacción se extrae la muestra de la solución y se sumerge en agua desionizada a 60°C durante 10 min. Luego las muestras son lavadas con etanol, secadas con N₂ seco y con en una estufa durante 30min a 90°C. La muestra obtenida presenta una superficie homogénea de color gris mate debido a la rugosidad de la lámina.

2.1.4. Reducción auto-catalítica: recubrimientos de plata.

La reducción autocatalítica o *electroless* es una técnica adecuada para obtener depósitos metálicos mediante una reacción redox, que tiene lugar en el seno de la disolución entre los iones del metal a depositar y el agente reductor, sin el aporte de corriente externa. El proceso de metalización es autocatalítico, ya que una vez que el metal empieza a depositarse, éste será el encargado de catalizar la reacción de reducción [5].

La reacción química para recubrimientos de plata se realiza en un baño de ultrasonido con agua, que permite agitar la solución y mantener la temperatura de reacción entre 40-55°C durante todo el proceso. La reacción se lleva a cabo en un vaso de precipitados de 100 ml donde se añade inicialmente 1g de AgNO₃ y 5 ml de agua desionizada para disolverlo. Una vez disuelto se agrega el trietanolamina (TEA) como reductor, este a su vez funciona como buffer (regulador) estabilizante del pH de la solución. El TEA se añade lentamente (por goteo con bureta) con agitación constante. Tras la incorporación de las primeras gotas la solución se torna oscura y turbia, se sigue añadiendo TEA hasta que la solución cambia de color y pasa de oscuro a transparente. Este punto indica la disolución completa del precipitado de AgOH, Ag₂O [6]. Posteriormente, se agrega agua desionizada hasta completar 80 ml. La disolución se calienta por hasta 45 °C manteniendo la agitación constantemente durante la reacción. Las láminas usadas como sustratos (o plantillas) se colocan en posición vertical con un gancho de

sujeción y se dejan en el baño durante el tiempo deseado. Se sabe que el baño electrolítico de plata es altamente inestable, empieza a descomponerse tan pronto como la reacción empieza, volviéndose turbia y oscura.

Al terminar el recubrimiento las muestras se sumergen en alcohol y agua desionizada para eliminar los restos de la reacción y se secan con nitrógeno. El recubrimiento resultante es homogéneo y presenta un color gris oscuro. En función de las condiciones de deposición el recubrimiento puede presentar estructuras fractales con alta relación de aspecto, como se verá en el capítulo 4.

2.1.5. Molino de bolas: superficies particuladas.

Se molieron distintos materiales aislantes y magnéticos utilizando un molino de bolas. Las partículas obtenidas, de tamaño micrométrico, se lavaron en etanol y acetona sucesivamente, posteriormente se dejan secar 24 h en un desecador con flujo constante de N₂ seco. Las partículas una vez secas, se adhieren a una superficie conductora, por ejemplo, una lámina de aluminio lisa. Para esto se utiliza un adhesivo buen conductor eléctrico en el cual las partículas quedan bien adheridas. Se prepararon mezclas de partículas metálicas y aislantes variando la concentración de partículas aislantes/metálicas: 0,25, 0,50 y 0,75. El tamaño de las partículas empleadas varía entre 2 -200 μm, siendo el sustrato de aluminio.

2.2. Caracterización de los recubrimientos.

En este apartado se describirán las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de la morfología y composición de las muestras estudiadas. : Medidas del coeficiente de emisión secundaria (SEY), espectroscopia de fotoemisión de rayos x (XPS), difracción de rayos X (XRD) microscopia electrónica de barrido (SEM), , microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y perfilometría.

2.2.1. Equipo de ultra-alto vacío (UHV) para medidas SEY.

El estudio de la emisión secundaria de electrones se ha realizado en el equipo de Ultra Alto Vacío (*Ultra High Vacuum*: UHV) que alcanza una presión de hasta 1×10^{-9} mbar. Para alcanzar esta presión se utiliza en primer lugar las bombas que generan el vacío previo hasta 1×10^3 hPa, que son tipo scroll libres de aceite para evitar contaminación por hidrocarburos en las muestras y el sistema. Después las bombas turbomoleculares y la bomba iónica proporcionan una presión de UHV de 1×10^{-9} hPa. Las medidas SEY se

Llevaron a cabo en el equipo de UHV del laboratorio de SEE del ICMM. El equipo consta de tres cámaras de vacío: la pre-cámara o cámara de introducción rápida de muestras donde también se realizan las medidas de fotoemisión UV. En esta cámara se utiliza una bomba turbomolecular de 300 l/s para evacuar el aire, mientras que el vacío previo lo realiza una bomba scroll que alcanza 1×10^{-2} hPa. El vacío residual en esta cámara es de 7×10^{-8} mbar. La pre-cámara se encuentra separada de la cámara de XPS mediante una válvula de guillotina. Con este sistema también se limita la posibilidad de contaminación de los equipos ubicados en esta cámara. En este espacio se encuentra la fuente de rayos X y el detector de XPS, y un cañón de electrones, un manipulador criostato que permite estudiar las superficies en función de la temperatura en el rango 4-700K. Esta cámara está conectada mediante otra válvula de guillotina con la cámara de medidas de emisión secundaria. La cámara de análisis consta de 2 bombas turbomoleculares y una bomba iónica. El equipo también cuenta con una bomba de sublimación de titanio y una crio-bomba que permite obtener presiones de 1×10^{-10} mbar. El sistema de emisión secundaria se puede apreciar en la siguiente Figura 5.

En el sistema se hay instalados 2 cañones de electrones: 1.- Cañón de electrones (con opción de pulsado) que permite medir la SEY en un rango de energía bajo (indispensable para el estudio del efecto multipactor) entre 5 y 1000 eV. 2.- Cañón de electrones (con opción de pulsado) que permite medir el SEY entre 50 y 5000eV. Los cañones 1 y 2 se utilizan para las medidas SEY tanto en modo continuo como en modo pulsado y también espectroscopía Auger (2 cañón).

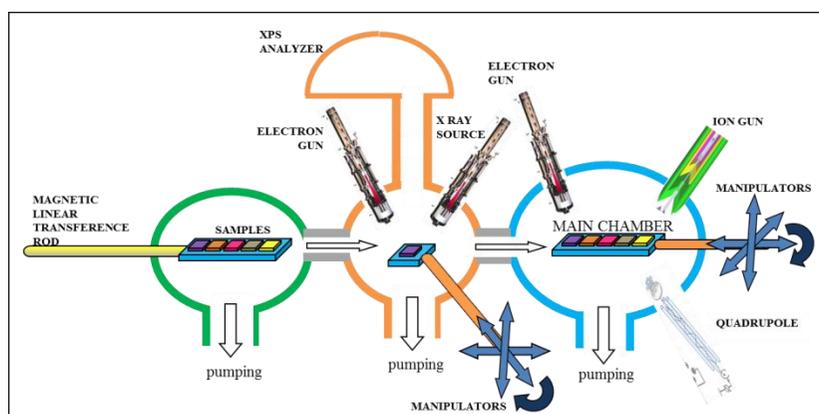


Figura 5. Esquema del sistema de UHV donde se estudia la emisión secundaria de electrones y fotoemisión de las muestras presentadas en este trabajo ubicado en el ICMM.

2.2.2. Medida del coeficiente de emisión secundaria (SEY).

En el laboratorio de Emisión Secundaria de Electrones del ICMM del CSIC se cuenta un sistema de medida que funciona en modo pulsado o continuo como se describió en el apartado anterior. De esta forma se pueden medir tanto materiales conductores como aislantes. En este equipo se pueden medir muestras de diferentes tamaños incluidos los filtros de las guías de ondas de más de 20 cm de longitud. Los métodos de medida utilizados según el tipo de muestras en estudio se detallan a continuación:

El método continuo utilizado para medir muestras conductoras. En este método el cañón bombardea la muestra mientras la energía de los electrones varía linealmente en el tiempo, haciendo una rampa de aumento de la energía de 5eV a 1000eV para el cañón EGPS-2 y entre 50eV y 5000eV para el cañón EGPS-2022. La adquisición de los datos se realiza mediante un PC con el software con el que se controla la tarjeta de adquisición, el cañón de electrones y un pico amperímetro marca Keithley modelo 6514.

El método pulsado es utilizado para medir aislantes y semiconductores. La muestra se bombardea con dosis de electrones posible para evitar los efectos de carga espacial, irradiando con un solo pulso de corriente con una duración de entre 200 ns a 800 ns y una corriente siempre menor de 5nA que permite una dosis inferior a 10^6 electrones /pulso. Existen pocos laboratorios en el mundo que utilicen este método debido a lo costoso de los equipos y lo complejo de la medida. En la figura 8 se presenta el esquema del método de medida pulsado.

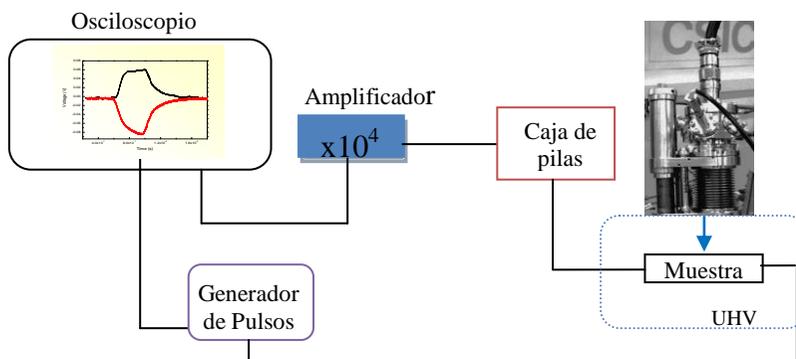


Figura 6. Esquema del sistema pulsado de medida de la emisión secundaria de electrones.

Como se observa en el esquema (Figura 6), el generador de pulso produce una señal cuadrada que se envía al cañón para que emita durante el tiempo seleccionado (normalmente alrededor de 200ns) los electrones de una energía programada. Simultáneamente, esta señal activa (*trigger*) la adquisición del osciloscopio conectado a la muestra a través de la caja de pilas obteniendo el

pulso de la corriente en la muestra. El osciloscopio conectado al ordenador almacena los datos de ambas señales, la enviada por el generador y la corriente de respuesta de la muestra. Estos pasos se repiten para cada energía que se quiera estudiar, normalmente se hacen puntos a lo largo de todo el rango de energía del que disponemos.

En la Figura 7 (a) se observa un detalle del interior de la cámara de análisis de UHV, el cañón de electrones y el portamuestras con varias muestras. Un ejemplo de las medidas de los pulsos se muestra en la Figura 7(b): pulso adquirido polarizando la muestra a -27v (línea negra) para obtener los electrones secundarios y polarizando a +50V para retener los electrones secundarios (línea roja).

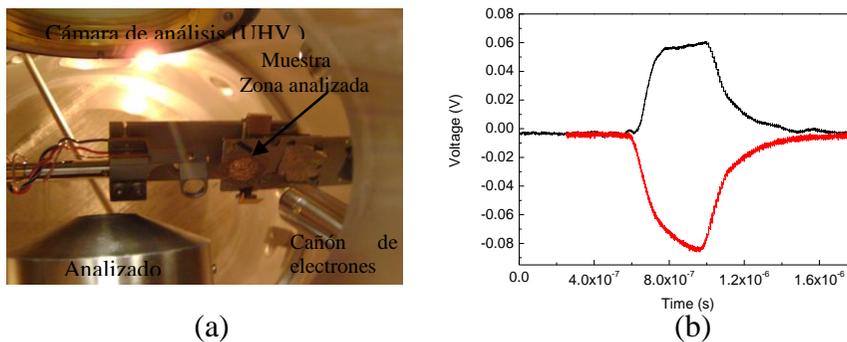


Figura 7. (a). Imagen del sistema de medidas de emisión secundaria. (b) Ejemplo de las medidas SEY mediante una señal pulsada, -27V (color negro) y +50v (roja).

Estos sistemas nos han permitido hacer las mediciones de gran número de muestras tanto conductoras como aislantes. En el proyecto para realización de una base de datos para las muestras utilizadas en conectores y demás partes de satélites, se han medido muestras metálicas comunes como Au, Ag, Cu, materiales magnéticos y variedad de materiales aislantes como PTFE, kapton, RH, upilex, vidrios, entre otros [7].

El SEY se define como el número de electrones emitidos por cada electrón incidente (cap.1), de forma experimental puede obtenerse mediante el cociente entre la corriente de electrones secundarios emitidos (I_s) y la corriente de electrones incidentes (I_p), la corriente I_s se obtiene de la diferencia entre la I_p y la corriente en la muestra (I_m), según se indica en la ec. (I).

$$\sigma = \frac{I_s}{I_p} = \frac{I_p - I_m}{I_p} = 1 - \frac{I_m}{I_p} \quad (\text{I})$$

La corriente I_m se ha medido con un picoamperímetro Keithley modelo 6514 que puede medir hasta 1200 lecturas por segundo. Los dos cañones utilizados para bombardear las muestras son marca Kimball Physics Inc. El error calculado para la medida SEY es de 0,1.

2.2.3. Espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X es una técnica que permite el análisis de los electrones emitidos cuando una muestra es irradiada con fotones de rayos x. La energía de los fotones es suficiente para arrancar electrones de los niveles profundos de los átomos que componen el material. A partir de la medida de la corriente de los fotoelectrones emitidos y del análisis de su energía cinética se puede obtener información respecto a la composición atómica, el tipo de enlace químico y los estados electrónicos de la muestra analizada [8].

La energía cinética de los electrones fotoemitidos viene dada por $E_k = h\nu - E_B$ donde E_k es la energía cinética, $h\nu$ es la energía del fotón, y E_B es la energía de ligadura. Puesto que la energía del fotón es fija, los electrones aparecen distribuidos en el espectro según su energía de cinética en el sólido. A energías de ligadura grandes aparecen los picos correspondientes a los niveles atómicos profundos (*core levels*) mientras que a energías de ligadura menores de unos 30 eV aparece la densidad de estados de la banda de valencia. Los picos correspondientes a los niveles profundos permiten la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la muestra, ya que sus posiciones en el espectro son características de cada elemento. Además a partir del desplazamiento de la posición de estos picos (unos pocos eV) se puede determinar el estado químico en el que se encuentra cada elemento. Ello es debido a que cuando el electrón es foto-emitido se ve atraído o repelido por la carga acumulada en el átomo por diferencias de electronegatividad con sus vecinos.

No solo las diferencias en electronegatividad producen corrimientos de los *core levels*. Por ejemplo la posición del pico C 1s es ligeramente diferente en el grafito y en el diamante. Ello se debe a efectos de relajación que consisten en el apantallamiento del hueco por el resto de los electrones del sólido. Este apantallamiento produce una disminución aparente de la energía de ligadura debido a que disminuye la atracción que el hueco ejerce sobre el electrón fotoemitido. Estas ligeras diferencias de energía de ligadura permiten distinguir entre diferentes estados químicos y entornos locales de los elementos presentes en la muestra [9].

Aunque los rayos X penetran en el sólido hasta profundidades del orden de micras, los fotoelectrones poseen un recorrido libre medio muy corto dentro del mismo por lo que sólo llegan a ser emitidos aquellos que se originan en las primeras capas atómicas de la superficie externa de la película (1-10 nm) [10].

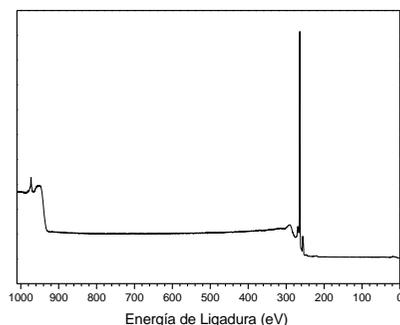


Figura 8. Ejemplo de un espectro completo de XPS, en este caso de la molécula C60 en estado sólido.

Los análisis de XPS presentados en este trabajo se han realizado en dos laboratorios. Los correspondientes a las muestras de aluminio rugoso se hicieron en las instalaciones del CERN que cuenta con una fuente de rayos X de magnesio ($h\nu=1253.63\text{eV}$). Los demás análisis se llevaron a cabo en el equipo XPS del ICMC-CSIC. Este equipo cuenta con fuentes de rayos X monocromática de Al-K α y dual Mg/Al-K α , analizador de electrones hemisférico (SPECS Phoibos150) con detector bidimensional DLD (multicanal -9 segmentos- y 2D), cañón de iones focalizado para limpieza de superficies y perfiles de composición en profundidad con resolución lateral (35 μm), cañón de electrones para compensación de carga en superficies no conductoras y calentamiento *in-situ*.

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para el estudio de la morfología y la composición química de las muestras se utilizó la microscopía electrónica de barrido, también conocida por sus siglas en inglés SEM (*Scanning Electron Microscopy*), FE-SEM (*Field-Emission Scanning Electron Microscopy*) y la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX o EDS). El FE-SEM permite obtener imágenes con una alta resolución de la superficie de la muestra. El SEM se suele utilizar para estudiar la morfología de una muestra, pero además permite el procesamiento de las imágenes. También a través de los rayos X generados por la muestra debido al bombardeo con electrones, se puede identificar y cuantificar los elementos, y también analizar su distribución en la superficie. [11]

Las imágenes se consiguen a partir de los electrones secundarios emitidos por la muestra cuando es bombardeada su superficie con un haz de electrones de alta energía, hasta 30keV de energía primaria. El haz de electrones puede generarse mediante emisión termoiónica o de efecto de campo en un

filamento. Los electrones interactúan con la muestra hasta una profundidad aproximada de 1µm. [12]

Como ya se ha mencionado mediante la detección de los rayos x emitidos por la muestra al ser bombardeada por los electrones se obtiene el espectro de energía dispersiva de rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX o EDS) que nos da información de los elementos que componen la muestra y puede ser utilizado para los análisis cuantitativos y semi-cuantitativos de la composición química.

En este trabajo se han utilizado diferentes microscopios del ICMM-CSIC y del Servicio Interdepartamental de Investigación (Sidi). El equipo del Sidi es un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N con analizador EDX de Oxford Instruments modelo Incax-sight para la exploración de las muestras y determinación de su composición química. Para las imágenes se utilizó un microscopio de emisión de campo Philips XL30 S-FEG. En este microscopio, el haz de electrones del filamento emisor es más fino que los utilizados en microscopia SEM convencional, siendo capaces de diferenciar puntos que estén muy próximos. Además, la intensidad de la corriente en el filamento es unas cinco veces mayor que la de un SEM convencional lo que hace que la cantidad de señal recogida por el detector sea también mucho mayor. La gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras lo hacen muy útil en el estudio de materiales. De esta forma, el microscopio de emisión de campo brinda mayor y mejor resolución en las imágenes que se obtienen. En el ICMM el microscopio electrónico de barrido con cátodo de emisión de campo de alto y bajo vacío con resolución de 1 nm y 1,8 nm. Posee un rango de voltaje de aceleración entre 200 y 30kV y detector de electrones secundarios y retrodispersados por lentes, detector Helix de secundarios de alta resolución para bajo vacío, pre -amplificador de dos canales para detector de estado sólido, detector de electrones retrodispersados de estado sólido optimizado para bajo vacío y para ultra alta resolución, sistema de microanálisis por energías dispersadas de rayos-x inca 250, con detector sin nitrógeno líquido.

2.2.5. Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más utilizadas para el estudio de la estructura cristalina de muestras sólidas, está basada en las interferencias constructivas cuando se hace incidir un haz de rayos X de una cierta longitud de onda del orden de las distancias interatómicas del sólido bajo estudio.

Las sustancias cristalinas generan patrones de rayos X reflejados muy característicos con picos intensos cuya intensidad depende de la longitud de onda y la orientación del cristal respecto a los rayos X. W. L. Bragg consiguió

explicar sus observaciones considerando que los cristales están formados por familias de planos atómicos paralelos separados distancias idénticas de cada una de ellas. Bragg determinó, de forma empírica, las siguientes condiciones para obtener los picos de difracción: 1.- los rayos X deben reflejarse especularmente en cada plano de átomos, y 2.- los rayos reflejados por cada plano deben interferir constructivamente.

La diferencia de camino para los rayos reflejados en dos planos sucesivos separados una distancia “d” determina la diferencia de fase de los campos eléctricos de las ondas proveniente de estos planos y en consecuencia la probabilidad de obtener interferencias constructivas. Si θ es el ángulo de incidencia de los rayos x, la diferencia de camino óptico es $2d \sin\theta$. La interferencia entre estos dos rayos es constructiva cuando la diferencia de camino es un número entero (n) de veces la longitud de la onda incidente. Esta definición es conocida como la ley de Bragg que se expresa:

$$m\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II})$$

El diagrama de difracción (difractograma) de una sustancia es característico de la disposición u ordenamiento de los átomos que la componen. La señal de difracción emitida por un sólido cristalino es una huella de su estructura y la intensidad de las líneas de difracción es función de la concentración de las diferentes fases cristalinas [13]. Cuando hay varios centros que tras interactuar con la onda incidente emiten cada uno una onda, la amplitud del campo eléctrico de la onda resultante en cada punto P es la suma de las amplitudes de los campos eléctricos debidos a cada centro, que, al estar en diferentes posiciones respecto al frente de ondas y a distintas distancias de P, tendrán una fase distinta. Cuando las fases de los campos eléctricos de las ondas provenientes de los distintos centros, en P, sean iguales darán lugar a un proceso de interferencia constructiva; en otros casos la intensidad puede ser despreciablemente pequeña. El análisis de la intensidad de la radiación en distintos puntos puede darnos información acerca de cuál es la colocación de los centros [14].

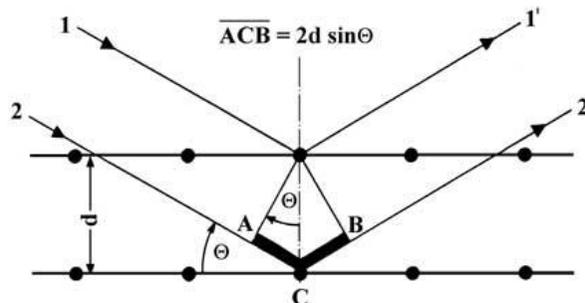


Figura 9. Esquema interacciones del haz de rayos X con la estructura del sólido en estudio.

Comparando los difractogramas experimentales con los patrones de difracción registrados en las diferentes bases de datos existentes (CSD, ICSD, CDD, etc.) se puede llevar a cabo la identificación de las fases cristalinas existentes en la muestra. Actualmente, es el único procedimiento que permite abordar el estudio cristalográfico de las especies no monocristalinas. (SIDI)

En este trabajo se ha utilizado el difractómetro *Siemens D-5000*, con geometría $\theta/2\theta$ del Servicio interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), dotado de dispositivo de haz paralelo para medidas de incidencia rasante, con monocromador secundario. Detector SOL-X de Bruker (detector de Si(Li) de dispersión de energías) adecuado para muestras que presentan fluorescencia y detector de centelleo. Para determinar las fases presentes en el difractograma se comparó con las bases de datos de referencias existentes. Para analizar los picos de difracción se utilizó un software que permite la comparación automática, el Match de cristal impact. Este programa compara los patrones de difracción de la muestra con la base de datos que contienen los patrones de referencia en orden para identificar las fases que están presentes en la muestra.

2.2.6. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM).

Desde su invención en 1961 en la universidad de Stanford, el microscopio de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscopy*, AFM) ha tenido un potente desarrollo hasta llegarse a convertir en una técnica habitual de caracterización de superficies [15].

El AFM consta de una punta de unos pocos nm al final de un cantilevel, la punta al ser atraída o repelida por la superficie produce la deflexión del cantilevel. Estas deflexiones se registran mediante un láser que refleja en ángulo oblicuo el final del cantilevel. La grafica de la posición de la punta en el escáner y la deflexión registrada por el láser produce un mapa de colinas y valles que constituye la topografía de la muestra. El AFM puede trabajar tocando la muestra con la punta en modo contacto o en modo *tapping* donde la punta se hace oscilar el fleje cerca de la superficie de la muestra con una frecuencia cercana de su frecuencia de resonancia. La amplitud y la diferencia de fase entre el voltaje aplicado al fleje y las oscilaciones detectadas se pueden registrar simultáneamente. La amplitud está relacionada con la topografía de la muestra y la fase con la rigidez y la viscoelasticidad de ésta [12].

Una vez situada la punta encima de la muestra manualmente, la aproximación de la punta a la muestra se lleva a cabo automáticamente. Un láser de longitud de onda de 632 nm, un fotodiodo de cuatro cuadrantes y la electrónica controlan los movimientos de deflexión y de torsión del fleje. Durante el proceso de barrido los movimientos horizontal y vertical de la muestra están controlados por un piezoeléctrico cilíndrico. La punta utilizada es de 2nm (holder A170) tipo medio de XYcal 48nm/V y Zcal 13,2nm/V.

Las medidas se realizaron en el ICMM-CSIC con un microscopio de Nanotec Electronica S.L. El microscopio está controlado a través de una electrónica, Dulcinea versión 1.0.1, y un programa WSxM (*Windows Scanning [where x = Force, Tunnelling, Near Optical, etc.] Microscope*) que se emplea en la adquisición de datos y en el procesado de imágenes de SPM [12].

2.2.7. Perfilometría de superficie.

Para determinar la rugosidad de las superficies se utilizó un perfilómetro de contacto Dektak 150 del ICMM-CSIC. En este método se mide el perfil topográfico de la superficie y la rugosidad se obtiene directamente de este perfil. Este equipo permite la caracterización en 2D de muestras altamente rugosas que no pueden ser analizadas en un AFM. El perfilómetro tiene una gran versatilidad para estudiar muestras de grandes dimensiones tiene un recorrido horizontal de entre 1mm y 15 mm. El radio de la punta puede variarse desde 50 nm a 25 μ m para medir una gran variedad de superficies. En este trabajo se utilizó una punta de diamante de 12,5 μ m de radio. La medida consiste en registrar la posición vertical de la punta en función de la distancia que recorre cuando se desplaza en línea recta sobre la superficie de la muestra [10]. La distancia a recorrer se selecciona previamente. En esta tesis se utilizó un recorrido de 5 mm y más de 5 repeticiones para hacer un promedio de la rugosidad en cada muestra.

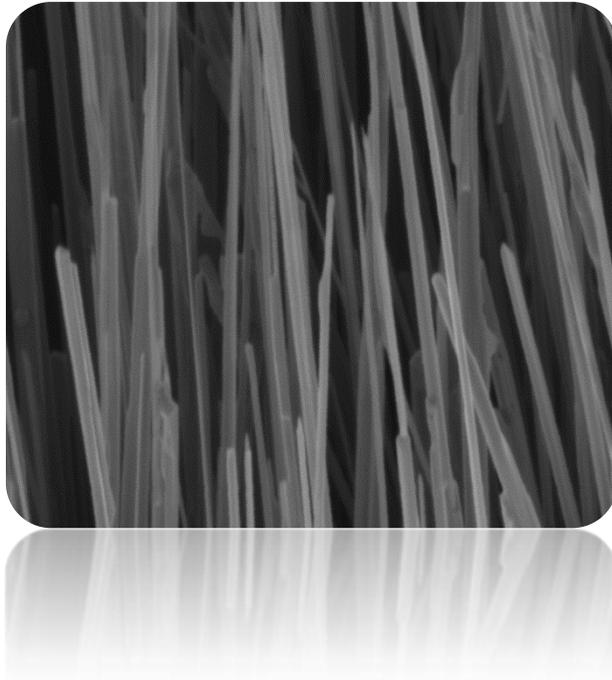
Bibliografía

- [1] A. Prodromides, “Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications,” Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2002.
- [2] D. Kisika, V. G. St, M. E. D. Toplotno, S. Avdiaj, B. Bati, and B. Erjavec, “OXYGEN DIFFUSION IN THE NON-EVAPORABLE GETTER St 707 DURING HEAT TREATMENT,” *Spectroscopy*, vol. 45, no. 1, pp. 33–37, 2011.
- [3] C. Benvenuti, “Influence of the substrate coating temperature on the vacuum properties of Ti–Zr–V non-evaporable getter films,” *Vacuum*, vol. 71, no. 1–2, pp. 307–315, May 2003.
- [4] P. Chiggiato and P. Costapinto, “Ti–Zr–V non-evaporable getter films: From development to large scale production for the Large Hadron Collider,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2, pp. 382–388, Oct. 2006.
- [5] F. A. Roux, “Process of producing metallic deposits,” US. Patent 1,207,2181916.
- [6] T. Kocareva, I. Grozdanov, and B. Pejova, “Ag and AgO thin film formation in Ag q – triethanolamine solutions,” no. February, pp. 319–323, 2001.
- [7] I. Montero, “Material Characterization for Plasma Interaction Analysis. Contract nº F/20176/DAT-PPUJ, ref: AO/1-4136/03/NL/CH.,” 2008.
- [8] C. D. Wagner, W. M. Rigas, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Minesota, U.S.A.: Perkin-Elmer, 1979.
- [9] J. M. Ripalda, “Espectroscopía de niveles atómicos profundos y estructura del Nitruro de Carbono amorfo,” Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [10] F. Ojeda Álvarez, “Mecanismos de crecimiento y estructura de películas delgadas de SiO₂ obtenidas mediante deposición química en fase vapor,” Universidad Autónoma de Madrid, 1999.

- [11] R. Anderhalt, “X-ray Microanalysis in Nanomaterials,” in *Scanning microscopy for nanotechnology, techniques and applications*, pp. 76–100.
- [12] E. R. Cañas, “Estudio del frente de crecimiento en láminas delgadas de Au,” 2010.
- [13] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Second Edi. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [14] E. Lopez, “Crecimiento de nanoestructuras 1D de silicio y carbono por CVD catalítico,” 2008.
- [15] R. Morita, Seizo. Wiesendardner, *Noncontact Atomic Force Microscopy*. New York, pp. 15–30.

Capítulo 3: Nanohilos de CuO

Fabricación, resultados y discusiones.



Capítulo 3: Nanohilos de CuO.

Contenido

Capítulo 3: Nanohilos de CuO.	61
3.1. Características de los nanohilos de CuO.	61
3.1.1. Morfología y composición química de los nanohilos de CuO... ..	61
3.1.2. Formación de nanohilos de CuO.	66
3.2. SEY de los nanohilos de CuO en función de los parámetros de oxidación.....	71
3.2.1. SEY en función del tiempo de reacción.....	71
3.2.2. SEY en función de la temperatura de oxidación.....	73
3.2.3. SEY de los nanohilos recubiertos con Au.	77
3.2.4. Comparación datos experimentales con las simulación para los NW de CuO.	79
Bibliografía	83

Capítulo 3: Nanohilos de CuO.

En los últimos años las nanoestructuras y en especial los nanohilos han ganado protagonismo en el diseño y fabricación de dispositivos electrónicos debido a sus propiedades únicas [1]. Así, los nanohilos de óxido de cobre son muy apreciados por sus múltiples aplicaciones tecnológicas en campos importantes como la conversión de energía solar, fotocatalisis, células de combustibles, control de la emisión, sensores de gases, reacción de conversión de hidrocarburos, materiales catódicos en baterías de iones de litio, superconductores, aunque en los últimos años ha tomado también relevancia en la nanotecnología [6]. [2][3][4][5] En particular, los materiales nanoestructurados mezcla metal-óxido poseen gran interés debido a sus propiedades eléctricas, ya que pueden actuar como superconductores, semiconductores o aislantes. El CuO es un semiconductor tipo p con una banda de energía prohibida de 1,2 eV[1], puede ser obtenido por diversos métodos: electrodeposición, CVD (*chemical vapor deposition*), evaporación térmica y oxidación térmica, entre otras. El crecimiento de nanohilos o *whiskers* a partir de la oxidación de un metal fue observado por primera vez en 1950. El crecimiento espontáneo de estas estructuras ha sido estudiado desde entonces encontrando diversas aplicaciones. La obtención de nanohilos de CuO mediante oxidación térmica de una lámina de cobre es una reacción rápida y sencilla que permite variar las dimensiones de los nanohilos y estudiar de forma sistemática la variación del SEY en función de sus dimensiones. Este método es idóneo para obtener nanohilos ya que puede ser aplicado en entornos industriales a gran escala.

3.1. Características de los nanohilos de CuO.

3.1.1. Morfología y composición química de los nanohilos de CuO.

Los nanohilos de cobre se han obtenido mediante la oxidación térmica de las láminas de cobre de 4 cm² utilizando el método descrito en el capítulo 2, apartado 2.1.1, Mediante una inspección visual se aprecia que la superficie resultante tiene un color negro y textura aterciopelada. Al observarlas en el microscopio de emisión de campo (FE-SEM) se aprecia la presencia de nanohilos (NW) que crecen perpendiculares a la superficie, imágenes de la

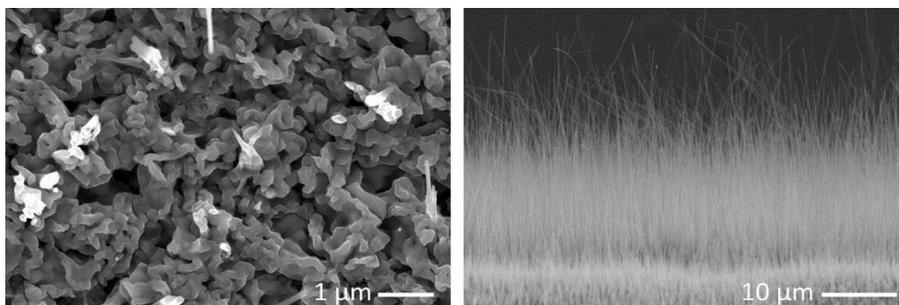


Figura 1. La concentración de oxígeno en el aire es suficiente para que se obtenga un recubrimiento denso y homogéneo. Los nanohilos presentan una alta relación de aspecto (alto/ancho de pozo, H/W) debido a su tamaño y a la alta densidad (número de nanohilos/superficie). De las imágenes FE-SEM también se deduce que las dimensiones y distribución de los nanohilos varían en función de las condiciones de preparación de la muestra. Los NWs se obtuvieron variando el tiempo de oxidación y la temperatura.

1.- *Variando el tiempo de oxidación del cobre y manteniendo la temperatura de oxidación constante.* En el horno se fija una temperatura de 500 °C, una vez alcanzada, se introducen las muestras durante un tiempo máximo de 10 horas tomando muestras cada hora de tratamiento. De esta forma se consiguieron NW con un diámetro de 50-200nm y 4-33μm de largo. En la imagen de la derecha en la Figura 1 se puede apreciar los puntos de nucleación que sirven de semillas cristalinas para el crecimiento de los nanohilos de CuO. Los NW crecen directamente sobre estos granos de la capa intermedia de CuO [7]. Estos facilitan el crecimiento direccional del óxido y minimizan la energía superficial [8][9]. Es decir, para reducir las tensiones superficiales generadas por la formación de los óxidos (más débiles/frágiles que el sustrato de cobre) el CuO crece de forma perpendicular a la superficie.

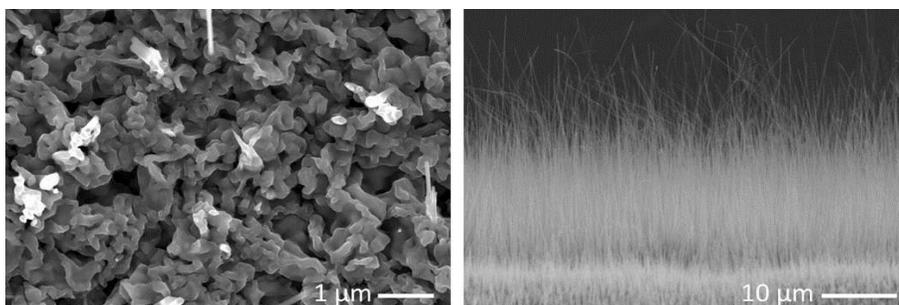


Figura 1. Imagen SEM de las muestras de nanohilos de CuO obtenidos a 500°C. Derecha, primeros estadios de oxidación, los puntos brillantes pueden ser los sitios de nucleación. Izquierda, nanohilos obtenidos, se aprecia la alta densidad de crecimiento y la longitud de los mismos.

Utilizando las imágenes FE-SEM se mide la longitud de los nanohilos, que varían según el tiempo de reacción, mientras que el tamaño del hueco entre ellos depende de la densidad de la muestra. Si tomamos un promedio de la distancia entre NW de menos de 100nm, como ocurre en las superficies más pobladas, tenemos los valores promedio que se presentan en la tabla I.

Tabla I. Relación de aspecto de los nanohilos de CuO obtenidos mediante oxidación térmica en placa calefactora a 500°C.

Tiempo de reacción (h)	Longitud (L)±0,1µm	Relación de aspecto(H/W)
1	4,2	140
2	12,5	417
4	20,3	683
6	25,0	833
8	28,0	933
10	33,0	1000

2.- Variando la temperatura de oxidación manteniendo el tiempo de oxidación constante. En este caso se obtuvieron NW a temperaturas entre 400°C hasta 800°C para tiempos fijos de 2 h y 10 h, de esta forma se crecieron nanohilos de distintos grosor.

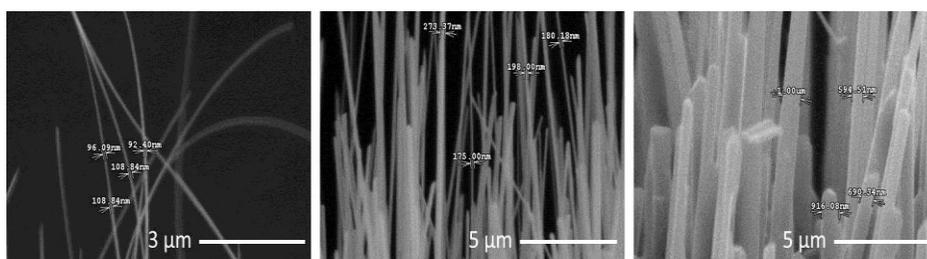


Figura 2. CuO 10 horas en el Horno a 500°C y 600°C respectivamente y CuO 10 horas en el Horno a 700°C.

En la Figura 2 se observa los nanohilos obtenidos en el horno para diferentes temperaturas de reacción durante 10 horas. En la primera imagen se observa los nanohilos obtenidos a 500°C, con un diámetro de alrededor de 100 nm. En la imagen central se aprecian los NW obtenidos a 600°C que presentan un espesor de entre 170 y 300nm. Mientras que los NW formados a 700°C tienen un diámetro de entre 500nm y 1µm. Las superficies oxidadas a 400°C muestran una escasa formación de NW, mientras que a partir de 450°C y hasta 700°C la presencia de estos es dominante. A partir de 450°C las muestras se cubren con una densa formación de nanohilos. Sin embargo, a partir de 750°C disminuye significativamente. Como se ha observado el diámetro de los NW

aumenta con la temperatura de crecimiento de los mismos, resaltando que a para $T > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ el óxido es tan grueso y las tensiones superficiales tan fuertes que la estructura colapsa y se fragmenta espontáneamente..

El rango del grosor de los nanohilos obtenidos en función de la temperatura de crecimiento se resume en la tabla II. Para la muestra obtenida a 400°C se observa una baja densidad de NW y estos presentan un promedio de 60nm ancho, mientras que a 450°C se aprecia un ligero aumento en el diámetro. A medida que aumenta la temperatura se observa un aumento gradual del diámetro de los NW. Los valores máximos se obtienen para las muestras sometidas a 700°C : la anchura predominante de los NW se encuentra en el rango 500-1000nm.

Tabla II. Diámetro de los nanohilos obtenidos en el horno a diferentes temperaturas de oxidación.

Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	Diámetro (nm)
400	30-90
450	60-100
500	90-150
550	90-250
600	170-300
650	200-350
700	500-1000

Las muestras se han analizado mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS). A partir del parámetro Auger (diferencia de energía de la posición del espectro Cu2p (energía de ligadura) y la posición del XAES CuKLL (energía cinética) se ha detectado la presencia de Cu_2O previa a la formación de los nanohilos, 1849eV, en concordancia con los valores de referencia del Cu_2O .. Sin embargo, el Cu2p muestra la formación de CuO desde los primeros estadios del crecimiento de los NW. En la Figura 3 se puede apreciar el espectro del Cu 2p de las muestras de nanohilos (línea azul), nanohilos en los primeros estadios de oxidación (línea rosa), la cara interna de la capa de nanohilos en contacto con el Cu_2O (línea negra) y el sustrato de Cu (línea verde). La posición del pico Cu 2p del sustrato es 935,0 eV.

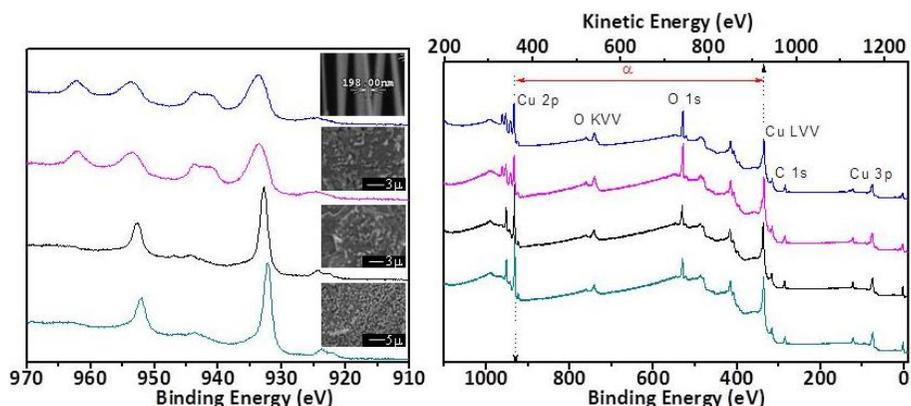


Figura 3. Espectros XPS del nivel profundo Cu 2p (panel izquierdo) y espectros del rango total de energías (panel derecho) de las muestras de óxido de cobre. La línea azul corresponde al espectro los nanohilos de CuO, Se puede apreciar los satélites a mayores energías que los picos principales indicadores de la presencia de CuO. La línea rosada es la muestra en los primeros estadios de oxidación. La línea negra es el lado de atrás de la capa de nanohilos. La línea verde es el sustrato de cobre.

Los espectros Cu 2p de los nanohilos así como los de las muestras en los primeros estadios de oxidación presentan unos satélites intensos hacia mayores energías de ligadura, propios del Cu^{2+} y es característico de los materiales que presentan una configuración d^9 . La distancia entre el pico principal y su satélite es alrededor de 20eV, lo que corresponde al espectro típico del CuO. La muestra fue decapada mecánicamente para poder analizar la intercara nanohilos/ Cu_2O , es decir la capa de óxido en contacto con el sustrato (línea negra) y la parte posterior o interna de la capa de nanohilos (línea negra). En el espectro Cu2p (línea negra) no se aprecia la señal del satélite. Para distinguir entre el Cu_2O y el cobre metálico (línea verde) se utilizó también el parámetro Auger puesto que la posición del pico Cu 2p del Cu^0 y Cu^{+1} es similar. Por tanto se obtuvo la distancia entre el Cu LMM XAES y el Cu 2p en los primeros estadios de oxidación y en la capa posterior a los nanohilos, obteniéndose un parámetro Auger de 1849eV. El Cu_2O tiene una configuración electrónica 3d y los efectos de transferencia de carga no son importantes.

Los espectros de difracción de rayos X (XRD) también muestran la presencia de ambos óxidos de cobre, como se observa en la Figura 4. Sobre el sustrato de cobre se forma una capa gruesa de Cu_2O con crecimiento columnar, sobre esta capa y en la superficie se tiene una capa porosa de CuO previa a la formación de los nanohilos también de CuO. De los difractogramas de XRD se ha identificado la presencia del Cu_2O conocido como cuprita (óxido cuproso), el cual presenta una estructura cúbica con un parámetro reticular de 4,27Å, mientras que el CuO (óxido cúprico) de la capa superior y los

nanohilos tiene una estructura monocíclica con parámetros $a=4,67\text{\AA}$, $b=3,43\text{\AA}$, $c=5,12\text{\AA}$ y $\beta=99,53^\circ$.

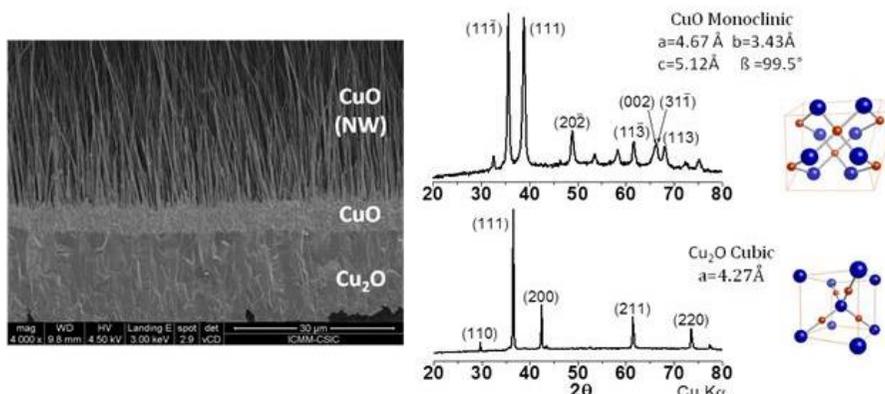


Figura 4. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra ($T=600^\circ\text{C}$) observándose las distintas capas que la componen y su identificación mediante XRD. Difractograma de XRD de las muestras con nanohilos y de la capa de óxido interior.

3.1.2. Formación de nanohilos de CuO.

Existen varias teorías del proceso de formación de nanohilos, las más comunes son los mecanismos vapor-sólido[10][11] y vapor-líquido-sólido. Los nanohilos pueden obtenerse mediante mecanismos de tipo vapor-líquido-sólido (VLS), vapor-sólido (VP) e incluso por métodos de templado. El mecanismo vapor-líquido-sólido propone la formación de los nanohilos a partir de una nanopartícula depositada en el sustrato, ya sea por deposición de soluciones coloidales, evaporación o deposición de una lámina delgada del metal precursor. La partícula o semilla inicial normalmente avanza con el crecimiento del nanohilo, es decir permanece en la punta a medida que crece [12]. Sin embargo, los nanohilos que no presenta partículas en el extremo tienden a obedecer a un mecanismo vapor-sólido (VS). Este mecanismo autocatalítico necesita altas temperaturas (entre 400°C y 800°C) para la cristalización del óxido en forma de nanohilos, la cinética de la reacción es controlada por la difusión de los átomos o iones durante el proceso. La cristalización de los nanohilos se origina por la condensación directa de la fase vapor sin necesidad de partículas catalizadoras. A altas temperaturas el sustrato se evapora para luego condensarse en los sitios de menor temperatura, cuando ocurre esto las moléculas iniciales actúan como centro de nucleación. El resultado es que la estructura crece en vertical para minimizar las tensiones superficiales. Sin embargo, en el caso del cobre la temperatura de reacción a partir de la cual se obtienen nanohilos ($350\text{-}400^\circ\text{C}$ como mínimo) está lejos de su temperatura de fusión, lo que indica que el mecanismo de formación no concuerda adecuadamente con estas alternativas, como demostró Kaur en [9]

al intentar obtener nanohilos a partir de pellets de Cu_2O , lo que nos hace descartar este mecanismo. En una gran variedad de artículos y libros se ha estudiado ampliamente la cinética de formación de los nanohilos de CuO y se ha propuesto que la formación de los mismos está influenciada por el estrés generado por el crecimiento de las capas de óxido y la difusión de los iones. Artículos como [8] plantean que la velocidad de oxidación del Cu aumenta con la temperatura y que obedece a una ley parabólica, lo que indicaría un límite para la velocidad de formación del CuO y un mecanismo controlado por la difusión de los átomos de Cu para la formación del óxido.

Trabajos como el de L. Yuan [3], Kaur [9] y muchos otros [13][14][15] proponen que la formación de los NW de CuO está relacionada con la reacción en la interface del CuO/ Cu_2O , que produce stress por compresión en la capa de CuO debido a la difusión de los cationes de Cu a lo largo de la frontera de grano. Para relajar las tensiones debidas a la formación del óxido se forman los nanohilos en los granos de CuO [7][16]. Mientras algunos trabajos proponen como factor limitante la difusión del oxígeno en el óxido [15], otros plantean sin embargo que el limitante es la difusión del Cu en el Cu_2O [7][14]. Estas dos alternativas surgen porque la oxidación de un metal puede ocurrir de dos formas: 1.- En la interfaz metal/óxido donde los iones de oxígeno se difunden a través de la lámina de óxido para reaccionar en la interfaz con el metal. 2.- En la interfaz óxido/gas, donde los iones metálicos se difunden desde la interfaz metal/óxido para reaccionar con el oxígeno. Sin embargo, la reacción de oxidación también puede ser una combinación de ambos principios [17].

En nuestro caso, para nanohilos de CuO obtenidos entre 400°C y 800°C, el mecanismo de difusión parece ser el que mejor explica la cinética de crecimiento de los nanohilos, ya que es bien conocido que los procesos de difusión controlan la cinética de oxidación de los metales. Trabajos como el de Yong Fu en [18] hace un resumen de los mecanismos de oxidación del cobre. A pesar de las ambigüedades presentes en la literatura, en este artículo se explica que la oxidación térmica del cobre está regida por la difusión de los átomos de cobre hacia la interfaz del óxido con el gas en un rango de temperatura desde 350°C a 1050°C. La difusión mediante sitios vacíos en la red cristalina predomina a altas temperaturas durante la oxidación del cobre. Mientras que a bajas temperaturas (350°C-500°C) el mecanismo dominante parece ser la difusión en la frontera de grano. En el rango de temperaturas intermedio (500°-800°C) una combinación de ambos mecanismos puede ser el responsable de la cinética de crecimiento del Cu_2O y CuO. Esta diferencia entre las zonas puede relacionarse, entre otras cosas, con el tamaño de grano que se observa en la capa de Cu_2O . A menor temperatura los granos de Cu_2O presentan menor tamaño que por encima de 500°C, por lo que el área de contacto aumenta y la influencia en la difusión es mayor.

Para determinar cuál es el fenómeno que influye en la cinética de oxidación durante la formación de los NW se ha estudiado el crecimiento de las distintas capas que conforman las muestras en función del tiempo de reacción. En la Figura 5 se ha representado la longitud de los nanohilos en función del tiempo, $x(t)$, donde se observa una disminución de la pendiente dx/dt en función de tiempo de oxidación. Se ha obtenido que el crecimiento en longitud de los nanohilos es proporcional a $t^{1/2}$, lo que corresponde a un proceso de difusión [15] que sigue la primera ley de Flick $x = (2kt)^{1/2}$ [8], donde x es la longitud de NW, k es una constante y t el tiempo de oxidación.

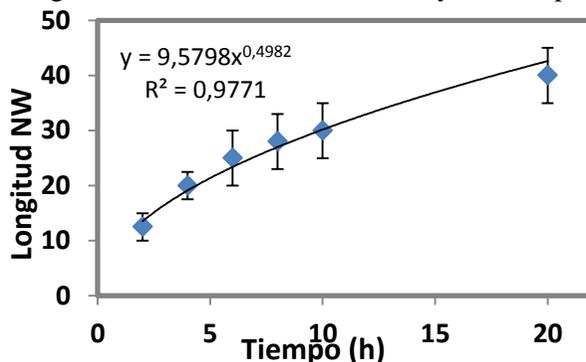


Figura 5. Curva de crecimiento de los nanohilos en función del tiempo a 500°C.

El crecimiento del óxido está relacionado con el coeficiente de difusión, según la primera ley de Flick se tiene [19]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I})$$

Donde J es el gradiente de concentración, c es la concentración de oxígeno, D es el coeficiente de difusión y x es el desplazamiento. Integrando la ecuación cuando J/D es constante y como condición de contorno que $c(x=0,t)=c_1; c(x=T,t)=c_2$. Entonces se obtiene:

$$-\frac{JT}{D} = (c_2 - c_1) \quad (\text{II})$$

Donde c_2 es la concentración en la interface de moléculas de óxido-oxígeno y c_1 es la concentración en la interface metal-oxido. Si despreciamos la concentración de oxígeno en el metal c_1 , ya que es muy pequeña, y aplicamos el principio de conservación de la masa que indica que $j = c * \frac{dT}{dt}$ la ecuación queda:

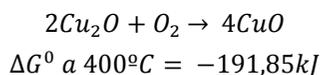
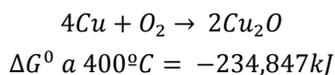
$$J = c * \frac{dT}{dt} = -\frac{c_2 D}{T} \quad (\text{III})$$

Al integrar la ecuación anterior se obtiene:

$$T^2 = \frac{2c_2 D t}{c} \quad (\text{IV})$$

Dónde: $\frac{2c_2D}{c} = k$ es una constante. Es decir, el espesor del óxido varía con la raíz cuadrada del tiempo [4], como se observa en el comportamiento de los datos experimentales, la longitud de nanohilos (en la Figura 5) Cu₂O se ajusta a la ecuación (IV) obteniéndose un exponente de $\sim 1/2$. A partir del ajuste de esta curva se obtiene $k = 4,79$. De estos resultados se desprende que el mecanismo de crecimiento de los nanohilos está controlado por la difusión de iones de Cu en el Cu₂O, rico en Cu, hasta el CuO en contacto con el oxígeno (interfaz oxido/gas) [14]. La difusión del oxígeno como mecanismo de control en la reacción es descartada por que la capa de CuO donde se debe difundir es bastante más delgada que la de Cu₂O por lo que no resultaría limitante en la reacción de formación del óxido. Por otra parte, el coeficiente de difusión (a 1000K) del Cu en el Cu₂O y en el CuO es mucho más alto que el de O₂, por lo que es más factible que el Cu se difunda hacia la superficie del óxido para reaccionar con el oxígeno.

La reacción puede resumirse en dos pasos siguientes:



Ambas reacciones se ven favorecidas por encima de 400°C ya que la energía libre de Gibbs es negativa, haciendo que el proceso sea espontáneo en estas condiciones.

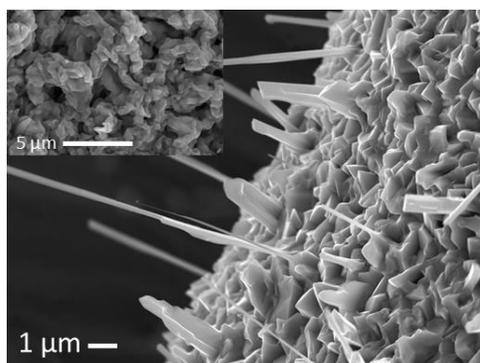


Figura 6. Película de CuO granular a partir de la cual crecen los nanohilos.

De las imágenes SEM (Figura 6) tomadas en los primeros estadios de formación de los nanohilos, se puede deducir que estos crecen sobre los granos o partículas de la capa intermedia de CuO. En esta imagen se aprecia claramente las facetas de las partículas que conforman la capa de CuO, y es sobre estos granos donde posteriormente crecen los nanohilos. El diámetro de

los nanohilos puede estar relacionado con el tamaño de grano a partir del cual crece, pero en algunos casos dos o más nanohilos se unen durante su crecimiento haciendo difícil correlacionar estas dos componentes. En base a todo lo comentado previamente, un resumen del proceso de formación de los nanohilos se muestra en el esquema de la Figura 7.

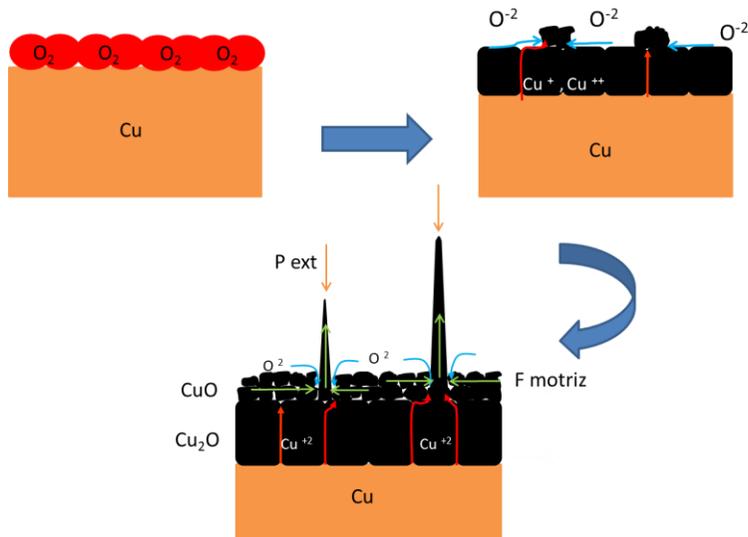


Figura 7. Esquema de la difusión de los iones de oxígeno y de cobre en la oxidación térmica que da origen a los nanohilos.

Al calentar el cobre se forman dos óxidos estables termodinámicamente el CuO y Cu_2O . El Cu_2O forma una estructura columnar más gruesa y el CuO forma una película más delgada particulada y porosa. La formación de estas capas es bastante rápida (unos pocos segundos) y posiblemente está controlada por la reacción en la frontera de fase, a medida que aumente el espesor de los óxidos la reacción estará controlada por los efectos de difusión.

El mecanismo propuesto por Supab Choopun [4] es más acorde con la evidencia experimental, y consta de 4 pasos: **1.- absorción del oxígeno en la superficie:** para incorporar el oxígeno en la red cristalina del óxido, este es quimisorbido en la capa de CuO (la más superficial) atrayendo un electrón del Cu formándose un hueco en la estructura. **2.- oxidación de la superficie para formar núcleos:** el oxígeno quimisorbido se ioniza formando otro defecto electrónico, y los iones Cu^{2+} reaccionan con el O^{2-} en la superficie, esto forma otro hueco (h^+) y una vacante (V^{2-}) en la subred de cationes. Ambos, migran a través de las capas CuO y Cu_2O hasta la interfaz Cu_2O/Cu donde es ocupado por un Cu que difunde para formar el óxido en la capa superior, según el modelo de Wagner en [17][20]. En este punto se produce la estructura granular del CuO . La porosidad que presenta esta capa está íntimamente ligada a las tensiones superficiales que sufre durante el proceso de crecimiento. **3.- Distribución de los puntos de nucleación:** después de que los puntos de nucleación se forman estos tratan de distribuirse con la

máxima probabilidad de nucleación o a la mínima energía superficial. Para un aumento de temperatura se han observado aumento en la probabilidad de nucleación con el aumento de la temperatura, aumentando la aparición de los nanohilos, como se observa en la figura 3. **4.- formación de los nanohilos:** finalmente los NW se forman por la fuerza motriz generada por las tensiones superficiales entre el metal y el óxido, esto empuja al óxido a crecer en vertical para disminuir las presiones emergentes entre las capas.

Es decir, primero se forma el Cu₂O ya que presenta menos energía libre de Gibbs que el CuO (se observa un cambio de color del cobre hacia tonalidades rojizas al inicio de la reacción). Por lo tanto, se considera el Cu₂O como el sustrato a partir del cual se forma la nucleación del CuO. Luego se forman los núcleos de CuO debido a la acumulación de los iones y se ordena para alcanzar la mínima energía superficial, de allí su forma granulada. Después, la fuerza motriz generada por las tensiones superficiales forma finalmente los nanohilos.

3.2. SEY de los nanohilos de CuO en función de los parámetros de oxidación.

3.2.1. SEY en función del tiempo de reacción.

Ya hemos visto que al oxidar una lámina de cobre con una temperatura constante de 500°C y variando el tiempo de oxidación se obtienen distintas longitudes en los nanohilos (tabla I). Se ha obtenido una fuerte disminución del SEY en función del tiempo de reacción, como se aprecia en la Figura 8. En esta gráfica se presentan las curvas SEY de los nanohilos de CuO en función de la energía primaria de electrones. En esta gráfica se observa que el SEY disminuye significativamente al aumentar el tiempo de oxidación y la longitud de los hilos. Los nanohilos de CuO obtenidos a 500°C durante 1 hora de oxidación presentan un $\sigma_{\max} = 1,8$; $E_{\max}=466\text{eV}$ y $E_1=63\text{eV}$. Cuando el tiempo de oxidación alcanza 2 horas, la longitud de los nanohilos aumenta de 4,2 a 12,5 μm , y se tiene $\text{SEY}_{\max} = \sigma_{\max} = 1,2$, a $E_{\max}=575\text{eV}$ y $E_1=161\text{eV}$. La disminución de SEY con el tiempo de oxidación sucede también en las demás muestras, consiguiéndose para 4 horas: $\sigma_{\max} = 1,1$; $E_{\max}=642\text{eV}$ y $E_1=278\text{eV}$. Cuando los nanohilos son mayores de 20,3 μm se obtiene un SEY alrededor de 1 en todo el rango de energías, para 4 horas se tiene: $\sigma_{\max} = 0,8$ y $E_{\max}=705\text{eV}$ y para 6 horas: $\sigma_{\max} = 0,9$ y $E_{\max}=707\text{eV}$, mientras que el mínimo SEY se obtiene para 8 y 10h de reacción que nos proporciona longitud de nanohilo de 28 y 33 μm y un $\sigma_{\max} = 0,6$ y 0,6 respectivamente.

Estos resultados indican que controlando el tiempo de formación de los nanohilos se pueden obtener superficies con distintos SEY, incluso por debajo de 1. Sin embargo, se observa un límite para este efecto ya que el coeficiente no varía para las muestras oxidadas durante 8 y 10 horas.

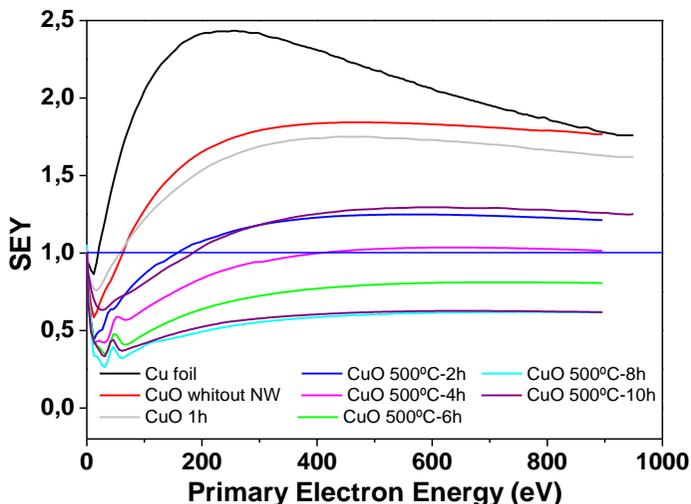


Figura 8. CuO obtenidos a 500°C durante diferentes tiempos de oxidación. CuO sin NW en los primeros estadios de oxidación.

Los parámetros SEY de los NW obtenidos a diferentes tiempos de oxidación, y a temperatura constante se resumen en la siguiente tabla III. Aquí podemos apreciar una relación inversa entre el coeficiente SEY y la relación de aspecto de las muestras. A mayor tiempo de reacción, mayor relación de aspecto y, por tanto, menor SEY.

Tabla III. Parámetros de emisión secundaria de electrones para las muestras obtenidas a 500°C en el horno.

Tiempo de reacción (h)	E1 (eV±1)	SEY (σ±0,1)	E _{max} (eV±1)	Relación de aspecto (H/W)
1	63	1,8	466	140
2	161	1,2	575	417
4	428	1,0	636	683
6	-	0,8	772	833
8	-	0,6	710	933
10	-	0,6	700	1000

Cuando la relación de aspecto es pequeña el SEY puede aumentar debido al aumento del área expuesta al haz que genera más electrones secundarios. Sin embargo, si la relación de aspecto aumenta significativamente, los electrones secundarios colisionan con los nanohilos del entorno perdiendo energía y causando su re-entrada en el material. Es decir, los agujeros actuaran como trampa y los electrones no escapan al ser reabsorbidos en el material, causando una importante disminución del SEY. En este caso, la drástica disminución del SEY en función del tiempo de oxidación es debida a la gran relación de aspecto que presentan las muestras (de hasta >1000). Así, los valores de SEY obtenidos en estas muestras dependen principalmente de la longitud de los nanohilos y su densidad superficial (número de nanohilo/cm²).

3.2.2. SEY en función de la temperatura de oxidación.

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la emisión secundaria electrones, se crecieron muestras durante 2 h a distintas temperaturas. Como ya se observó en la Figura 2, al incrementar la temperatura de reacción el diámetro de los nanohilos aumenta. En la Figura 9 se presenta las curvas SEY en función de la energía primaria de las muestras obtenidas a temperaturas de entre 300 y 700°C, a intervalos de 50°C, durante 2 h en el horno. En este grafico se observa que el SEY no varía significativamente para las muestras obtenidas entre 300 y 400°C manteniendo el $\sigma_{\max}=1,8$, sin embargo, cuando se crecen NW a temperatura entre 450 y 500 °C el SEY sufre una importante descenso hasta un $\sigma_{\max}=1,2$. Tras lo cual, el SEY incrementa con el aumento de la temperatura. La mayor densidad de NW se obtiene entre 450 y 500°C para 2 horas de reacción, también son las muestras que presentan menor SEY como se observa en la tabla IV.

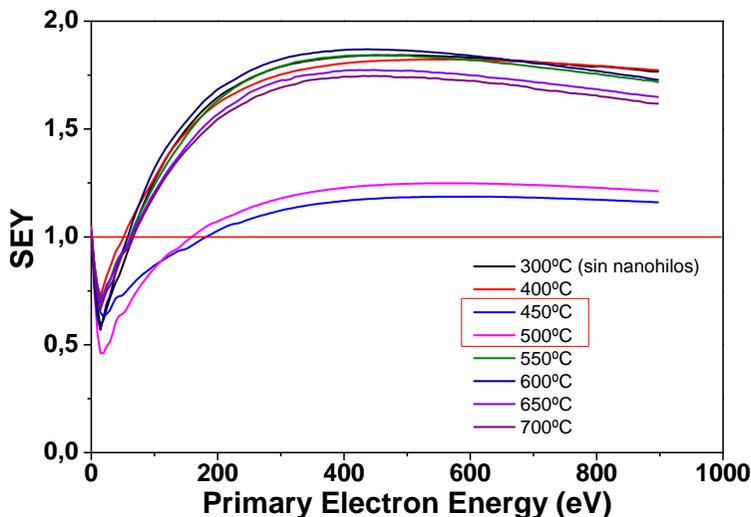


Figura 9. Curva de SEY para las muestras preparadas en el horno durante 2 horas a diferentes temperaturas de reacción.

Al igual que ocurre con la variación del tiempo de reacción, al aumentar la temperatura se observa una inversión de los valores del SEY. Cuando la oxidación se lleva a cabo a 450 y 500°C se consiguen valores mínimos del coeficiente de emisión, pero al seguir aumentándola el SEY se incrementa nuevamente alcanzando los valores obtenidos para temperaturas por debajo de 450°C. Lo que ocurre es que a partir de 550°C la longitud de los nanohilos es similar a la obtenida a más bajas temperaturas, sin embargo son más gruesos y su densidad superficial es inferior. Se ha observado que la densidad de los nanohilos decrece al aumentar la temperatura para $T > 500^\circ\text{C}$. Además, se sabe que en una estructura columnar la variación en el ancho de las columnas no afecta significativamente el SEY, por lo que la supresión de los electrones secundarios mediante el aumento del diámetro de los NW no es tan notable como el conseguido al incrementar la longitud de los nanohilos.

El crecimiento de los nanohilos ocurre en un rango muy bien definido de temperatura. A partir de 350°C los NW empiezan a aparecer aisladamente, dando como resultado una densidad por debajo de $1,5 \text{ NW}/\mu\text{m}^2$. Estos nanohilos inicialmente están dispersos por la superficie y van aumentando de tamaño y cantidad cuando subimos a 400°C. Entre 450 y 550°C la densidad de NW es máxima por encima de $10^2 \text{ NW}/\mu\text{m}^2$, esto genera una superficie homogéneamente recubierta con una relación de aspecto de alrededor de 1000 (H/W), siendo esta la superficie con menor coeficiente SEY. A partir de 600°C la densidad de los nanohilos vuelve a disminuir hasta $2 \text{ NW}/\mu\text{m}^2$ y al llegar a 700°C la presencia de los NW deja de ser homogénea, ya que crecen en algunas zonas dispersas en forma de islas. A 800°C la formación del óxido

es máxima y la estructura se llega a romper por las tensiones superficiales acumuladas y no se observaron la formación de nanohilos.

Tabla IV. Parámetros de emisión secundaria de electrones para las muestras obtenidas en el horno durante 2 h de reacción en función de la temperatura.

Temperatura de reacción (°C±1)	E1 (eV±1)	SEY ($\sigma\pm 0,1$)	E _{max} (eV±1)	Relación de aspecto
300	65	1,8	448	-
400	51	1,8	540	0,5
450	184	1,2	590	200,0
500	160	1,2	566	416,7
550	62	1,8	450	20,0
600	58	1,9	430	12,5
650	63	1,8	444	-
700	67	1,7	450	-

En la Figura 10 se resumen los resultados SEY obtenidos en función de las dimensiones de los nanohilos obtenidos bajo distintas condiciones de oxidación. En esta se aprecia con claridad que, a medida que los nanohilos tienen mayor longitud, el SEY puede disminuir por debajo de 1. La temperatura a la que se obtienen los mejores resultados es entre 700 y 750 K (450 y 500°C) ya que la densidad de formación de nanohilos es mucho mayor que en las temperaturas altas (>600°C) o bajas (<450°C). El SEY con el valor más bajo se obtiene para los nanohilos con longitudes por encima de los 30µm y un ancho promedio de 120nm. Los nanohilos más cortos, por debajo de 10µm, presentan el coeficiente más alto, como se observa por el cambio de color en la figura. La zona roja-amarilla representa SEY por debajo de 1, mientras que los colores azul y fucsia son los coeficientes >1,2. A medida que aumenta el ancho de los nanohilos, por encima de los 200nm, el SEY vuelve a aumentar. También se aprecia que para mayores tiempos de reacción el rango de temperaturas al que se obtienen SEY < 1 es más amplio. Tras 8 h de reacción se ha alcanzado un punto de inflexión donde el SEY no sigue disminuyendo e incluso puede llegar a aumentar. Este efecto puede deberse a que a medida que los NW crecen tienden a curvarse lo que afecta la relación de aspecto y por tanto el SEY. En el caso de la temperatura ocurre que la densidad de NW por unidad de área es máxima para temperaturas entre 450 y 500°C por lo que el SEY en este tramo es menor.

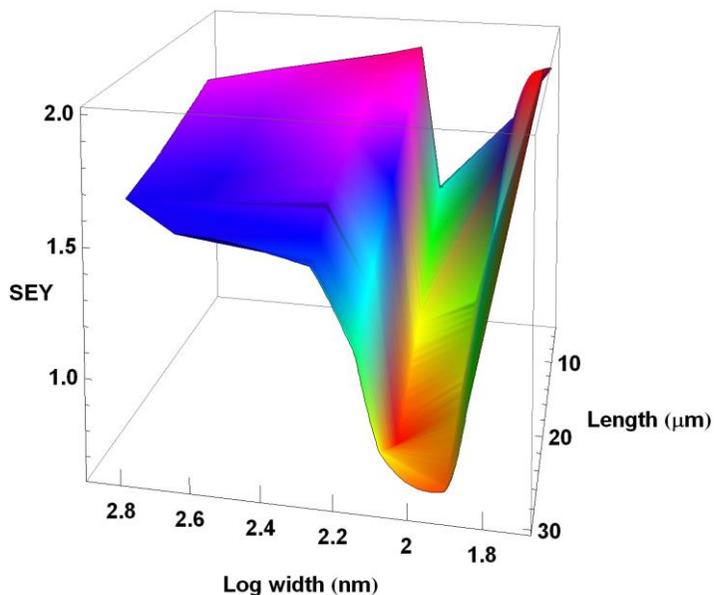


Figura 10. Resumen del SEY en función de la temperatura y tiempo de formación de los nanohilos en el horno.

El comportamiento de la emisión secundaria de electrones en estas muestras está íntimamente relacionada con su relación de aspecto. Cuando la superficie se oxida durante pocos minutos, y por tanto se recubre con nanohilos cortos ($< 10\mu\text{m}$), esta morfología no suponen un obstáculo para los electrones secundarios. Mientras que a mayor tiempo de reacción, mayor longitud de los nanohilos, se aumentan las posibilidades de colisiones de los electrones secundarios con los nanohilos esto generando pérdidas de energía y su consiguiente re-absorción en el material. Consiguiéndose así la disminución de los electrones que escapan de la superficie y por ende reduciendo el valor del coeficiente SEY, como se esquematiza en la Figura 11

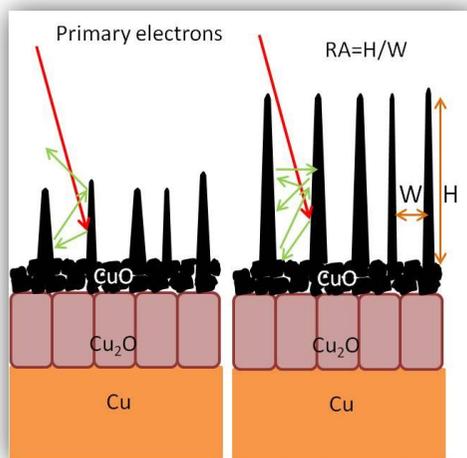


Figura 11. Esquema de la emisión secundaria de electrones para muestras con distinta relación de aspecto.

3.2.3. SEY de los nanohilos recubiertos con Au.

Con el fin de mejorar la conductividad eléctrica de las muestras y la estabilidad química de la superficie las muestras fueron recubiertas con 10nm de oro. Este metal presenta alta conductividad, relativamente baja emisión secundaria y una gran estabilidad tras su exposición al aire, lo que hace del oro uno de los metales más usados en contactos y dispositivos electrónicos en el espacio. Al medir el SEY de las muestras recubiertas con oro se observó una importante disminución del coeficiente. En la Figura 12 se puede apreciar las curvas SEY de los NW de CuO obtenidos a 500°C recubiertos con Au en función de la energía primaria de electrones. En esta gráfica se aprecia la disminución del σ_{\max} del cobre de 2,5 a 1,6 tras la deposición del Au, mientras que los NW obtenidos tras 2h de reacción tienen un $\sigma_{\max}=1,2$. A partir de 4h todas las curvas permanecen por debajo de 1 en todo el rango de energía, presentando el menor coeficiente los NW crecidos durante 10h.

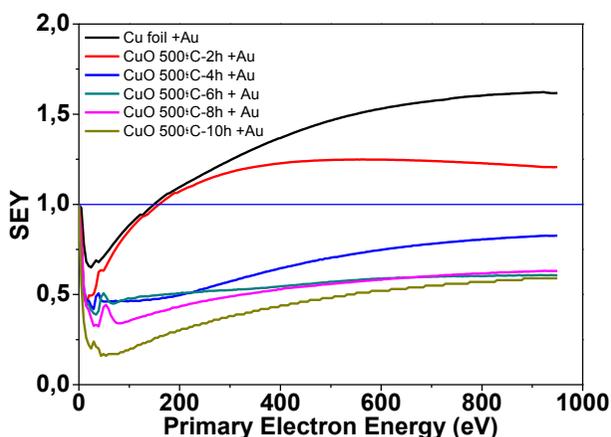


Figura 12. SEY para las muestras fabricadas en el horno a 500°C recubiertas con oro.

Se ha depositado Au sobre el Cu liso (lámina) y se ha comparado con el de una lámina de Au. La variación en la inclinación de la curva y el desplazamiento del E_1 indica que el oro depositado por *sputtering* presenta una rugosidad inherente al proceso de deposición mayor que la rugosidad inicial de la lámina de Cu. De igual forma, en las imágenes FE-SEM se aprecian las esferas del metal depositado sobre los NW lo que justifica este comportamiento en el SEY.

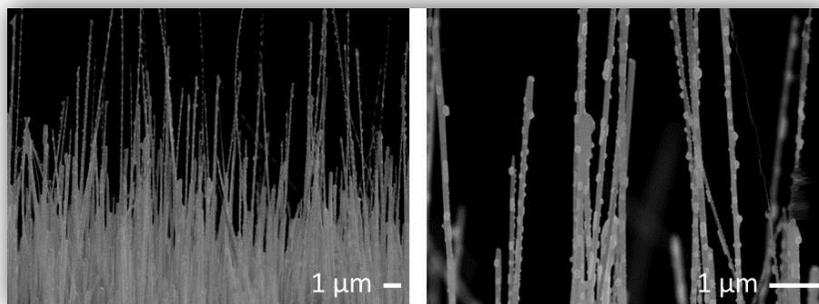


Figura 13. Imágenes SEM de las muestras de nanohilos de CuO recubiertas con 15nm de oro.

Al estudiar los resultados presentados es evidente que los valores de la emisión secundaria se ven afectados por la alta relación de aspecto que presentan las muestras y la rugosidad inducida por el recubrimiento de oro. A mayor tiempo de oxidación se obtienen nanohilos de mayor longitud y con un $\sigma_{\max} < 1$ con solo depositar 10 nm de oro. Lo que representa una disminución del SEY de un 20% para nanohilos crecidos hasta 6h. Por lo tanto, el coeficiente ostenta una tendencia a disminuir más marcada que en los nanohilos sin oro, a medida que aumenta la relación de aspecto de la superficie. Para ver como se relacionan estos dos factores se presenta la

Figura 14. Se aprecia que al aumentar el tiempo de reacción el SEY disminuye exponencialmente intuyéndose que puede alcanzar un mínimo a partir del cual la emisión secundaria empieza a aumentar nuevamente.

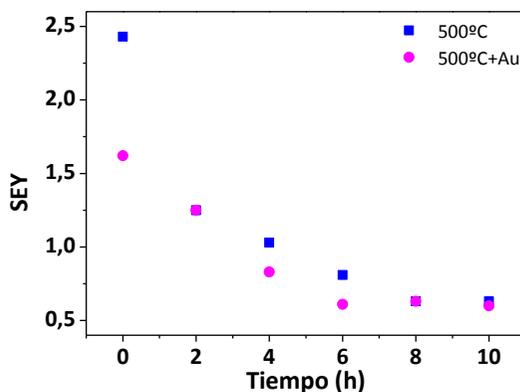


Figura 14. Relación entre el SEY y el tiempo de formación de los nanohilos.

Este comportamiento es similar al obtenido en algunos trabajos con superficies rugosas. El espacio entre los nanohilos actúa como una trampa para los electrones secundarios. Los espacios profundos y estrechos entre los NW aumentan las interacciones de los electrones secundarios con la muestra, lo que produce pérdida de energía y haciendo posible la reabsorción de los electrones en el material.

3.2.4. Comparación datos experimentales con las simulación para los NW de CuO.

El proceso de generación de electrones secundarios es un fenómeno físico complejo, y existen diferentes modelos teóricos [21]. Inicialmente este fenómeno se correlacionó con fórmulas teóricas del coeficiente en función de la energía primaria de electrones. Posteriormente investigadores como Vaughan desarrollaron formulas empíricas que proporcionan una completa descripción del coeficiente SEY en función del ángulo de incidencia y la energía primaria de los electrones [22]. Sin embargo, este método requiere conocer a priori los valores de $\sigma_{m\acute{a}x}$ y $E_{m\acute{a}x}$. Esta ecuación proporciona una fórmula simple para la determinación del SEY de un material partiendo de unos parámetros conocidos. La ecuación V muestra la variación de SEY en función de E_p y de $E_{m\acute{a}x}$.

$$\frac{\sigma(E)}{\sigma_{m\acute{a}x}} = (ve^{1-v})^k \quad (V)$$

Dónde:

$$v = \frac{E - E_0}{E_{m\acute{a}x} - E_0} \quad (VI)$$

Con $E_0 = 12,5\text{eV}$ y:

$$k = k_1 = 0,62; \quad \text{cuando } v < 1 \text{ (o } E < E_{m\acute{a}x})$$

$$k = k_2 = 0,25; \quad \text{cuando } v > 1 \text{ (o } E > E_{m\acute{a}x})$$

Esta fórmula puede aplicarse a todos los materiales para obtener el SEY en función de la energía primaria de los electrones incidentes. Si hacemos el ajuste con la ecuación de Vaughan para las curvas SEY medidas en las muestras de nanohilos de CuO se obtiene los resultados de la Figura 15. En esta gráfica se aprecia las curvas para nanohilos obtenidos a distintos tiempos de oxidación junto con el cobre liso y el CuO sin nanohilos marcados por puntos de formas diversas sin relleno, mientras que las curvas obtenidas por la ecuación de Vaughan se presentan en líneas continuas.

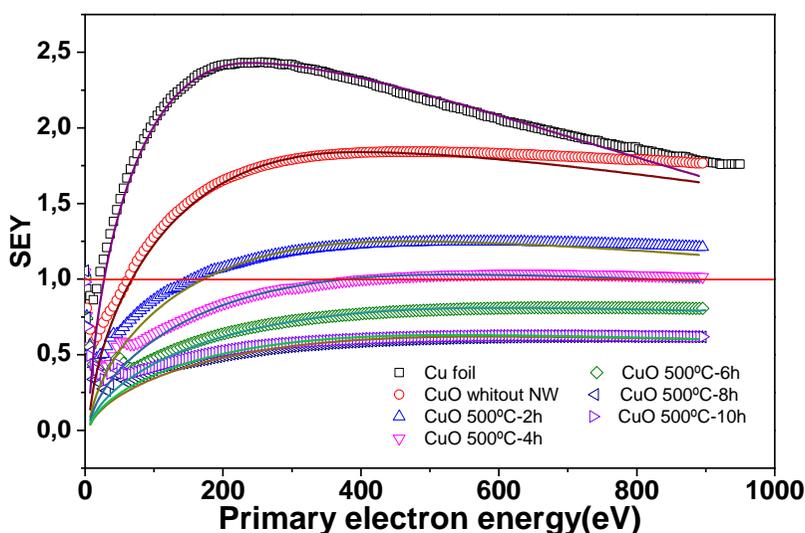


Figura 15. Comparación curvas SEY experimentales con las obtenidas mediante la ecuación de Vaughan. Datos experimentales puntos sin relleno, datos teóricos líneas continuas.

Se observa el buen acuerdo que hay entre las curvas experimentales y teóricas, exceptuando a altas energías para las superficie del cobre liso (Cu foil) y el CuO sin NW donde los datos teóricos son inferiores a los de la curva experimental, por ello los valores de las constante k_1 y k_2 dependen de la morfología de las superficies y varían con la energía primaria.

Si hacemos la simulación de la curva SEY utilizando la ecuación presentada en [23] se tiene que el coeficiente SEY es la suma de las aportaciones de los electrones secundarios verdaderos, electrones retrodispersados elásticos e inelásticos, que vienen determinados por las siguientes fórmulas:

Para los electrones inelásticos:

$$\aleph(E_p) = a \times (1 - b \times E_p) \times E_p^\gamma \times e^{\left(\frac{E_p}{E_b}\right)^\mu} \quad (\text{VII})$$

Donde E_p es la energía primaria, Z el número atómico del material en superficie, a es una propiedad del material, usualmente en el rango de $7-10 \times 10^{-3}$, $b=3 \times 10^{-5}$, $c=300$, $d=175$, $\gamma=0,56$ y $\mu=0,70$.

La contribución de los electrones retrodispersados elásticamente viene dado por:

$$\varepsilon(E_p) = \frac{\varepsilon_1}{1 + \frac{E_p}{E_{e1}}} + \frac{\varepsilon_2}{1 + \frac{E_p}{E_{e2}}} \quad (\text{VIII})$$

Donde $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \varepsilon_2$ y ε_0 es el valor de la contribución elástica a $E_p=0$, normalmente toma el valor de 1. $\varepsilon_2=0,07$, $E_{e1} = g/\sqrt{Z}$, $E_{e2} = h \times Z^2$, con $g=50$ y $h=0,25$.

Y finalmente la contribución debida a los verdaderos electrones secundarios viene definido como:

$$\delta(E_p) = \delta_m \times \frac{s \times \frac{E_p}{E_m}}{s-1 + \left(\frac{E_p}{E_m}\right)^s} \quad (\text{IX})$$

Donde δ_m , E_m y s son parámetros propios del material.

La curva SEY normalmente estudiada es la sumatoria de estos 3 factores:

$$\sigma(E_p) = \delta(E_p) + \aleph(E_p) + \varepsilon(E_p) \quad (\text{X})$$

La comparación de las curvas obtenidas en la simulación con las medidas experimentales se presenta en la Figura 16. En la gráfica se distinguen las contribuciones de los electrones retrodispersados, elásticos e inelásticos y secundarios a la curva. Las líneas continuas corresponden a las curvas calculadas a partir de las ecuaciones mencionadas.

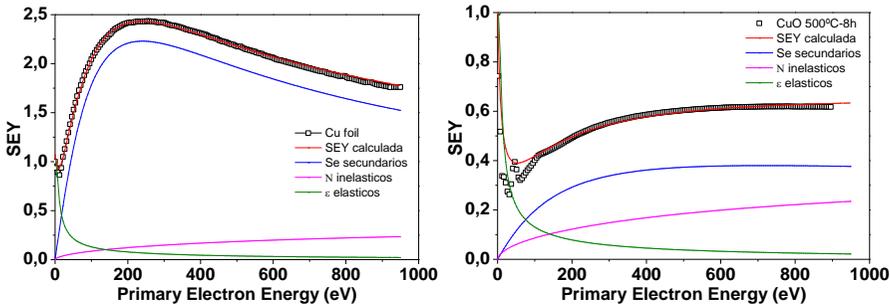


Figura 16. Comparación datos experimentales con simulación de las curvas SEY para las muestras de NW. Cuadrados huecos son las curvas experimentales para Cu foil y Cu 500°C 8h a izquierda y derecha respectivamente, líneas continuas curvas calculadas.

Esta simulación reproduce mucho mejor los resultados experimentales. El parámetro s de la ecuación permite lograr un mejor ajuste a la curva real. Se puede apreciar en el caso de la superficie lisa de cobre que los electrones secundarios tienen una alta contribución a la curva SEY siendo la principal aportación a la curva total. Mientras que en el caso de los NW sintetizados a 500°C durante 8 h la contribución de los secundarios es ligeramente mayor a la de los retrodispersados. Se obtiene una importante reducción de los electrones secundarios comparada con la obtenida en la muestra sin nanohilos.

Mediante la oxidación térmica de láminas de cobre se ha conseguido obtenido nanohilos con distinta relación de aspecto y se ha estudiado el coeficiente de emisión secundaria de electrones en función de este parámetro. De esta forma se ha determinado que el SEY disminuye drásticamente al aumentar la relación de aspecto, a medida que aumentaba la longitud de los NW hasta 33 μ m. El rango de temperatura donde se consigue un coeficiente SEY por debajo de 1 va es 400 - 500°C, en este rango se consigue un equilibrio entre la densidad de NWs que cubren la superficie y la longitud de los mismo que producen un mínimo SEY.

Los resultados experimentales se ajustan mejor con la ecuación de X que con la ecuación de Vaughan (V). Estos ajustes confirman que los nanohilos suprimen significativamente los electrones secundarios.

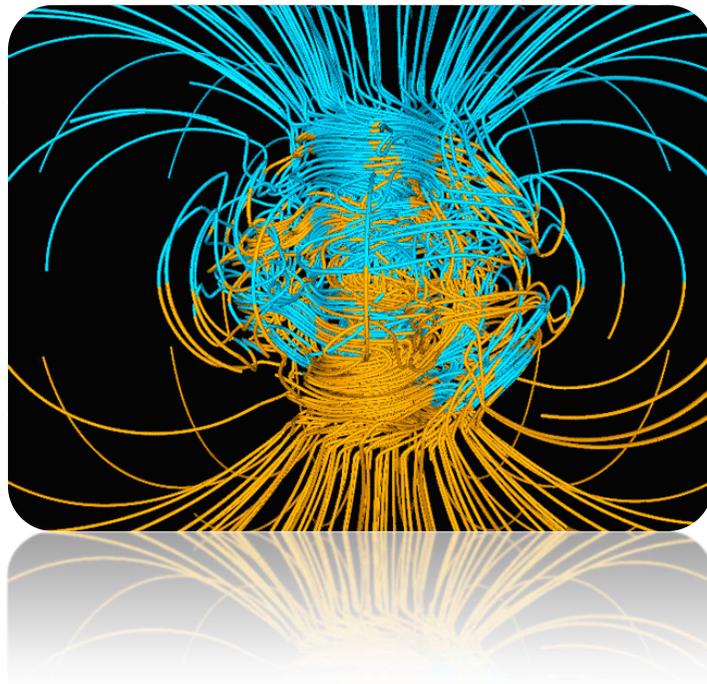
Bibliografía

- [1] P. Raksa, A. Gardchareon, T. Chairuangstri, P. Mangkornong, N. Mangkornong, and S. Choopun, "Ethanol sensing properties of CuO nanowires prepared by an oxidation reaction," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 2, pp. 649–652, Mar. 2009.
- [2] M. L. Zhong, D. C. Zeng, Z. W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, and W. Q. Qiu, "Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowires," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 18, pp. 5926–5932, Oct. 2010.
- [3] L. Yuan and G. Zhou, "Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, p. C205, 2012.
- [4] S. Choopun, N. Hongsith, and E. Wongrat, "Metal-oxide Nanowires by Thermal Oxidation Reaction Technique," in *Nanotechnology and Nanomaterials*, no. February, 2010.
- [5] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu, C. M. Li, Z. X. Shen, J. X. Zhang, H. Gong, J. C. Li, and T. Yu, "Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 8, p. 085203, Feb. 2009.
- [6] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The surface science of metal oxide*, Firts. Cambridge University Press, 1994.
- [7] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, and G. Zhou, "Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 6, pp. 2491–2500, Apr. 2011.
- [8] C. H. Xu, C. H. Woo, and S. Q. Shi, "Formation of CuO nanowires on Cu foil," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 399, no. 1–3, pp. 62–66, Nov. 2004.
- [9] M. Kaur, K. Muthe, S. Despande, S. Choudhury, J. Singh, N. Verma, S. Gupta, and J. Yakhmi, "Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper," *J. Cryst. Growth*, vol. 289, no. 2, pp. 670–675, Apr. 2006.
- [10] X. Jiang, T. Herricks, and Y. Xia, "CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 12, pp. 1333–1338, Dec. 2002.
- [11] L. Huang, "Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method," *J. Cryst. Growth*, vol. 260, no. 1–2, pp. 130–135, Jan. 2004.

- [12] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, a Vomiero, and G. Sberveglieri, “Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 1, pp. 1–67, Jan. 2009.
- [13] J. T. Chen, F. Zhang, J. Wang, G. a. Zhang, B. B. Miao, X. Y. Fan, D. Yan, and P. X. Yan, “CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 454, no. 1–2, pp. 268–273, Apr. 2008.
- [14] a. M. B. Gonçalves, L. C. Campos, a. S. Ferlauto, and R. G. Lacerda, “On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 3, p. 034303, 2009.
- [15] N. Chopra, B. Hu, and B. J. Hinds, “Selective growth and kinetic study of copper oxide nanowires from patterned thin-film multilayer structures,” *J. Mater. Res.*, vol. 22, no. 10, pp. 2691–2699, Jan. 2011.
- [16] B. J. Hansen, G. Lu, and J. Chen, “Direct Oxidation Growth of CuO Nanowires from Copper-Containing Substrates,” *J. Nanomater.*, vol. 2008, pp. 1–8, 2008.
- [17] D. John Young, “The Nature of High Temperature Oxidation,” *Reactions*, pp. 0–1, 2007.
- [18] Y. Zhu, K. Mimura, J. Lim, M. Isshiki, and Q. Jiang, “Brief Review of Oxidation Kinetics of Copper at 350 ° C to 1050 ° C,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, no. April, 2006.
- [19] Smithells, *Smithells Metals Reference Book*. Butterworth-Heinemann, 1999.
- [20] C. Wagner, “equations for transport in solid oxides and sulfides of transition,” *Transport*, vol. 10, pp. 3–16, 1975.
- [21] a. Shih and C. Hor, “Secondary emission properties as a function of the electron incidence angle,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 40, no. 4, pp. 824–829, Apr. 1993.
- [22] J. R. M. Vaughan, “A new formula for secondary emission yield,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 36, no. 9, pp. 1963–1967, 1989.
- [23] J. De Lara, F. Pérez, M. Alfonseca, L. Galán, I. Montero, E. Román, and D. R. Garcia-baquero, “Multipactor Prediction for On-Board Spacecraft RF Equipment With the MEST Software Tool,” *Simulation*, vol. 34, no. 2, pp. 476–484, 2006.

Capítulo 4: Superficies Particuladas

Superficies Particuladas.



Capítulo 4: Superficies Particuladas.

Contenido

Capítulo 4: Superficies Particuladas.	89
4.1. Partículas Metálicas.....	89
4.1.1. Morfología de las partículas metálicas.....	89
4.1.2. Emisión secundaria de los recubrimientos de partículas metálicas.....	90
4.2. Partículas magnéticas.....	92
4.2.1. Campo magnetico y composición química de las partículas magnéticas.....	92
4.2.2. SEY partículas magnéticas.....	94
4.2.3. SEY de superficies lisas con rugosidad magnética inducida..	98
4.3. Partículas aislantes.....	101
4.3.1. Morfología de las partículas aislantes.....	101
4.3.2. SEY partículas aislantes.....	101
4.3.3. SEY partículas aislantes-metálicas.....	104
4.3.4. SEY partículas aislantes y aislantes-metálicas recubiertas con Oro.....	105
Bibliografía.....	110

Capítulo 4: Superficies Particuladas.

Las superficies particuladas se han utilizado para crear una rugosidad superficial macroscópica que permita estudiar el efecto de esta en el SEY y conseguir superficies que puedan evitar el multipactor. Además de la rugosidad, las muestras particuladas presentan efectos adicionales como la carga de las partículas aislantes o el campo magnético en el caso de las partículas magnéticas.

En los dispositivos utilizados en aplicaciones espaciales y en los aceleradores de partículas se requieren no solo materiales conductores sino también materiales aislantes y magnéticos. A continuación se muestra el efecto de la mezcla de superficies metálicas, aislantes y magnéticas sobre el SEY.

4.1. Partículas Metálicas.

4.1.1. Morfología de las partículas metálicas.

Las partículas micrométricas de aluminio depositadas sobre una superficie conductora proporcionan una alta relación de aspecto que puede ser muy útil para la disminución de la emisión secundaria. Como se observa en las imágenes SEM esta superficie presenta grandes pozos entre las partículas.

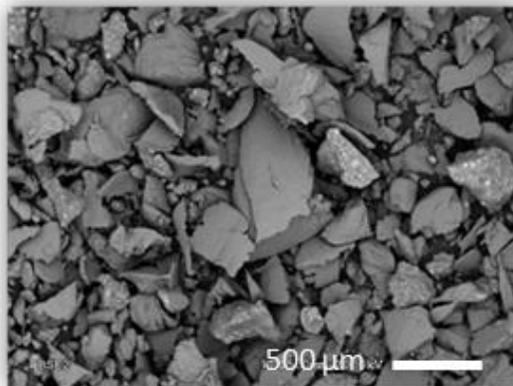


Figura 1. Imagen SEM de las partículas metálicas y aislantes.

Se depositaron partículas de aluminio de 200-300 μm en promedio sobre un sustrato liso de aluminio. Las partículas se adhirieron en una resina conductora de grafito. De esta forma las muestras particuladas de aluminio presentan una alta rugosidad, idónea para disminuir el coeficiente de emisión secundaria y para utilizarlas como plantilla para obtener materiales con bajo SEY como el oro y el carbono amorfo. Los recubrimientos de carbono se

utilizan normalmente para mejorar la conductividad eléctrica y disminuir la emisión de electrones secundarios en los aceleradores de partículas como el SPS, acelerador que alimenta el LHC, en el CERN [3]. El coeficiente de emisión secundaria se obtuvo antes y después de recubrir el sustrato rugoso.. Los resultados se presentan a continuación.

4.1.2. Emisión secundaria de los recubrimientos de partículas metálicas.

En la Figura 2 se presentan las curvas SEY de los recubrimientos de partículas de aluminio adheridas en un sustrato conductor, los parámetros más importantes de estas curvas se resumen en la tabla I. El aluminio liso presenta un $\sigma_{\max}=2,7$, mientras que el aluminio particulado tienen un coeficiente $\sigma_{\max}=2,5$. Al igual que se ha visto con los nanohilos de CuO, al ser recubiertas con oro la emisión secundaria se reduce significativamente: Para el aluminio liso recubierto con 10 nm de carbono se obtuvo $\sigma_{\max}=1,9$, mientras que en las de partículas se tiene $\sigma_{\max}=1,4$. Cuando se aplica un recubrimiento de carbono sobre las partículas de aluminio, el SEYmax alcanzó un valor de $\sigma_{\max}=1,2$ y $\sigma_{\max}=1,6$ para la superficie lisa. Además de la disminución del SEY, se aprecia un aumento en la energía primaria para la que SEY =1, E_1 (ver apartado...), de esta forma se obtiene $E_1 = 20\text{eV}$ para la muestra lisa, 50eV para los recubrimientos de partículas de aluminio, 106eV para las partículas recubiertas con carbono y finalmente 262 eV para las partículas de aluminio recubiertas con oro.

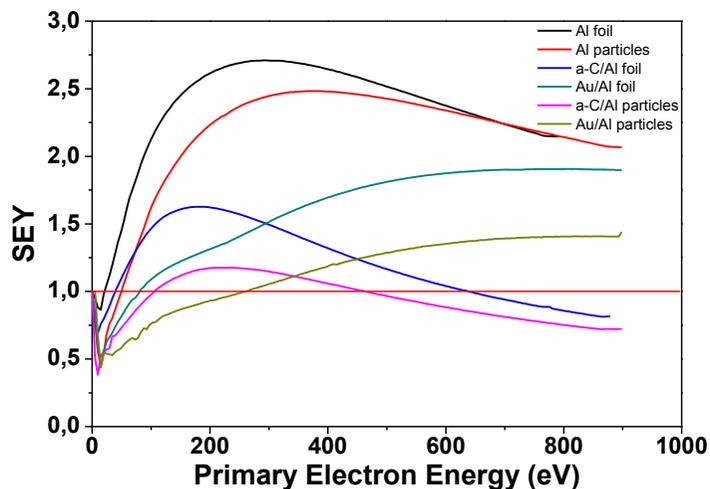


Figura 2. Comparación del coeficiente de emisión secundaria de los recubrimientos de partículas de aluminio antes y después de ser recubiertas con carbono amorfo (a-C/Al) amorfo y oro (Au/Al).

Tabla 4.1. Resumen de los parámetros de emisión secundaria de los recubrimientos de partículas de aluminio.

Muestra	$\sigma_{\max} \pm 0,1$	$E_1 \pm 2$ eV
Al liso (<i>foil</i>)	2,7	20
Al partícula	2,5	50
a-C/Al foil	1,6	36
Au/Al foil	1,9	784
a-C/Al partículas	1,2	106
Au/Al partículas	1,4	262

El valor del σ_{\max} para el aluminio se suele hallar entre 2,5 y 3,5 [1][2]. En particular el aluminio liso utilizado en estos experimentos, expuesto al aire y sin ningún tratamiento superficial, presenta un SEY de 2,7. El SEY del aluminio particulado sufre una ligera disminución hasta 2,5. Aunque no es una reducción del 7%, sin embargo, al recubrir estas partículas con 10nm de oro, el coeficiente de emisión secundaria de electrones decrece de forma significativa hasta 1.4, esto se deber los siguientes e factores:

1.- Como ya se ha mencionado en el capítulo 3, el SEY del oro es menor que el del aluminio: El SEY de una lámina lisa de oro es 1,8 tras la limpieza con iones y de 1,9 al estar expuesto al aire en conformidad con la literatura [1]. Al ser la emisión secundaria un fenómeno de superficie los 10nm de oro depositado en las muestras tiene un efecto importante en el resultado final del coeficiente.

2.- El oro depositado por *sputtering* aporta su propia rugosidad a las muestras ya que tiende a formar pequeñas esferas sobre la superficie. La influencia de la rugosidad del oro puede apreciarse al comparar el SEY del aluminio liso con el aluminio liso recubierto con el oro, y el de la lámina lisa de Au. En este caso, el SEY del Au depositado sobre el aluminio liso presenta un SEY de 1,9. Pequeñas esferas del metal se depositan por toda la superficie y a pesar de ser una capa de 10nm de espesor aporta una ligera rugosidad que se traduce en un aumento del E_1 , que pasa de 20eV para la lámina de aluminio a 82eV, y desplazamientos del σ_{\max} a mayores energías. Por tanto, las muestras de aluminio liso recubiertas con oro presentan una disminución de SEY del 30% en el coeficiente de emisión, sin embargo, las superficies particuladas debido a su rugosidad obteniéndose una supresión de la emisión de 44 % tras depositar el oro sobre las partículas de aluminio.

El coeficiente SEY más bajo es el correspondiente a las partículas recubiertas con carbono, Figura 2.. El SEY del carbono liso se sabe que se encuentra alrededor de 1, este valor hace disminuir el coeficiente de las partículas

recubiertas con a-C hasta 1,2 que vemos en la curva rosada de la figura 2. Aunque el carbono no presenta tanta rugosidad inherente al proceso de deposición su baja emisión secundaria de electrones influye positivamente en la reducción de los electrones secundarios en las muestras particuladas.

Los recubrimientos de partículas de aluminio sobre una superficie lisa genera una alta densidad de pozos o trampas donde los electrones pueden ser reabsorbidos en el material. Esto produce una disminución de los electrones emitidos por la superficie durante el bombardeo haciendo que el SEY disminuya y tanto el E_1 como el $E_{m\acute{a}x}$ se desplacen hacia mayores energías. Se ha visto, además, que utilizar partículas metálicas como plantilla aumenta el efecto de reducción del SEY para depósitos de oro y carbono amorfo. Al igual que en el caso de los nanohilos donde se obtuvo que conforme aumentaba la relación de aspecto decrecía el SEY (capítulo ---). Los recubrimientos seleccionadas de oro y carbono presentan bajos valores del coeficiente SEY, alta conductividad y gran estabilidad al envejecimiento de la superficie en el aire lo que les hace viables para aplicaciones tecnológicas tanto en equipos embarcados en satélites como en aceleradores de partículas.

4.2. Partículas magnéticas.

4.2.1. Campo magnetico y composición química de las partículas magnéticas.

A lo largo de este trabajo se ha estudiado el SEY de los distintos materiales comúnmente utilizados en la industria de comunicaciones para estudiar el efecto de la rugosidad sobre sus propiedades de emisión. En este apartado estudiaremos los materiales magnéticos. Se han seleccionado partículas de ferritas de estroncioutilizada en dispositivos de microondas, medios de grabación, ópticos y en general en la industria electrónica y de telecomunicaciones [6].

La ferrita, es una de las estructuras cristalinas del hierro que se clasifica como ferrimagnética. Presentan imantación espontánea y es capaz de alinear el momento magnético si se aplica un campo externo hasta la saturación de la imantación. El campo B de inducción magnética viene dado por la ecuación $B = \mu_0(H + M)$. Donde H es el campo magnético y M la magnetización, mientras que μ_0 es la permeabilidad del vacío (Y LIU handbook magnetic materials).

Para realizar este estudio se utilizó un molino de bolas para fragmentar las ferritas y obtener partículas con un diámetro < 500 μm . La caracterización de las ferritas se llevó a cabo obteniendo su curva de imantación o ciclo de histéresis, imágenes SEM y espectros EDX. El ciclo de histéresis de la muestra particulada se muestra en la Figura 3. De la gráfica podemos extraer

el campo remanente de imantación espontánea (B_r), en este caso un casi 60emu/g, en ausencia de un campo externo y el campo coercitivo (H_c) alto 2,87 kOe característico de un ferrita hexagonal de estroncio con magnetización “dura” permanente. Su magnetización de saturación llega a 70,63 emu/g [5].

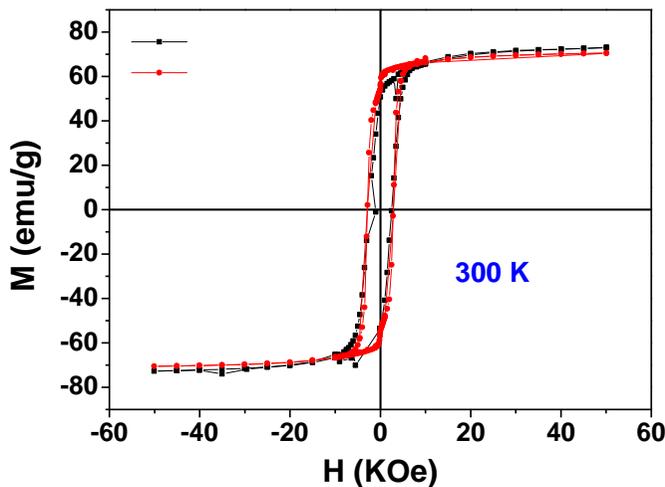
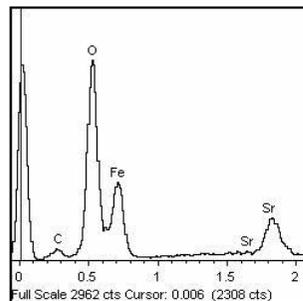


Figura 3. Ciclo de histéresis de la ferrita hexagonal de estroncio.

En la Figura 4 se observa la imagen SEM de las partículas magnéticas así como los elementos químicos que componen las mismas. Las partículas obtenidas poseen distintos tamaños que al aglomerarse formando cúmulos se logran huecos de gran profundidad. Las partículas se depositaron sobre una resina conductora de forma homogénea por toda la superficie y con un espesor de ~1mm. El elemento mayoritario de la ferrita es el estroncio, ($SrFe_{12}O_{19}$)

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.63	8.90
O K	31.73	58.49
Fe K	56.71	29.95
Sr L	7.93	2.67
Totals	100.00	



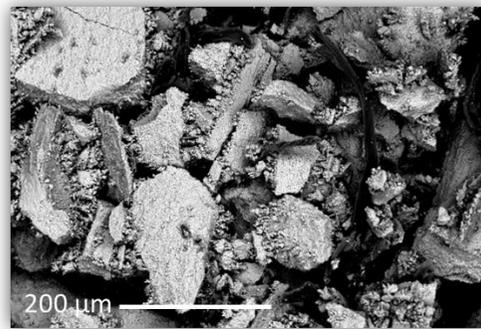


Figura 4. Imagen SEM, espectro de EDX y composición química de las partículas magnéticas.

El difractograma de r-x de la ferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) se muestra en la Figura 5. En los ángulos 2θ : 30, 32,5, 34,5 se observan los picos de difracción característicos de este material, típico de la estructura M de las ferritas, cuyos parámetros reticular son $a=5,88 \text{ \AA}$, y $c=23,05 \text{ \AA}$.

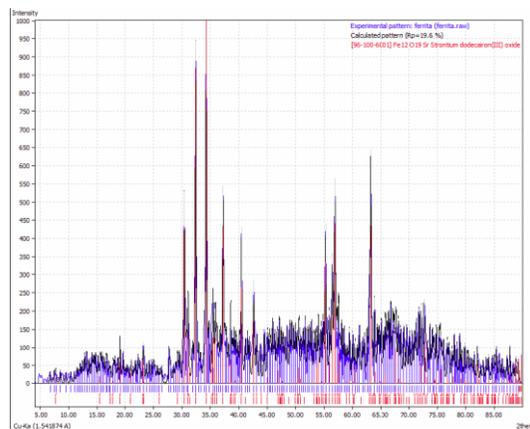


Figura 5. Difractograma de XRD de las partículas de la ferrita de estroncio.

4.2.2. SEY partículas magnéticas.

Las curvas SEY de las muestras magnéticas pueden observarse en Figura 6. En el recuadro interior se presenta la medida de la muestra de ferrita lisa, esta tiene un $\sigma_{\text{max}}=3,1$ a 264 eV y un $E_1=23$ eV, esta medida se realizó en modo pulsado para evitar efectos de carga debido a que es un material cerámico y presenta propiedades aislantes. En la gráfica principal se observa el SEY en función de la energía primaria de la ferrita particulada (línea roja). Según se observa, esta permanece por debajo de 1 en todo el rango de medida valor con un valor máximo de 0,9 y con una clara tendencia a disminuir a energías

mayores a 1000eV. La línea negra muestra el comportamiento de la emisión secundaria de electrones cuando la ferrita particulada se recubre con 10nm de oro. Esta curva también permanece por debajo de 1 pero con una forma distinta y tiene un valor mínimo de 0,4 a 145eV que se va incrementando hacia los últimos valores de energía. En este caso la medida pudo realizarse en el modo continuo debido al recubrimiento de oro.

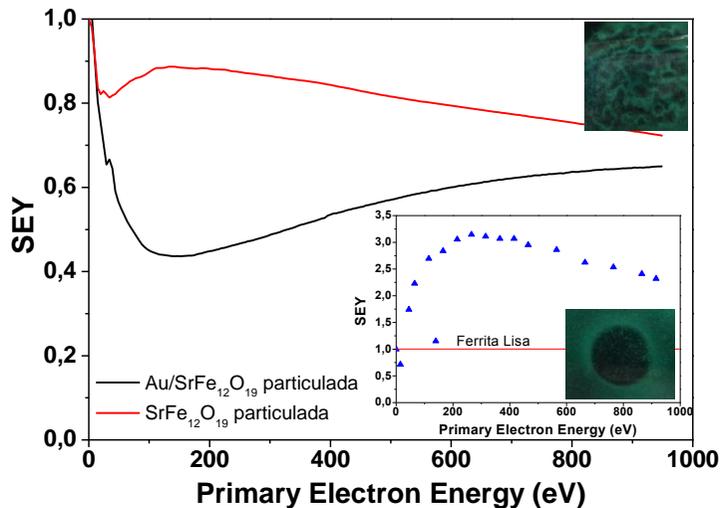


Figura 6. Curva SEY para las muestras magnéticas: partículas sobre un sustrato metálico, partículas recubiertas con oro y ferrita lisa.

La diferencia observada entre la curva de la ferrita lisa y la particulada con un acusado descenso del coeficiente de emisión puede deberse al efecto de la rugosidad superficial, la conductividad del oro, y la magnetización de la superficie. El campo magnético modifica la trayectoria de los electrones emitidos [7] pudiendo retornar a la superficie. Que junto con el efecto de la rugosidad superficial la emisión secundaria de electrones se reduce de forma muy significativa.

En la superficie de estas superficies magnéticas particuladas no existe un campo magnético homogéneo debido a su distribución aleatoria sino de multitud de pequeños imanes cada uno con su campo que al ser de distintos tamaños presentan distintas intensidades a lo largo de la superficie. La intensidad del campo magnético de las partículas es distinta en función del tamaño y distancia entre ellas. Con lo cual, las líneas de campo se solapan o son más débiles en algunas zonas (más despobladas de partículas) creando un entramado de líneas de atracción o repulsión que afecta la trayectoria de los electrones. Debido a la baja energía de salida de los electrones secundarios se ven fácilmente afectados por los dominios magnéticos de las partículas que conforman la superficie [8] [9]. Un esquema de lo que ocurre se presenta en la Figura 7.

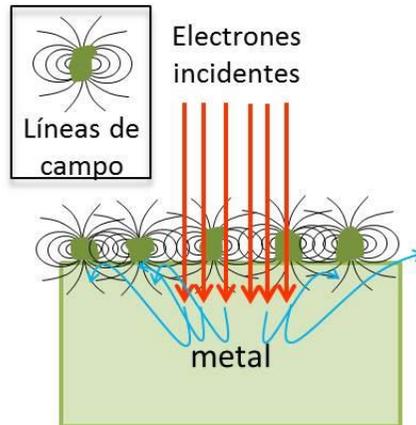


Figura 7. Esquema de la interacción de los electrones con las partículas magnéticas.

Por otra parte, existen agujeros entre partículas que permiten el paso de los electrones en las cavidades de la superficie. Estas cavidades actúan como trampa de electrones ayudadas por el campo magnético de forma que solo unos pocos electrones pueden escapar. Durante la medida la muestra polarizada a $-27V$, se tiene una corriente negativa, lo que indica que se absorben más electrones que los que se emiten. Como ya se ha visto la superficie lisa de este mismo imán presenta un SEY mucho mayor (hasta 3). En caso de imanes lisos de neodimio (no particulados) con campos magnéticos muy potentes los electrones son repelidos, esto se debe a que el campo magnético es muy fuerte y homogéneo y desvía el haz de electrones incidentes. Los materiales magnéticos de neodimio presentan una corriente en la muestra nula o que puede llegar a estar al nivel del ruido eléctrico del sistema. Esto indica que los electrones primarios (los emitidos por el cañón de electrones) no llegan a la superficie y por tanto no generan corriente en la muestra.

Cuando las partículas magnéticas se utilizan como plantilla para los recubrimientos de oro el SEY disminuye un 70% del valor original para la muestra lisa (de 3 a 0,9 de σ_{max}), pudiendo atribuirse la forma de la curva a la fuerte supresión de los electrones secundarios debido a la combinación entre el campo magnético aportado por cada partícula y la forma rugosa de la muestra. Para observar la aportación de los electrones secundarios se hizo la simulación teórica de la curva SEY utilizando las ecuaciones descrita en [8] y en [10].

Para los electrones inelásticos:

$$\aleph(E_p) = a \times (1 - b \times E_p) \times E_p^y \times e^{\left(\frac{E_p}{E_b}\right)^\mu} \quad (I)$$

Donde E_p es la energía primaria, Z el número atómico del material en superficie, a es una propiedad del material, usualmente en el rango de $7-10 \times 10^{-3}$, $b=3 \times 10^{-5}$, $c=300$, $d=175$, $\gamma=0,56$ y $\mu=0,70$.

La contribución de los electrones retrodispersados elásticamente viene dado por:

$$\varepsilon(E_p) = \frac{\varepsilon_1}{1 + \frac{E_p}{E_{e1}}} + \frac{\varepsilon_2}{1 + \frac{E_p}{E_{e2}}} \quad (\text{II})$$

Donde $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \varepsilon_2$ y ε_0 es el valor de la contribución elástica a $E_p=0$, normalmente toma el valor de 1. $\varepsilon_2=0,07$, $E_{e1} = g/\sqrt{Z}$, $E_{e2} = h \times Z^2$, con $g=50$ y $h=0,25$.

Y finalmente la contribución debida a los electrones secundarios verdaderos viene dada como:

$$\delta(E_p) = \delta_m \times \frac{s \times \frac{E_p}{E_m}}{s - 1 + \left(\frac{E_p}{E_m}\right)^s} \quad (\text{III})$$

Donde δ_m , E_m y s son parámetros propios del material.

La curva SEY normalmente estudiada es la suma de estos 3 términos:

$$\sigma(E_p) = \delta(E_p) + \varkappa(E_p) + \varepsilon(E_p) \quad (\text{IV})$$

Si graficamos las aportaciones que hacen los electrones retrodispersados y los secundarios verdaderos al SEY utilizando las ecuaciones dadas se obtienen los siguientes resultados.

La comparación de las curvas obtenidas en la simulación con las medidas experimentales se presenta en la Figura 8. En la gráfica se distinguen las aportaciones de los electrones retrodispersados, elásticos e inelásticos y secundarios a la curva. En la figura de la derecha tenemos los resultados para una muestra lisa donde la aportación de los electrones secundarios se representa con la línea verde. Mientras que la curva resultante corresponde a la línea en azul. Las curvas SEY teóricas parecen ajustarse bastante bien a los resultados experimentales.

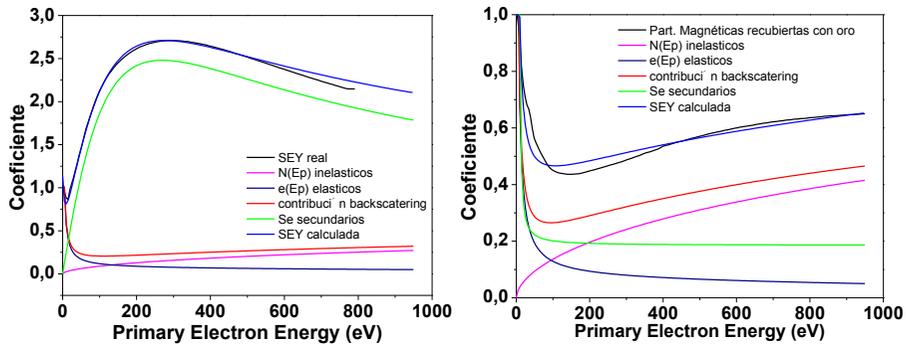


Figura 8. Contribución de los electrones retrodispersados y secundarios en la curva de emisión secundaria para el sustrato de aluminio liso y para el oro depositado sobre las partículas magnética.

En el panel de la izquierda vemos la simulación para las partículas magnéticas recubiertas con oro donde la línea verde es la aportación de los electrones secundarios verdaderos. En las partículas magnéticas se aprecia que los electrones secundarios representan solo un 33% de las aportaciones totales al SEY, siendo muy por debajo del 92,6% que aportan los secundarios verdaderos a la muestra de aluminio liso. Esto nos confirma la supresión de gran parte de los electrones secundarios generados por la muestra tras el bombardeo en el rango de 0-1000eV de energía debido a la combinación entre el campo magnético y la rugosidad de las partículas. Este comportamiento se ha observado también en las partículas aislantes por lo que se explicará extensamente más adelante.

4.2.3. SEY de superficies lisas con rugosidad magnética inducida.

Las partículas magnéticas generan un efecto mixto de rugosidad morfológica y rugosidad magnética conjugada, en este trabajo además, se ha estudiado la emisión secundaria de una superficie lisa pero induciéndole una rugosidad magnética para diferenciarla del efecto morfológico. La rugosidad magnética puede ser muy interesante para su aplicación en dispositivos donde la rugosidad morfológica puede incrementar las pérdidas de RF y con la ventaja de ser indiferente a la exposición al aire. Estos materiales podrían ser aplicables en algunas piezas donde sea posible implantar pequeños imanes permanentes, por ejemplo, en la tecnología de aceleradores en los acopladores de RF que es un sitio del sistema susceptible de sufrir la nube de electrones [7][11] [12].

Para realizar este experimento se utilizó un soporte de 50x50mm para imanes permanentes que consta de múltiples agujeros ordenados en forma de cuadrícula y donde se insertan los imanes con en la orientación N/S seleccionada. Sobre estos se coloca una tapa de aluminio lisa de 3 mm de espesor, Figura 9. Los imanes cilíndricos permanentes de 2 mm de diámetro

por 5 mm de largo son de NbFeB, estos se colocaron en el soporte en distintas configuraciones de orientación de los polos magnéticos N/S. El soporte contine 9x9 huecos para insertar los imanes (81). Se han realizado medias SEY en distintas zonas de la muestra.

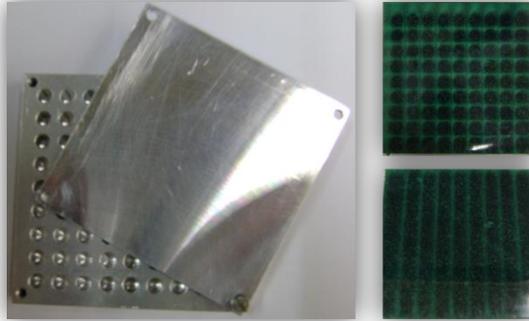


Figura 9. Soporte para los imanes hecho en aluminio con 81 huecos para colocar los imanes. y la tapa lisa encima (izquierda) e imágenes del campo magnético de 2 de las configuraciones de los polos magnéticos estudiadas arriba polaridad antiparalelas intercalada y abajo polaridad líneas antiparalelas (derecha).

Los imanes se posicionaron en distintas configuraciones: 1.- polaridad antiparalela intercalada, cada imán en posición antiparalela con todos los de su alrededor y ubicados perpendicularmente a la superficie. 2.- polaridad en línea antiparalela con la línea vecina, también en perpendicular a la superficie, y 3.- línea de imanes paralelos a la superficie orientados horizontalmente bajo el sustrato en plano paralelo unos con otros en línea pero teniendo la línea vecina en la dirección opuesta. Una vez colocado en una configuración dada el sustrato se ubica sobre los imanes y se hacen las medidas SEY, los resultados obtenidos se muestran en la

Figura 10. En esta figura, se presenta el SEY del aluminio usado como sustrato liso sin imanes en su inferior el $\sigma_{\max}=2,6$ y $E_1=16\text{eV}$. Mientras que el coeficiente para el sustrato con los imanes tumbados debajo se obtuvo un $\sigma_{\max}=2$ y presenta una zona plana alrededor de 1 hasta 115eV de energía primaria, la curva no presenta la típica forma del SEY. Cuando los polos magnéticos se ubicaban en forma de líneas antiparalelas, es decir, cada línea con una orientación opuesta a la siguiente, el σ_{\max} disminuía a 1,5. La curva presenta una forma fuera de lo común siendo casi plana al principio, sin valores por debajo de 1, para posteriormente aumentar hasta alcanzar el máximo a 395eV y, a partir de entonces, disminuir paulatinamente hasta alcanzar el E_2 a 668eV . Finalmente, cuando los polos magnéticos se ubican en antiparalelo intercalado, es decir, antiparalelo con todos sus vecinos, el SEY alcanza un valor de 1,2, la curva parecida a la anterior tiene un máximo más bajo pero en esta ocasión si se aprecia un E_1 que se alcanza a 49eV . Tras el coeficiente máximo la curva decae rápidamente obteniéndose un $E_2=590\text{eV}$.

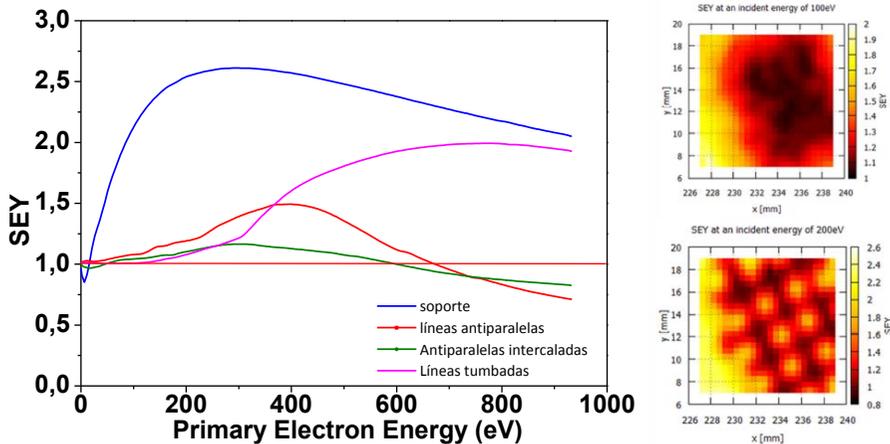


Figura 10. Coeficiente SEY de la muestra con distintas orientaciones de los imanes bajo la tapa de aluminio. Y a la derecha distribución del SEY de la muestra desplazando el haz (pasos de 0,5mm) (2mm de diámetro) en las direcciones X e Y para $E_p = 100\text{eV}$ arriba y 200eV abajo [12].

Las curvas SEY muestran una notable disminución del coeficiente SEY del aluminio cuando se usa la configuración de los imanes en líneas antiparalelas hasta de un 40% en comparación con el sustrato sin imanes. Mientras que, con la polarización antiparalelo intercalado se observa una reducción de más del doble en el valor del $\sigma_{\text{máx}}$ del sustrato. Esta última configuración es la que arroja mejores resultados por lo que se ha hecho un mapa de SEY en $20 \times 20 \text{mm}$ a 100 y 200 eV (

Figura 10, lado derecho). Desplazando el haz de electrones por la superficie cada 0,5mm se observa una variación periódica del SEY manteniendo la energía primaria fija. En este caso se observa un SEY mayor en el extremo de los imanes mientras que el SEY más bajo se aprecia en la zona entre los imanes. Esta variación del coeficiente sobre la superficie revela que la desviación del haz es despreciable y que el efecto de la reducción del SEY se debe a la deflexión de la trayectoria de los electrones secundarios, que son mucho menos energéticos. Este resultado prueba la presencia de una rugosidad magnética que puede provocar la disminución del SEY en una superficie lisa, por tanto, no es necesario inducir una rugosidad morfológica a un material para reducir su emisión. La configuración de imanes antiparalelos intercalados puede ser usada para evitar el efecto multipactor o la nube de electrones en los aceleradores ya que en muchos casos un SEY de 1,1 es suficiente para suprimir este efecto que va en detrimento de la señal del haz y los equipos.

4.3. Partículas aislantes.

4.3.1. Morfología de las partículas aislantes.

Los materiales aislantes son ampliamente utilizados en la industria espacial, por esto es importante conocer su comportamiento bajo las condiciones de trabajo y, en cuanto concierne a esta tesis, su capacidad de emitir electrones al ser bombardeado. Para estudiar el efecto de la rugosidad sobre las superficies aislantes se utilizaron partículas de entre 1 y 50 μm de diámetro de alúmina (Al_2O_3) embebidas en un sustrato de aluminio.

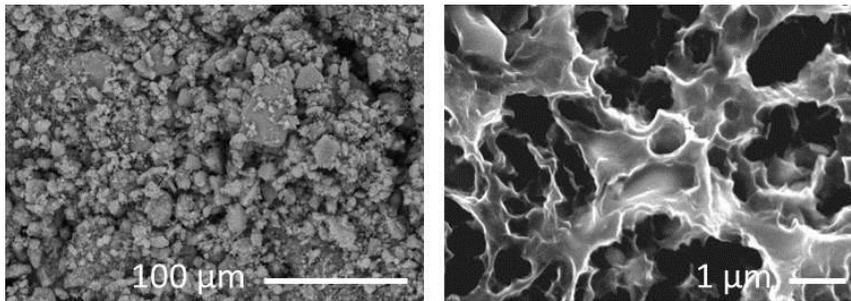


Figura 11. Imágenes SEM de las partículas aislante, a la derecha las partículas sobre la resina mientras que a la izquierda se observa una ampliación de la estructura observada sobre una partícula de alúmina utilizada en los experimentos.

En este trabajo se eligieron partículas de alúmina por ser uno de los aislantes más utilizados y mejor caracterizados que existen. Las partículas se pulverizaron y prensaron sobre un sustrato de aluminio. La diferencia en la concentración de las partículas aislantes frente al sustrato de aluminio generó diferentes resultados que se presentan y analizan a continuación.

4.3.2. SEY partículas aislantes.

Las partículas aislantes al igual que las partículas metálicas presentan una alta relación de aspecto, en este caso, dada la naturaleza de las muestras se midieron utilizando el sistema pulsado. Las muestras fueron bombardeadas durante 200 ns con una dosis alrededor de 1×10^6 electrones por pulso. Lo que permite reducir el efecto de carga superficial.

Las curvas SEY obtenidas en función de la energía incidente se muestran en la Figura 12. Las muestras de partículas dieléctricas dispersas en una matriz metálica tienen un σ_{max} de 2,2; 2,3 y 1,3 para las muestras con distintas densidad de partículas de mayor a menor concentración. Las curvas además presentan un elevado E_1 de 220, 322 y 594 eV respectivamente, donde el

efecto de la micro rugosidad debida a las partículas aislantes produce una disminución del SEY con un E_1 y E_{\max} a energías mayores que en las superficies lisas. Sin embargo, solo la muestra con las partículas más dispersas tiene un coeficiente menor al de la muestra lisa (1,3 para la muestra más dispersa) las demás tienen un σ_{\max} mayor (2,2 y 2,3).

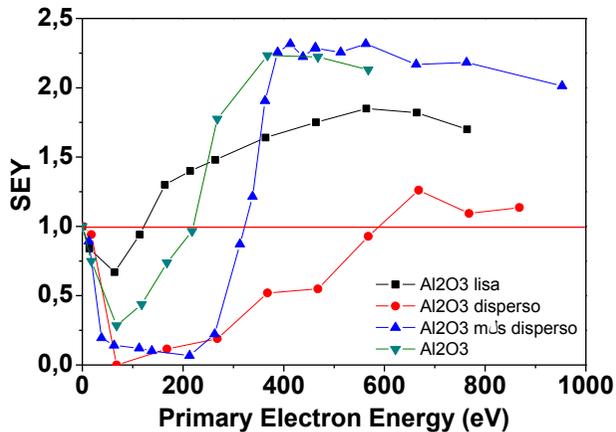


Figura 12. SEY de las partículas aislantes embebidas en un sustrato conductor.

A la vista de estos resultados destaca Por el valor de E_1 tan alto y el aumento abrupto del SEY tras cruzar el 1. Además, la superficie con menos partículas presenta un coeficiente mucho más bajo que las muestras más concentradas y también las muestras con más concentración de partículas aislantes presentan un SEY mayor a la muestra lisa. La interpretación de estos resultados se presenta a continuación.

Hay que tener en cuenta el concepto elemental de del SEY. A energías por debajo del E_1 los electrones que llegan a la superficie son más de los que consiguen escapar como secundarios o retrodispersados, $SEY < 1$. Al aumentar el coeficiente por encima de 1 los electrones que la muestra emite son más que los que impactan en la superficie [13]. Cuando los primeros electrones llegan a la superficie, $\sigma < 1$, estos no tienen suficiente energía para dejar el material y quedan atrapados en la superficie, por la baja capacidad de los aislantes para drenar la carga. En el caso de los materiales aislantes esta carga negativa se va acumulando hasta que a partir de E_1 los electrones tienen suficiente energía para escapar al vacío. Entonces, a partir de E_1 la tendencia se invierte y la muestra empieza a emitir más electrones de los que recibe por lo que la muestra queda con una ligera carga positiva. La trayectoria de los electrones secundarios verdaderos, debido a su baja energía, son fuertemente influenciados por los campos electrostáticos interno de la muestra [14]. La carga superficial acumulada interactúa alterando la energía de incidencia de los electrones o afectando la energía de escape de los electrones secundarios [15]. Por tanto, el SEY de un aislante está condicionado por la distribución de la carga atrapada.

El E_1 se presenta a mayores energías en muestras rugosas. En estas superficies particuladas, a energías menores de E_1 se tiene una carga negativa en la superficie aislante que no es capaz de drenar, mientras que los electrones del sustrato metálico que rodea a una partícula son repelidos por esta carga produciendo una carga positiva en las inmediaciones de las partículas, con lo cual los electrones próximos a esta zona no pueden escapar del campo eléctrico generado, causando un bajo SEY [16]. En algunas muestras este fenómeno no dura demasiado ya que la alta concentración de partículas no deja mucho sustrato metálico sin recubrir alrededor de las partículas, sin embargo, si se observa para la muestra con menor concentración de partículas aislante. Posteriormente cuando la energía aumenta por encima del E_1 al emitirse más electrones de los que impactan, los electrones atrapados en la superficie son emitidos y causan el aumento del SEY para las partículas compactadas en comparación con la muestra lisa. En ese punto empieza a cambiar la polarización de la superficie de las partículas aislante quedando ligeramente positiva (debido a los electrones que dejan la muestra y que no pueden remplazarse).

La disminución progresiva del SEY a medida que se disminuye la concentración de partículas nos indica que el efecto que más influye es el debido al campo eléctrico generado por la interacción entre las partículas cargadas negativamente y la carga positiva del sustrato en los contornos de las partículas. Se debe resaltar que si la muestra aislante estuviera cargada no sería posible drenar la carga y el SEY permanecería en 1 ($I_s=0$). El proceso se puede esquematizar como indica la Figura 13.

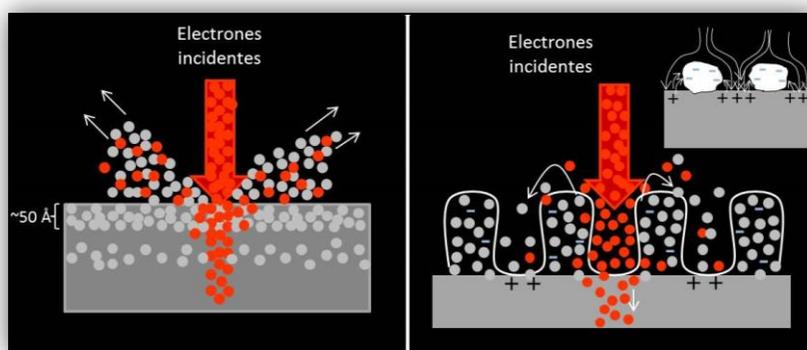


Figura 13. Esquema del bombardeo con electrones y el proceso de descarga de las partículas aislantes. La carga positiva acumulada en el aislante actúa como trampa para los electrones disminuyendo su emisión secundaria.

En un aislante los mecanismos de carga son complejos y resultan del proceso competitivo entre la carga negativa dada por la corriente de electrones irradiados a la muestra y la carga positiva dejada por los secundarios emitidos al vacío. La carga total resultante induce un potencial superficial (V_s) que

influye en el SEY [17]. Además, tan pronto como aparece la carga el potencial que se genera en la superficie también modifica la energía efectiva del haz y consecuentemente la profundidad de penetración de los electrones [14].

La carga total aplicada sobre la superficie irradiada viene dada por la ecuación $Q = I \times t$, donde I se refiere a la corriente de electrones incidentes y t el tiempo de exposición a ellos. En este caso la I es la amplitud de los pulsos aplicados que varía de 2 a 10nA, con un tiempo de duración de 200ns. Esto corresponde a una carga total del orden de fC . Si se tiene en cuenta que el área irradiada con el haz es un círculo de 1cm de diámetro, la densidad de carga total es del orden de $0,01 fC/cm^2$. Si se asume que el tamaño medio de las partículas está entre 1 y $100\mu m$, cada partícula tiene una carga aproximada de entre 1 y 3 órdenes de magnitudes inferior a la carga del pulso incidente, alterando la trayectoria de los electrones secundarios.

4.3.3. SEY partículas aislantes-metálicas.

Se han preparado muestras combinadas de partículas aislantes y metálicas Para potenciar el efecto de los aislantes en combinación con materiales conductores y la rugosidad. Las partículas aislantes utilizadas, al igual que en el caso anterior, son de Al_2O_3 y las partículas metálicas son de Al. La mezcla de partículas se adhiere a una superficie conductora, por ejemplo, una lámina de aluminio lisa. Para esto se utiliza un adhesivo buen conductor eléctrico en el cual las partículas quedan bien adheridas. Se prepararon mezclas de partículas metálicas y aislantes variando la concentración de partículas aislantes/metálicas: 0,25, 0,50 y 0,75. Las muestras pudieron medirse por el método continuo por contener material conductor, midiendo la corriente a través de la muestra a medida que la superficie se bombardea con electrones de 2 a 5000eV. Se han comparado las medidas realizadas con el método pulsado y el continuo, los resultados obtenidos son los mismos para todos los casos.

Las curvas SEY para las muestras compuestas aislante –metal se presentan en la Figura 14. Estas muestras presentan un valor de E_1 a altos valores de energías y un valor de σ_{max} menor que para las muestras lisas tanto del aluminio como de la alúmina. La muestra con 25% Al_2O_3 tiene un E_1 de 280eV con un $\sigma_{max}=1,9$ a 500eV, con 50% de Al_2O_3 tiene un E_1 de 335eV con un $\sigma_{max}=1,6$ a 542eV, mientras la muestra que presenta la mayor proporción de Al_2O_3 (75%) tiene un E_1 de 509eV con un $\sigma_{max}=1,2$ a 726eV.

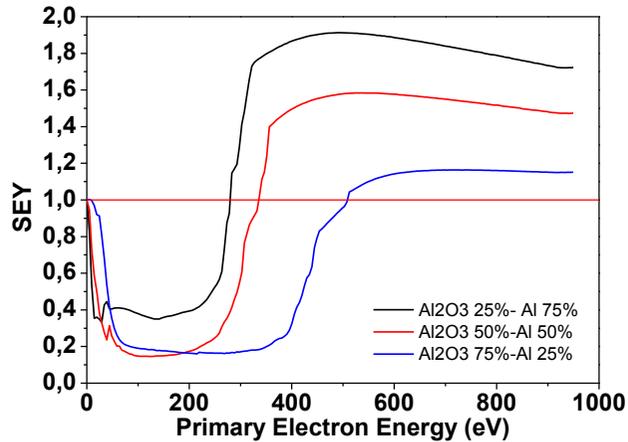


Figura 14. Curva SEY de las muestras particuladas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}$. De menos a mayor proporción de partículas aislantes.

Se ha obtenido que el SEY disminuye al aumentar la concentración de alumina, esto se debe a que existen más puntos de carga acumulada positiva alrededor de las partículas aislantes (cargadas negativas) que atrapan mayor número de electrones, sin embargo, al haber más material conductor la carga no es lo suficientemente grande para evitar el flujo de electrones. La combinación de partículas aislantes y metálicas sobre un sustrato conductor ayuda a drenar la carga acumulada por el material dieléctrico. De lo contrario la carga acumulada afecta a la energía de los electrones emitidos por el electrón, ya que la diferencia de potencial entre la superficie de muestra y la del cañón puede anularse ($\text{SEY} = 1$), de forma que la corriente incidente sería nula. Como se observa en la Figura 14 las muestras no parecen cargarse en este rango de energía.

4.3.4. SEY partículas aislantes y aislantes-metálicas recubiertas con Oro.

Los recubrimientos de partículas aislantes también se han usado como plantilla para obtener recubrimientos de oro rugosos. Como se ha mencionado el oro proporciona unas condiciones idóneas de estabilidad al aire y conductividad eléctrica que son básicas en la aplicación de estas superficies. Por esto, se han recubierto las distintas superficies particuladas con 10nm de oro mediante *sputtering*. Esta fina capa es suficiente para mejorar la conductividad y drenar la carga acumulada por las partículas aislantes. Las medidas se realizaron con el método continuo ya que estas muestras compuestas son conductores. A continuación se presentan los resultados obtenidos de las partículas aislantes-metálicas recubiertas con oro.

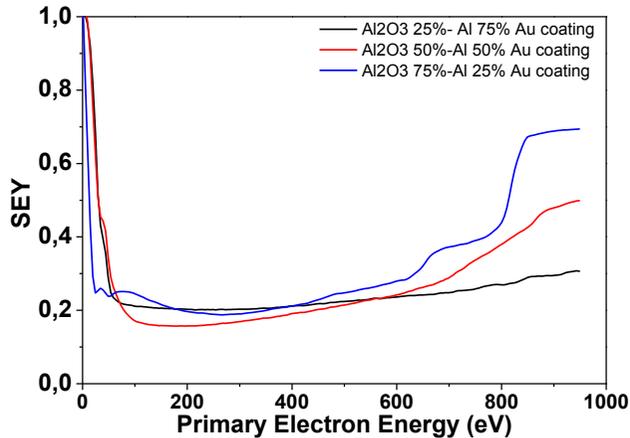


Figura 15. Curva SEY de las muestras combinación de partículas aislantes-metal recubiertas con oro.

En la Figura 15 se aprecian las curvas SEY de las muestras compuestas. Las curvas permanecen por debajo de $SEY = 1$ en todo el rango de energía con unos valores de E_1 muy elevados. El coeficiente presenta un mínimo de 0,20; 0,18 y 0,22 entre 200 y 300eV de energía incidente para las muestras con 25, 50 y 75% de concentración en partículas de alúmina respectivamente. Sin embargo a más altas energías el coeficiente se incrementa hasta valores de σ_{max} de 1,2 para el Al_2O_3 al 25%; 1,1 para Al_2O_3 al 50% y de 0,8 para Al_2O_3 al 75%.

Al calcular las aportaciones de los electrones retrodispersados y secundario para los datos de emisión secundaria de las partículas aislantes-metal (Figura 16), se observa que la curva SEY obtenida en estas muestras corresponde a la aportación de los retrodispersados casi en exclusiva, es decir, que la combinación de partículas aislante – metal crea un potencial superficial tal que suprime por completo los electrones secundarios. Por tanto, se puede afirmar que en este rango de energía el coeficiente SEY de las partículas aislantes-metal como plantilla para el oro está dominado por las interacciones inelásticas de los electrones con el material. Por debajo de 1000eV el término $\delta(E_p)$ tiende a cero y solo recibe las aportaciones de los electrones retrodispersados.

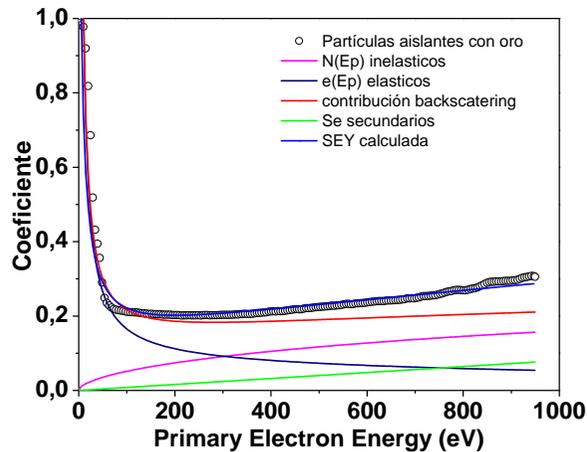


Figura 16. Aportaciones de electrones a la curva de emisión obtenida en las muestras compuestas recubiertas con oro. En esta se aprecia que la curva obtenida experimentalmente es casi idéntica o se corresponde completamente a la curva resultante de los electrones retrodispersados (elásticos e inelásticos).

Sin embargo, si se amplía el rango de medida hasta 4000eV de energía el coeficiente SEY aumenta. En la Figura 17 se observa el SEY en función de un rango de energía mayor. En este caso el coeficiente de este material compuesto mantiene su forma clásica pero desplazando los parámetros característicos (E_1 , σ_{max} y E_{max}) a mayores energías. Esto confirma que la carga superficial de las partículas aislantes genera un potencial superficial que impide el escape de los electrones hasta energías de 1000eV (aprox.). A partir de esta energía los electrones secundarios aumentan dando lugar a un aumento de la emisión secundaria total.

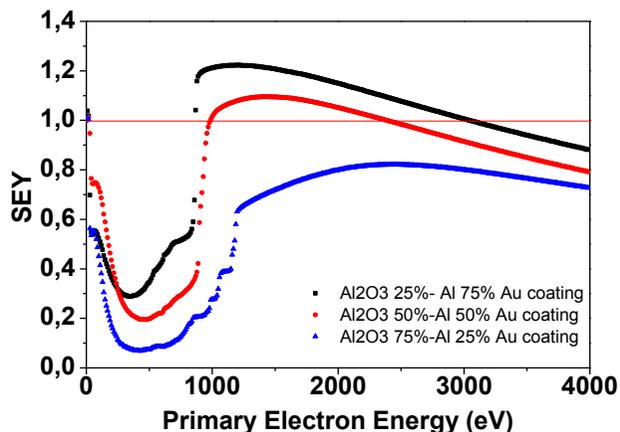


Figura 17. Curvas SEY de las partículas de alúmina en distintas concentraciones recubiertas con oro en un rango de energía más amplio hasta 4000eV.

El estudio de la carga superficial acumulada en un dieléctrico debida a la irradiación con electrones es muy complejo y aunque ha sido estudiado desde hace décadas aún no existe un modelo teórico único. Dentro del ámbito de la microscopía, Reimer [16], uno de los libros más citados en esta área) propone que cuando el SEY es menor de la unidad los electrones que irradian la muestra no pueden dejar la superficie debido a las interacciones con el material y la baja capacidad que tienen los aislantes para drenar la carga, por lo que una carga negativa se va produciendo en esta región. Mientras que en la zona de SEY >1 la carga tiende a ser positiva porque el número de electrones que dejan la muestra es mayor que los que la irradian [8]. Al igual que en muchos artículos de la referencia de los cuales se pueden citar: [14], [15], [19], [17], [20]. Entre estos resalta el mecanismo propuesto por Melchinger y Hoffmann [20]: modelo dinámico de doble distribución de carga. Este modelo indica la presencia de dos zonas de carga positiva y negativa, la primera, positiva está localizada justo debajo de la superficie originada por el escape de los electrones secundarios. La carga negativa está localizada más profundamente, debido a la implantación de los electrones primarios. Entre estas dos capas puede fluir la carga produciéndose un efecto de relajación que tiene lugar entre los electrones y los huecos. Cazaux [21] ha propuesto una teoría mucho más práctica, sobre la carga dinámica. Cazaux explica que la presencia de carga atrapada cercana a la superficie favorece la atracción y recombinación de los electrones que de otra forma deberían ser emitidos. Esto reduciría mucho el número de electrones a ser emitidos por el material disminuyendo el coeficiente de emisión secundaria. Otros trabajos como el de Yong and Thong [19], solamente consideran el régimen de carga positiva, sus resultados indican que la zona irradiada se carga positivamente. Los electrones son emitidos desde la zona de impacto pero cuando su energía cinética es muy baja regresan a la superficie contribuyendo a la formación de un anillo de carga negativa alrededor de la zona irradiada. Esta región crecerá con el tiempo y reducirá progresivamente el potencial en la zona de impacto. Sin embargo, ninguno de los mecanismos propuestos explica totalmente lo que se ha observado experimentalmente debido a la complejidad de las interacciones de los electrones con los materiales dieléctricos. Tampoco es posible hacer una predicción teórica de la evolución del SEY. simples argumentos.

En el mecanismo de supresión de electrones secundarios observada en las muestras compuestas aislantes y aislante-metal intervienen varios factores que han producido una desviación o desplazamiento de los parámetros de emisión a mayores energías. La contribución de la rugosidad, carga espacial en las partículas aislantes y las características del propio material se ha resumido en la Figura 18. Las partículas aportan la rugosidad necesaria para disminuir el SEY en un 10%, mientras que el potencial de las partículas aislantes produce un aumento del E_1 y disminución del SEY (efecto de la combinación rugosidad y carga). El aumento en la cantidad de partículas aislantes en las muestras de mezclas metal/aislante resulta en una disminución del coeficiente,

mientras que al recubrirlas con oro se reduce drásticamente la emisión secundaria.

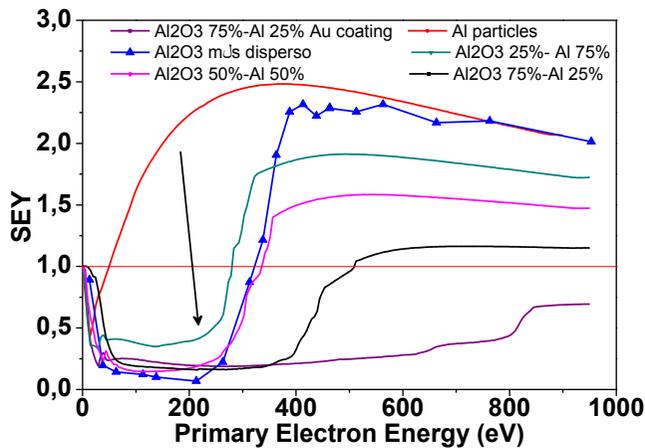


Figura 18. Variación del coeficiente de emisión secundaria de electrones en las muestras compuestas aislante-metal.

Se ha estudiado el efecto de la rugosidad en materiales metálicos, aislantes y magnéticos obteniéndose una disminución del SEY de la superficie, desplazando además los parámetros E_1 y E_{max} hacia a mayores energías, este efecto se incrementa cuando la superficie se recubre con materiales de bajo coeficiente emisión secundaria como el carbono o con oro.

La carga superficial acumulada en las partículas aislantes, tanto para las muestras dieléctricas como para las compuestas (aislante-metal), juega un papel fundamental en el SEE que unido a la rugosidad superficial produce una supresión drástica (80%) de los electrones secundarios. Esto se debe a que un potencial menor a unos pocos cientos de eV afecta principalmente a los electrones secundarios y no a los retrodispersados ni a los reflejados [8].

En el caso de las partículas magnéticas también se observó que el campo magnético en combinación con la rugosidad superficial suprime también fuertemente la emisión de electrones secundarios. ,

Bibliografía

- [1] C. G. H. Walker, M. M. El-Gomati, a M. D. Assa'd, and M. Zadrazil, "The secondary electron emission yield for 24 solid elements excited by primary electrons in the range 250-5000 ev: a theory/experiment comparison.," *Scanning*, vol. 30, no. 5, pp. 365–80, 2008.
- [2] V. Baglin, J. Bojko, O. Gröbner, B. Henrist, N. Hilleret, C. Scheuerlein, and M. T. Cern, "The secondary emission yield of technical materials and its variation with surface treatments," no. September 2000.
- [3] C. Y. Vallgren, A. Ashraf, S. Calatroni, P. Chiggiato, P. C. Pinto, H. P. Marques, H. Neupert, M. Taborelli, W. Vollenberg, I. Wevers, and K. Yaqub, "Low Secondary Electron Yield carbon coating for electron cloud mitigation in modern particle accelerators," in *Proceeding of IPAC 2010*, 2010, pp. 3–5.
- [4] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*. Berlin: Springer New York, 2008.
- [5] F. Sánchez-De Jesús, a. M. Bolarín-Miró, C. a. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, and S. Ammar, "Mechanosynthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type SrFe₁₂O₁₉," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4033–4038, Apr. 2014.
- [6] Y.-P. Fu and C.-H. Lin, "Fe/Sr ratio effect on magnetic properties of strontium ferrite powders synthesized by microwave-induced combustion process," *J. Alloys Compd.*, vol. 386, no. 1–2, pp. 222–227, Jan. 2005.
- [7] I. Montero, F. Caspers, L. Aguilera, L. Galán, D. Raboso, E. Montesinos, I. De Ciencia, and D. M. De Madrid-csic, "Low-Secondary Electrons Yield of ferromagnetic materials and magnetized surfaces," in *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, 2010, pp. 1500–1502.
- [8] L. Reimer, *Scanning Electron microscopy*, 2^o Edition. New York, 1998.
- [9] L. Wang, T. Raubenheimer, and G. Stupakov, "Suppression of secondary emission in a magnetic field using triangular and rectangular surfaces," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A*

- Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 571, no. 3, pp. 588–598, Feb. 2007.
- [10] J. de Lara, F. Perez, M. Alfonseca, L. Galan, I. Montero, E. Roman, and D. R. Garcia-Baquero, “Multipactor prediction for on-board spacecraft RF equipment with the MEST software tool,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 34, no. 2, pp. 476–484, Apr. 2006.
- [11] C. Yin Vallgren, G. Arduini, J. Bauche, S. Calatroni, P. Chiggiato, K. Cornelis, P. C. Pinto, B. Henrist, E. Métral, H. Neupert, G. Rumolo, E. Shaposhnikova, and M. Taborelli, “Amorphous carbon coatings for the mitigation of electron cloud in the CERN Super Proton Synchrotron,” *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams*, vol. 14, no. 7, p. 071001, Jul. 2011.
- [12] I. Montero, L. Aguilera, I. D. C. De Materiales, F. Caspers, M. Mensi, and M. Taborelli, “Reduction of secondary electron yield (SEY) figures on smooth metallic surface by means of magnetic roughness,” in *Proceeding of IPAC2013*, 2013, pp. 1799–1801.
- [13] H. Bruining, *Physics and Applications of Secondary Electron Emission*. 1954.
- [14] R. Renoud, F. Mady, C. Attard, J. Bigarré, and J.-P. Ganachaud, “Secondary electron emission of an insulating target induced by a well-focused electron beam - Monte Carlo simulation study,” *Phys. Status Solidi*, vol. 201, no. 9, pp. 2119–2133, Jul. 2004.
- [15] J. R. Dennison, A. Sim, and C. D. Thomson, “Evolution of the Electron Yield Curves of Insulators as a Function of Impinging Electron Fluence and Energy,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 2204–2218, 2006.
- [16] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*. .
- [17] J. Cazaux, “e-Induced secondary electron emission yield of insulators and charging effects,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 244, no. 2, pp. 307–322, Mar. 2006.
- [18] A. Shih, “Secondary electron emission studies,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 111, pp. 251–258, Feb. 1997.

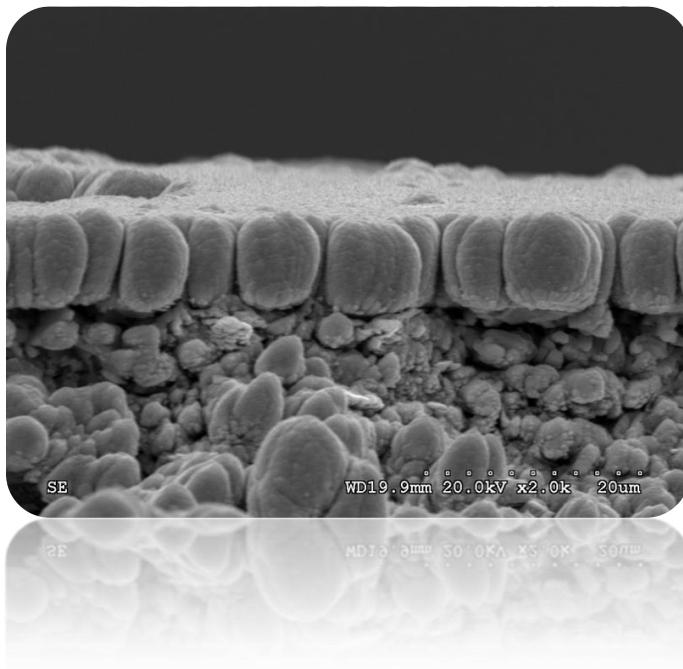
- [19] Y. C. Yong, J. T. L. Thong, and J. C. H. Phang, "Determination of secondary electron yield from insulators due to a low-kV electron beam," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 8, p. 4543, 1998.

- [20] a. Melchinger and S. Hofmann, "Dynamic double layer model: Description of time dependent charging phenomena in insulators under electron beam irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 10, p. 6224, 1995.

- [21] J. Cazaux, "Some considerations on the electric field induced in insulators by electron bombardment," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 5, p. 1418, 1986.

Capítulo 5: Recubrimientos de Tecnológicos: a-C y NEG

Fabricación, Resultados y discusiones.



Capítulo 5: Recubrimientos tecnológicos: a-C y NEG.

Contenido

Capítulo 5: Recubrimientos tecnológicos: a-C y NEG.	117
5.1. Sustratos de aluminio rugoso.	117
5.1.1. Morfología y composición química.	118
5.1.2. Cinética de reacción	121
5.1.3. Coeficiente de emisión secundaria del aluminio rugoso.	124
5.2. Recubrimientos de carbono amorfo.	126
5.2.1. Morfología y composición química del a-C / Al rugoso.	126
5.2.2. Coeficiente emisión secundaria del a-C / Al rugoso.	129
5.2.3. Coeficiente emisión secundaria del grafeno.	131
5.3. Recubrimiento de “non-evaporable getter” (NEG).	134
5.3.1. Morfología y composición química del NEG / Al rugoso. .	134
5.3.2. Coeficiente de emisión secundaria del NEG / Al rugoso.	136
5.3.3. Activación del NEG/Al rugoso.	138
5.3.4. Coeficiente emisión secundaria del NEG / Al rugoso activado.	141
Bibliografía	144

Capítulo 5: Recubrimientos tecnológicos: a-C y NEG.

En los capítulos anteriores se explicó como la rugosidad superficial disminuye en gran medida el coeficiente de emisión secundaria de electrones. En este capítulo utilizaremos un material altamente rugoso como plantilla para depositar recubrimientos tecnológicos y estudiar el efecto de la rugosidad en el SEY de dichos materiales. Para producir un sustrato altamente rugoso se utilizó el ataque químico de láminas de aluminio de 99,5% de pureza. Las piezas de aluminio se sumergieron en HCl al 32% en volumen lo que produce el ataque de los defectos de la estructura cristalina [1] formando poros que aumentan significativamente la rugosidad en la superficie del aluminio. Estas superficies fueron utilizadas como sustrato o plantilla para depositar carbono amorfo (a-C) y Non evaporable Getter (NEG). Estos recubrimientos son comúnmente utilizados en las paredes de aceleradores de partículas para reducir la emisión secundaria de electrones disminuyendo así la probabilidad de formación de la nube de electrones y mejorar las condiciones del vacío. La nube de electrones, como ocurre con el efecto multipactor, se genera tras el impacto de una partícula sobre la superficie de las paredes del acelerador produciendo la salida de electrones secundarios, estos son acelerados por los campos de radio frecuencia. Esta avalancha de electrones puede llegar a producir distorsiones en el haz, pérdidas de potencia, desgasificación, aumento de temperatura, etc [2]. El NEG es utilizado, además, para mejorar las condiciones del equipo porque actúa como bomba química de vacío [3] ya que cuenta con la capacidad de absorber los gases que se encuentran comúnmente en los sistemas de vacío tras su activación durante el horneado del sistema [4]. Depositando a-C y NEG sobre aluminio con distintos grados de rugosidad se ha conseguido variar el SEY inicial de estos materiales, a continuación se presentan los resultados.

5.1. Sustratos de aluminio rugoso.

Tras el ataque químico de láminas de aluminio con HCl la superficie presenta una coloración gris opaco claro que se oscurece al aumentar el tiempo de reacción, como se muestra en la figura 1. A simple vista se observa que las muestras atacadas durante más tiempo, las más oscura, presentar un aspecto granuloso. Las láminas de aluminio se atacaron durante distintos tiempos: 60s, 120s, 150s, 180s, 210s, 300s y 360s, con lo que se han obtenido un amplio grado de acabados superficiales.

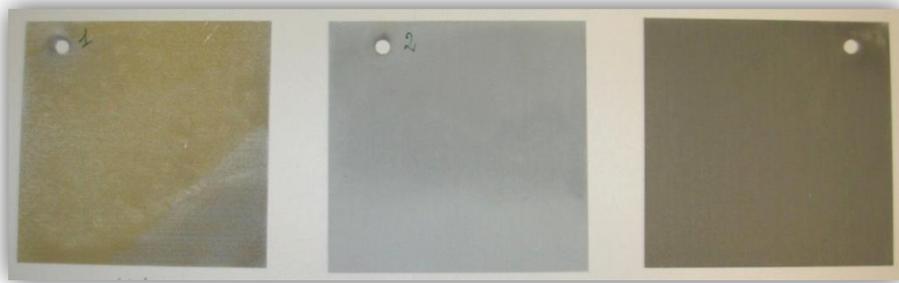


Figura 1. Muestras atacadas químicamente con HCl al 32% durante 60s, 120s y 150s.

5.1.1. Morfología y composición química.

La morfología de la superficie se observó mediante un microscopio de emisión de campo, las imágenes se muestran en la

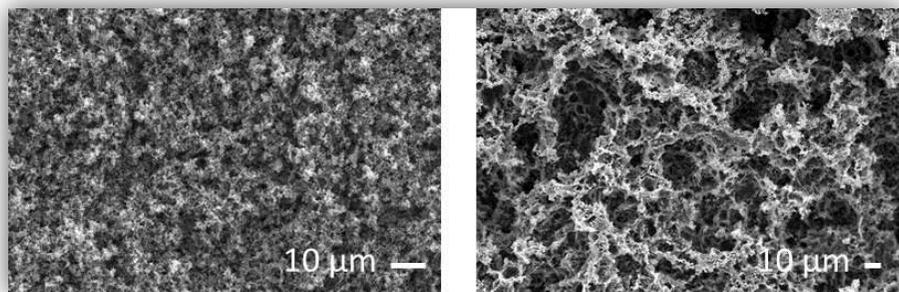


Figura 2. En estas imágenes se aprecia el aspecto poroso de la muestra presentando pequeños poros y picos. El análisis de EDX y los espectros de XPS revelan que la capa superior de la muestra es óxido de aluminio, este corresponde al óxido nativo proveniente de la oxidación del aluminio al ser expuesto a las condiciones ambientales, siendo bastante delgado para no interferir con las medidas del microscopio. Es decir, el óxido es tan fino que no causa efecto de carga de forma significativa. En las imágenes Fe-SEM se observa que el ataque es homogéneo y que la superficie presenta la estructura cubica típica del aluminio. A lo largo de toda la muestra se aprecia esta superficie cavernosa parecida a una esponja puede ser muy conveniente para disminuir la emisión secundaria.

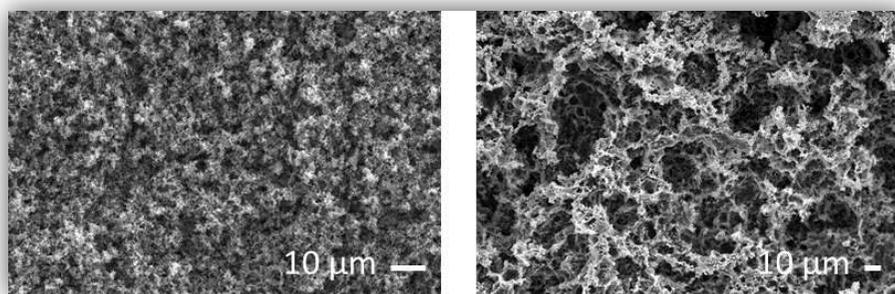


Figura 2. Imagen SEM superficie del Al rugoso atacado durante 150s.

Mediante el análisis por XPS se obtuvo la composición química de las muestras de aluminio atacado. El aluminio al 99,5% se ataca rápidamente con el HCl por lo que los tiempos de reacción son cortos, de apenas unos pocos minutos. Para cada muestra se obtuvieron los espectros XPS, que se presenta en la Figura 3. En el *survey* obtenido para la muestra atacada durante 150s se observan los picos característicos de oxígeno, carbono y aluminio. Este último aparece a energías más altas de la que corresponde al aluminio metálico y que por su posición podemos asociar al óxido de aluminio (Al_2O_3). En la gráfica de la izquierda se aprecia la región del pico Al_{2p} de las distintas muestras, en esta se puede observar que hay más cantidad de aluminio oxidado en la superficie que aluminio metálico debido a la intensidad de los picos. Como se ve también el oxígeno se encuentra a energías ligeramente más altas lo que corresponde con la presencia del óxido de superficie.

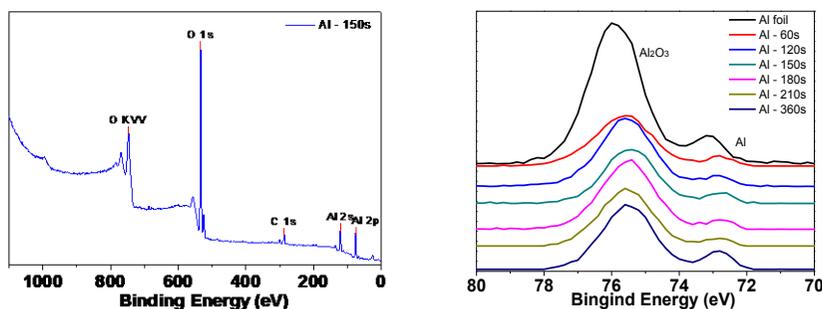


Figura 3. Espectro de XPS de las muestras de aluminio atacado con HCl. A la izquierda *survey* de la muestra atacada durante 150 s mientras que en la derecha se observa la variación del pico de Al 2p para distintos tiempos de reacción.

Estos espectros XPS indican una tendencia en aumento del óxido de aluminio al incrementar el tiempo de reacción en la Figura 4. Pero, a partir de 210s se observa un descenso en la formación de óxido. Este aumento en la cantidad de óxido puede estar asociado con un aumento de la del área superficial debido a la rugosidad. Los poros creados durante el ataque químico aumentan el área superficial de las muestras por esto, tras el ataque, hay más área expuesta al ambiente que se cubre con el óxido nativo, como se observa en el espectro de

XPS. Esta técnica de análisis es muy superficial y solo se aprecia una profundidad que corresponde a las 5 primeras monocapas, con lo que se puede afirmar que el óxido en estas muestras es meramente superficial y que el *bulk* sigue siendo aluminio metálico.

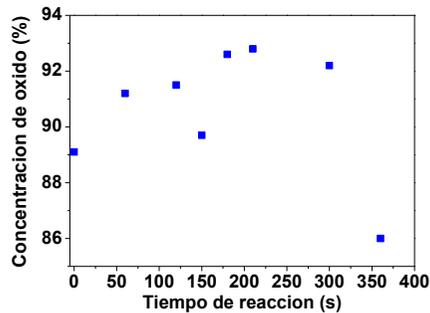


Figura 4. Aumento del porcentaje de óxido de aluminio en superficie de las muestras atacadas con HCl durante distintos tiempos.

Para definir la estructura cristalina de la muestra se analizó la superficie de las muestras con un difractor Siemens D-5000. En la Figura 5 se aprecia el espectro de difracción de rayos x de la muestra de Aluminio rugoso obtenido después de 150s de ataque químico. Este espectro es igual para todas las muestras atacadas. Los picos que se observan corresponden al Aluminio puro, en esta técnica no se aprecia el óxido de aluminio debido a que es muy superficial lo que nos corrobora que corresponde al óxido nativo. Se aprecia también la alta cristalinidad que nos proporciona unos picos finos y bien definidos. Las muestras presentan una distancia interplanar de 2.34, 2.02, 1.43 y 1.22; con un parámetro reticular $a=4.05\text{\AA}$ y un cociente entre el segundo y primer pico de 0.863, lo que nos indica que las muestras tienen una estructura cubica centrada en las caras.

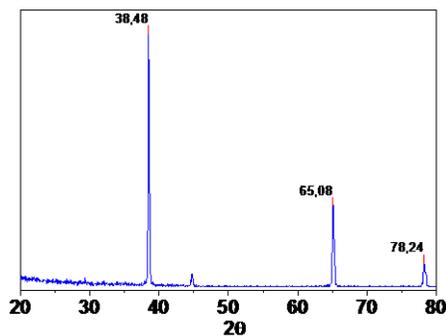
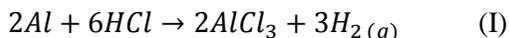


Figura 5. XDR de la muestra atacada durante 150s. Se observan los picos del Aluminio.

Para entender lo que ocurre durante la reacción se estudió la cinética de reacción en el siguiente apartado.

5.1.2. Cinética de reacción

La reacción del aluminio con el HCl viene dada por la ecuación:



Esta reacción es altamente exotérmica por lo que fue necesario esperar a que la solución se enfríe tras cada muestra para evitar un aumento brusco de la temperatura. A partir de la fórmula química y las concentraciones de los elementos involucrados se puede definir la mecánica de la reacción. Partiendo de que el matraz donde se realizó la reacción contaba con agitación constante, permitiendo que la reacción se enfriara tras cada muestra sumergida, y que la muestra se mantuviera en la solución durante un lapso conocido de tiempo, se puede asumir un reactor de tanque con agitación lo que nos proporciona un sistema homogéneo por lote.

En la Figura 6 se aprecia el comportamiento parabólico de la variación en la concentración de reactivos durante la reacción en función del tiempo. Se desprende que la velocidad de reacción depende de la concentración de aluminio y tiene una orden de reacción de 2.

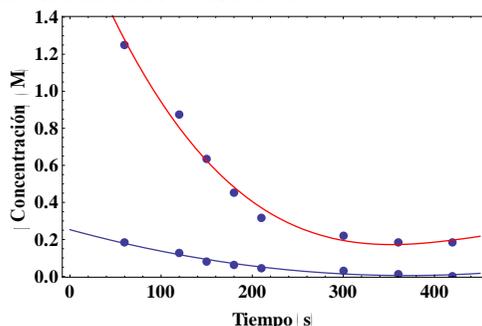


Figura 6. Variación de la concentración de reactivos en función del tiempo de reacción.

La solución está alcanzando el punto de equilibrio a partir de 450s donde se va ralentizando hasta mantener una velocidad constante donde el peso removido va disminuyendo. Esta reacción es altamente exotérmica lo que resulta en un aumento constante de la temperatura con el tiempo de ataque. Esto a su vez acelera la reacción cada vez más haciendo muy difícil el control de la misma. En la tabla I se resumen la proporción de aluminio extraído durante el ataque químico de las muestras y la velocidad de reacción. En esta tabla se aprecia que la velocidad de reacción aumenta en las 2 primeras muestras. A partir de la tercera muestra la velocidad de reacción sufre una disminución importante. A partir de entonces, podemos decir que a medida que aumentamos el tiempo de reacción el ataque se va ralentizando, se va quitando menos material y por consiguiente se espera que la rugosidad no aumente. Esto se debe a que está alcanzando el punto de equilibrio de la reacción.

Tabla I. Material removido durante el ataque del aluminio con HCl para diferentes tiempos de reacción.

Tiempo reacción (s)	Porcentaje Material removido (%)	Velocidad puntual de reacción (g/s)
60	2.45	0.168
120	23.28	0.797
150	18.31	0.503
180	7.22	0.165
210	6.10	0.119
300	5.41	0.074
360	7.77	0.089

En la Figura 7 representan los perfiles de rugosidad y las imágenes SEM de las muestras de aluminio tras el ataque químico. En las primeras muestras obtenidas a 60 y 120 s se observa cómo se generan huecos a causa del ácido, al inicio los pozos son agudos lo que indica una velocidad de disolución más rápida en la norma a la superficie ($V_n > V_s$). Tras 60 s los poros que se distribuyen sobre la superficie son escasos, debido a que la reacción se centra en los puntos defectuosos deja zonas planas sin erosionar. Cuando transcurren 120 s se aprecia que los poros aumentan de profundidad y grosor, aunque se mantienen zonas lisas sin atacar. En este punto puede que se esté llegando a un equilibrio entre la velocidad de ataque normal y en dirección paralela a la superficie. A partir de 150s se observan poros menos profundos y una superficie muy irregular. Se puede decir que la velocidad de ataque superficial es mayor que la velocidad de reacción normal, $V_s > V_n$, lo que produce que disminuya la profundidad de los poros porque ataca la superficie [1], haciendo que la muestra presente poros menos profundos que al principio y una superficie más irregular. En este punto la disolución del aluminio ocurre más rápidamente en la dirección horizontal que en la vertical y tras alcanzar un máximo de rugosidad a 150s de ataque la relación de velocidad des es tal que $V_s \gg V_n$ y por consiguiente la rugosidad va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de reacción.

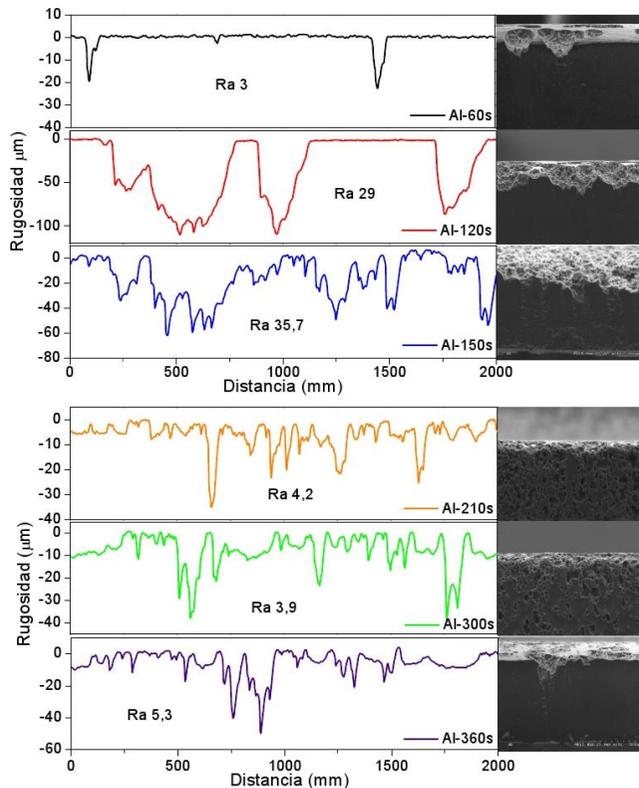


Figura 7. Perfil de rugosidad de las muestras obtenidas por ataque químico del aluminio a distintos tiempos de reacción, cada perfil presenta su rugosidad promedio en micras.

Cuando la reacción se inicia el ácido ataca principalmente los puntos defectuosos dejando zonas de la superficie sin atacar. A medida que aumenta el tiempo de reacción los pozos se hacen más profundos debido al ataque en las dislocaciones e impurezas produciendo una alta rugosidad. Posteriormente, empieza también a disolverse en la dirección paralela a la superficie destruyendo la rugosidad creada en los primeros estadios de la reacción. Es decir, en un principio el ataque ocurre en la dirección normal a la superficie por lo que la velocidad normal (V_n) es mayor en los puntos defectuosos, más adelante en la reacción, la velocidad superficial (V_s) toma protagonismo causando un “alisado” si la reacción se alarga lo suficiente. Atacando muestras a distintos tiempos de reacción se obtiene una gran variación de la rugosidad superficial. Este efecto se esquematiza en la siguiente figura.

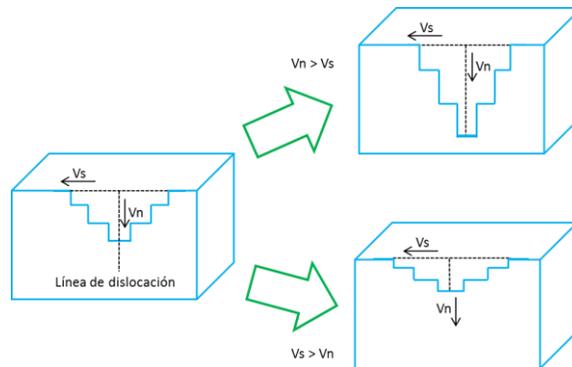


Figura 8. Esquema del ataque químico del aluminio. Al iniciarse la reacción la velocidad de ataque en la dislocación en la dirección normal a la superficie es mayor que la velocidad de ataque en la superficie, con lo cual el agujero generado será más profundo. Más adelante en la reacción la velocidad de ataque superficial aumenta el pozo es más ancho y menos profundo.

Tras obtener sustratos de aluminio con un amplio rango de rugosidad se midió el coeficiente de emisión secundaria de electrones, los resultados se presentan a continuación.

5.1.3. Coeficiente de emisión secundaria del aluminio rugoso.

Después del ataque químico las muestras se cortaron en cuadros de 2x2 cm y se introdujeron en el equipo de UHV donde se realizaron las medidas SEY. En la Figura 9 se observa la variación del SEY en función la energía de los electrones primarios y del tiempo de reacción. En esta gráfica se observa que a medida que aumenta el tiempo de reacción el SEY disminuye desde un $\sigma_m=2,7$ (color rojo en la curva) para el aluminio de referencia liso hasta 2,0 (zona azul) para el aluminio que posee mayor rugosidad superficial, el Al atacado durante 150 s. A partir de este punto el SEY aumenta progresivamente con el tiempo de reacción.

Como se ha explicado para las muestras anteriores los poros en la superficie del material puede reducir la salida de los electrones haciendo que la emisión secundaria descienda a medida que aumenta la rugosidad. Los valores de SEY para estas muestras no son tan bajos como los observados en los NW ya que estos últimos poseen mejor relación de aspecto. El aluminio atacado químicamente a pesar de tener una rugosidad de más de 36 μm posee una la relación de aspecto baja, entre 0,5 - 1,2 $\times 10^{-3}$.

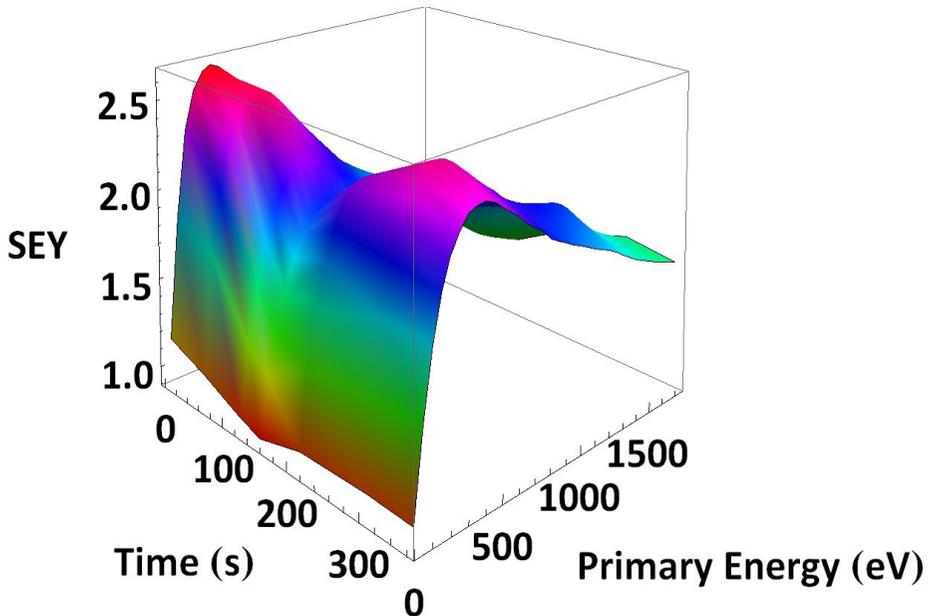


Figura 9. SEY de las muestras de Al rugoso obtenidas a distintos tiempo de reacción.

La disminución del coeficiente SEY está directamente relacionada con el aumento de rugosidad ya que no se ha alterado ningún otro aspecto del sustrato. Para las muestras atacadas por más de 150s se observa un aumento del SEY, lo que corresponde con la caída en la rugosidad generada en el ataque como se mostró en la Figura 7. Estos resultados coinciden con los valores de rugosidad de las muestras, las muestras atacadas durante 60s presentan una $Ra=3$ apenas mayor a la del sustrato liso consiguiendo disminuir el SEY de 2,7 a 2,5 solamente. Tras 120s de reacción la rugosidad aumenta a 29 generando un $\sigma_{m\acute{a}x}=2,2$, a los 150s de reacción se tiene un Ra de 35,7, y un $\sigma_{m\acute{a}x}=2$. Es a partir de 180s min cuando empieza a aumentar el SEY (entre 2,4 y 2,5) lo que corresponde con una disminución de la rugosidad promedio a valores de entre 3,8 y 5,3. Esto se debe a que la reacción ha llegado a un punto donde la velocidad de reacción superficial es mayor a la normal y se disuelve la rugosidad obtenida en los primeros estadios de oxidación. Este efecto se puede observar en la Figura 10, en esta se representa la rugosidad en función del tiempo de reacción. La rugosidad promedio de las muestras se incrementa con el tiempo de reacción hasta alcanzar un máximo a 150s, a partir de este valor las muestras se hacen muy parecidas obteniendo valores de rugosidad similares.

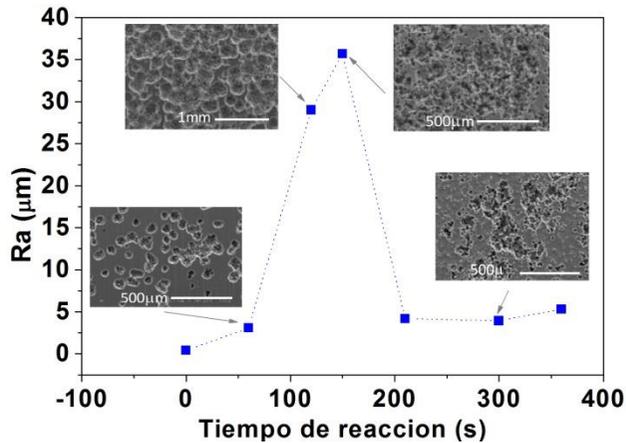


Figura 10. Rugosidad en función del tiempo de reacción para las muestra de aluminio rugoso. Se puede observar la imagen de la morfología de la muestra.

La superficie con mayor rugosidad se corresponde con el mínimo valor de SEY alcanzado en estas muestras. A partir de este punto de inflexión la rugosidad cae y el SEY aumenta nuevamente.

5.2. Recubrimientos de carbono amorfo.

El recubrimiento de los sistemas de vacío con carbono amorfo se viene utilizando en los aceleradores de partículas del CERN desde hace muchos años debido su baja emisión secundaria que permite disminuir la aparición de la nube de electrones que puede causar distorsiones en el haz [5][6]. El carbono presenta de por sí un bajo coeficiente de emisión secundaria lo que le hace ideal para la disminución del efecto multipactor que puede ocurrir en los aceleradores de partículas. En este trabajo se pretende mejorar las características del carbono amorfo usando como plantilla el aluminio rugoso obtenido mediante el ataque químico con HCl. Para esto se tomaron muestras de cada tiempo de reacción y se recubrieron con 400nm de carbono amorfo mediante *sputtering* como se describió en el capítulo 2 apartado 2.1.1.2. A continuación se detallan los resultados obtenidos.

5.2.1. Morfología y composición química del a-C / Al rugoso.

En las imágenes de la Figura 11 se observa como el recubrimiento de carbono forma estructuras esféricas acoplándose a la rugosidad del sustrato. Las cavidades del sustrato parecen haberse llenado, sin embargo la rugosidad sigue siendo alta. La capa de carbono es homogénea y con buena adherencia. Las imágenes de FE-SEM se usaron para determinar que el espesor de la capa depositada es de 400nm, bajo las condiciones de evaporación utilizadas. Las

muestras testigos de acero inoxidable lisas que se curvaron mecánicamente para promover la ruptura del *coating* y medir el espesor del recubrimiento. En la muestra de referencia también se realizó la prueba de adherencia o *blister test* que nos dio resultados muy satisfactorios al no dañarse o separarse el recubrimiento.

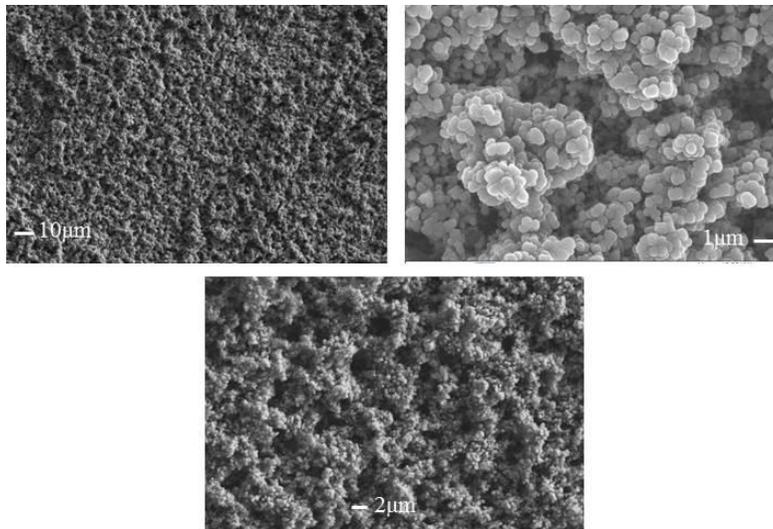


Figura 11. Imágenes SEM de las muestras de aluminio rugoso recubiertas con Carbono amorfo.

Es muy común que los materiales depositados por esta técnica tiendan a formar partículas esféricas y, en este caso, combinado con la rugosidad del sustrato se forma una estructura porosa con montículos redondeados y pozos de alta relación de aspecto.

El a-C se utiliza en los aceleradores de partículas como inhibidor del efecto multipactor o nube de electrones, su efectividad se debe a la baja emisión secundaria que presenta, normalmente no superior a 1. Se piensa que esta característica del carbono se debe a que presenta, mayoritariamente, enlaces con hibridación sp^2 [7]. Tras la deposición, las muestras se analizaron por XPS para comprobar las condiciones del recubrimiento. En la Figura 12 se aprecia el espectro XPS del recubrimiento de carbono sobre el aluminio rugoso, en este se observa la presencia del carbono del oxígeno que proviene de la contaminación superficial tras su exposición al aire. No se aprecia presencia de contaminantes ni del sustrato.

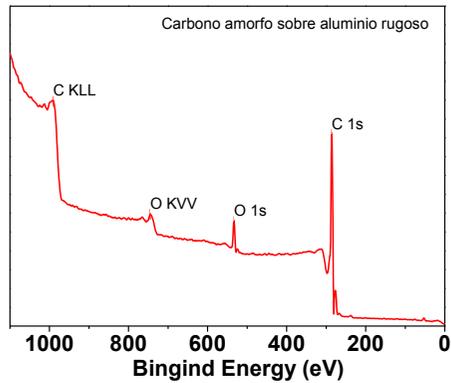


Figura 12. Espectro XPS de las muestras de carbono amorfo sobre aluminio rugoso.

Los enlaces y la estructura local de un átomo en un compuesto están íntimamente ligados a su configuración electrónica. La naturaleza de los enlaces químicos en el recubrimiento también se estudió mediante XPS analizando el pico 1s del carbono para determinar la relación de enlaces sp^2 - sp^3 que tiene. En la deconvolución del nivel atómico del carbono 1s en el espectro de XPS se aprecia principalmente la presencia de enlaces sp^2 . Además, se distingue una pequeña aportación a más alta energía que corresponde con la contaminación superficial por oxígeno y moléculas orgánicas, compuestos normalmente encontrados en superficies expuestas al aire. Haciendo el ajuste del pico del carbono se determinó que es la combinación de 3 picos a distintas energías 284,4eV, 285,6eV y 288,4 eV estos corresponden a las hibridaciones sp^2 y sp^3 y al carbono de contaminación o causado por las pérdidas de energía. Para determinar el porcentaje que presenta cada hibridación se relacionó el área del pico con área el total obteniéndose que un 70% que corresponde al estado sp^2 y un 12% al sp^3 , el 8% restante corresponde al carbono de contaminación.

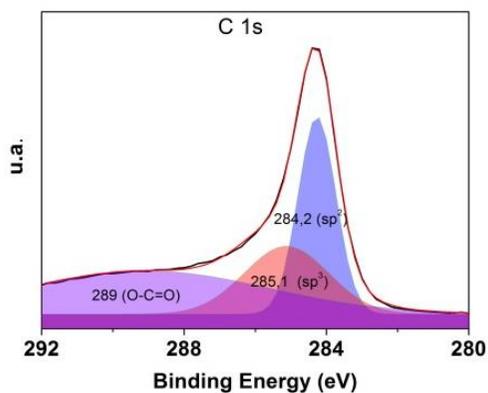


Figura 13. Espectro XPS del nivel atómico 1s del carbono.

Como se observa en la Figura 14 los recubrimientos de carbono pueden ser clasificados según la relación entre enlaces sp^2 - sp^3 y de la cantidad de hidrógeno presentes en su estructura. Las películas de carbono con alto contenido en hidrógeno presentan un fuerte carácter polimérico, lo que se asocia con una alta presencia de enlaces sp^3 de los átomos de carbono unidos a los átomos de hidrógenos. El carbono amorfo tipo a-C o a-C:H se caracteriza por tener un elevado porcentaje de enlaces sp^2 . Cuando el porcentaje de enlaces sp^3 es mayoritario en el material, el recubrimiento de carbono se conoce con el nombre de carbono tetraédrico (ta-C y ta-C:H) [10].

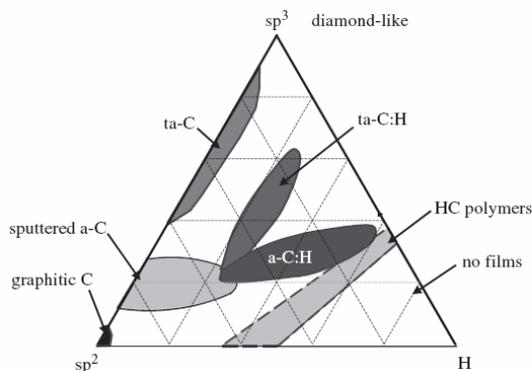


Figura 14. Diagrama de la relación de hibridaciones sp^2 , sp^3 y concentración de H presente en los distintos recubrimientos de carbono[8].

En general un recubrimiento de carbono amorfo puede tener una mezcla de hibridaciones sp^2 , sp^3 incluso sp , con la posible presencia de hidrógeno y nitrógeno como se muestra en el diagrama “tritético” de la Figura 14. Los recubrimientos de carbono comúnmente utilizados suelen presentar una aportación de enlaces sp^2 entre 90% y 60% [8], en concordancia con los resultados obtenidos para los recubrimientos de a-C depositado por *sputtering*. Por el contrario el diamante posee uno de los coeficientes de emisión secundaria de electrones más altos conocidos (alrededor de 22 [9]) lo que se suele relacionar con su mayor porcentaje de enlaces sp^3 .

5.2.2. Coeficiente emisión secundaria del a-C / Al rugoso.

Los resultados del coeficiente SEY se pueden apreciar en la Figura 15. Se observa que la disminución del SEY ha sido notable tras el depósito de a-C, hasta 1 de σ_{max} para el carbono sobre Al liso, esta reducción se debe principalmente que el carbono presenta el coeficientes más bajos encontrado en la literatura [11][12]. Sin embargo, las muestras de aluminio rugoso recubiertas con carbono presenta un SEY muy por debajo del carbono liso. Al depositar el a-C sobre el aluminio atacado durante 150s se obtiene un $\sigma_{max} = 0,65$, esto se traduce en una disminución mayor al 30% del coeficiente. En este caso, también, se observa una relación inversamente proporcional del SEY con la rugosidad de las muestras recubiertas. Al aumentar la rugosidad el

SEY disminuye pero, a partir de 150s, cuando la rugosidad vuelve a disminuir el SEY se incrementa gradualmente hasta 0,8 para la muestra atacada durante 360s.

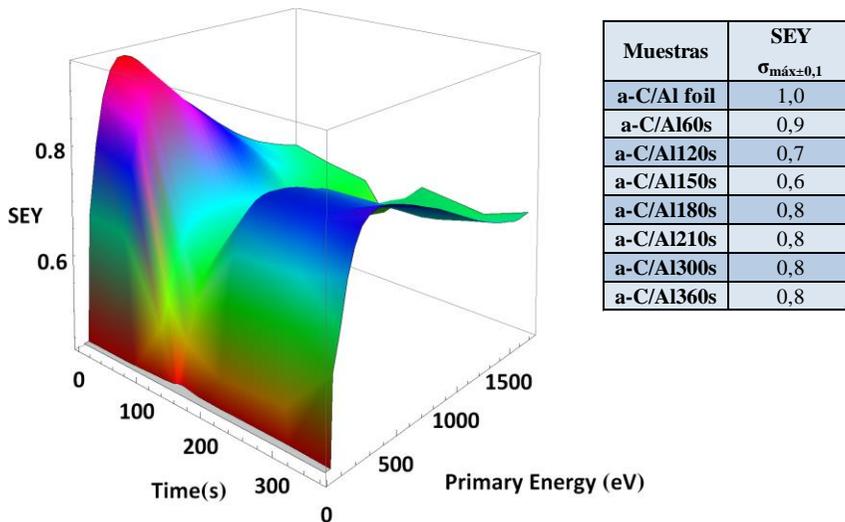


Figura 15. SEY de las muestras de aluminio rugoso recubierto con carbono amorfo.

Este comportamiento se debe a que la rugosidad/porosidad del sustrato de aluminio en combinación con el bajo coeficiente del carbono produce la reentrada de electrones secundarios en el material. Cabe destacar que el recubrimiento por *sputtering* tiende a formar depósitos con contornos esféricos, como se aprecia en la imagen de AFM del a-C depositado sobre la superficie lisa de aluminio. La contribución del recubrimiento a la rugosidad global es bastante pequeña ($R_a=0,145\mu\text{m}$), como se observa en b de la Figura 16, de lo que se deduce que la disminución del SEY se debe a la combinación de la estructura electrónica (enlaces sp^2) del carbono y a la rugosidad de aportada por el sustrato (R_a 3-36 μm).

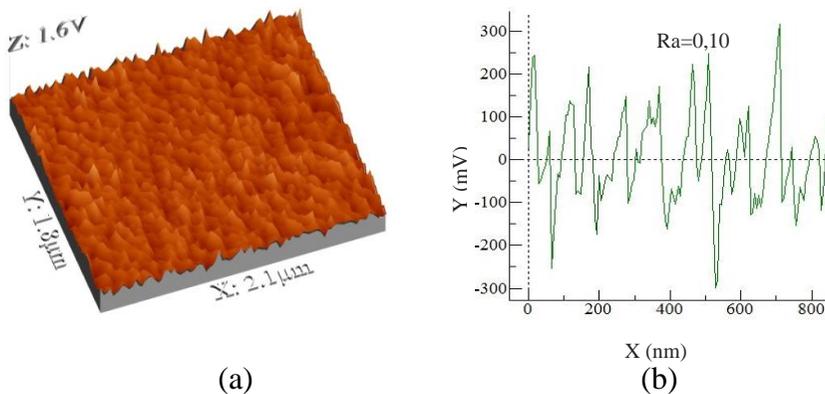


Figura 16. Imágenes AFM del recubrimiento de carbono amorfo sobre una superficie lisa.

La combinación de la baja emisión secundaria del carbono con la alta rugosidad del aluminio produce un SEY muy por debajo de los valores obtenidos para cada elemento individualmente, lo que hace que este resultado sea de gran importancia para la aplicación en la tecnología de los aceleradores.

5.2.3. Coeficiente emisión secundaria del grafeno.

El carbono es muy utilizado en infinidad de aplicaciones, sin embargo, en los últimos tiempos los investigadores se han visto más interesados en las propiedades únicas del grafeno tanto ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas [13][14][15]. Ya se ha visto que el carbono posee un SEY de alrededor de 1 que puede ser disminuido hasta 0,6 utilizando como plantilla un sustrato con suficiente rugosidad. Sin embargo, los pocos estudios de la emisión secundaria de electrones llevados a cabo sobre el grafeno indican que podría poseer un coeficiente por debajo de los valores obtenidos para el carbono amorfo en este trabajo. Jun Luo [6] y sus colegas consiguieron medir un pequeño trozo de una lámina de grafeno sobre óxido de silicio utilizando un microscopio electrónico de barrido consiguiendo un SEY de 0,1 a 1keV como energía única de medida. Este resultado resulta muy limitado y poco útil para bajas energías donde suele presentarse el efecto multipactor y la nube de electrones.

Analizar solo una lámina de grafeno resulta realmente difícil pero si se utilizan escamas que agrupen un pequeño número de láminas puede ser viable. En esta tesis se hicieron medidas de escamas de grafeno de dos tipos: escama de 1 a 2 láminas y de 6 a 7 láminas de grafeno, ambas sobre un sustrato conductor. El grafeno, obtenido mediante la reducción de óxido de grafeno con borohidruro de sodio y previamente exfoliado en líquido, se soportó sobre un sustrato de aluminio liso para su posterior análisis. Estas muestras se observaron con FE-SEM, las imágenes se muestran en la Figura 17, aquí se aprecia que las escamas de grafeno tienden a formar cúmulos o agrupaciones de láminas que se arrugan y se pliegan unas con otras.

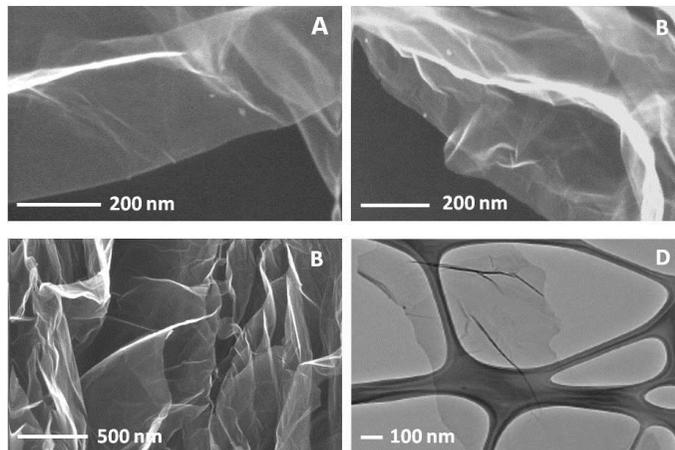


Figura 17. Imágenes de FE-SEM de las escamas de grafeno utilizado en esta tesis.

Al medir la emisión secundaria podemos observar la clara diferencia entre el grafeno (de 6-7 capas y 1-2 capas), el carbono amorfo y el grafito. Los resultados se resumen en la Figura 18. Es esta figura se aprecia, en primer lugar, la diferencia entre el coeficiente SEY en función de la energía primaria de electrones del aluminio liso utilizado como sustrato y el a-C utilizado para recubrir las muestras estudiadas anteriormente. El grafito presenta un SEY de 1,4 mientras que el a-C tiene un coeficiente de 1 que disminuye cuando el carbono se deposita sobre un sustrato rugoso a 0,6. Por otra parte, las escamas de grafeno de 6-7 láminas sobre un sustrato liso presenta un SEY similar al de a-C sobre el sustrato rugoso que es dramáticamente menor para el grafeno de 1-2 láminas.

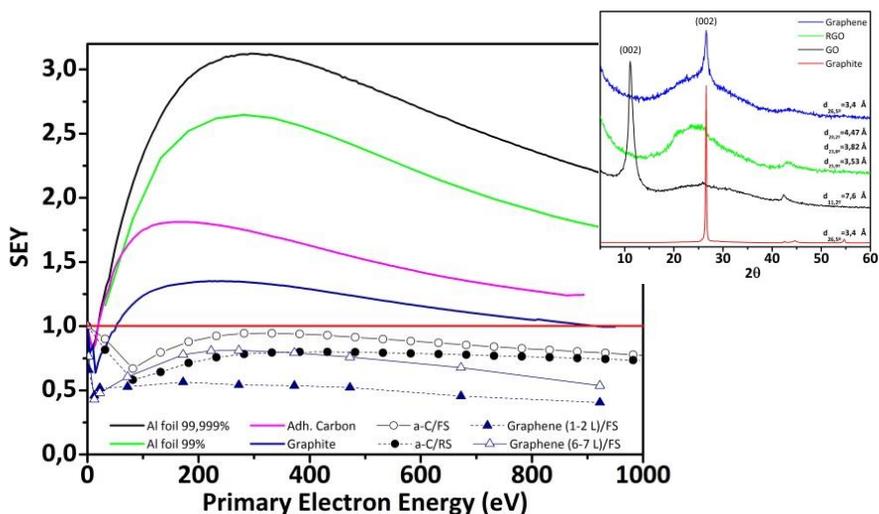


Figura 18. Comparación del SEY del sustrato de aluminio con el grafito, carbono amorfo y grafeno de distinto espesor.

Pero a qué se debe esta diferencia en los resultados si básicamente estamos analizando cadenas de carbono. La dificultad de trabajar con el grafeno radica en su manipulación haciendo difícil conseguir láminas sueltas y lisas, sin embargo, esta desventaja puede ser muy conveniente para disminuir su coeficiente debido a esta especie de “rugosidad” que aporta el solapamiento de las láminas del grafeno (imagen B de la Figura 17). El efecto de las capas de grafeno superpuestas una sobre otras puede tener un efecto red haciendo que los electrones se vean difractados perdiendo energía en las colisiones con la red de carbono, disminuyendo así el coeficiente de emisión secundaria como se explica en el esquema de la Figura 19

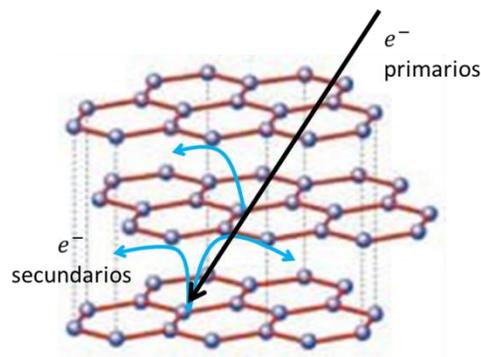


Figura 19. Esquema del efecto red de las capas de grafeno en las escamas de varias capas estudiadas.

La influencia de los tipos de enlaces covalentes con hibridación sp^2 que unen los átomos de carbono en el grafeno sobre el SEY todavía no está del todo clara. Pero podría ocurrir que esta configuración sea la causa de que el grafeno genere un SEY mucho menos que las estructuras que presentan otros tipos de enlaces. Por otra parte, no se tiene clara la influencia de la función de trabajo sobre estas muestras, se sabe que el número total de electrones secundarios depende de la función de trabajo [16]. Cuando la función de trabajo es menor se espera un mayor coeficiente SEY. En las escamas de grafeno la función de trabajo aumenta a medida que aumenta el número de láminas [17]. El resultado obtenido en este trabajo contradice este principio ya que si bien el grafeno con menos láminas tiene menor función de trabajo el SEY, sin embargo, es extremadamente bajo lo que es un comportamiento extraño o anómalo. Estas relaciones todavía no se comprende del todo pero está claro que en el fenómeno de emisión secundaria de electrones intervienen diversos factores (producción de electrones en el material, migración de electrones a la superficie y el escape de los electrones secundarios a través de la barrera superficial, esta última es la única relacionada con la función de trabajo) que conjugados pueden dar resultados no esperados.

5.3. Recubrimiento de “non-evaporable getter” (NEG).

Los recubrimientos de “Non-evaporable Getter” se han utilizado en el acelerador de partículas del CERN desde su descubrimiento, como se ha comentado en el capítulo 2, inicialmente su función principal residía en mejorar la capacidad de bombeo de los sistemas de vacío, sin embargo, posteriormente ha resaltado su bajo coeficiente de emisión secundaria de electrones [18][4][19]. Los *getters* son materiales sólidos capaces de absorber químicamente las moléculas gaseosas en su superficie, son como bombas químicas de vacío [20][3]. A través de la activación con calor en vacío el óxido nativo de la superficie se disuelve en el *bulk* permitiendo la quimisorción de los gases presentes en los sistemas de vacío a temperatura ambiente, como oxígeno, hidrógeno, dióxido y monóxido de carbono. En este trabajo se pretende disminuir su capacidad de emitir electrones secundarios depositando el NEG sobre una plantilla el aluminio rugoso obtenido mediante ataque químico.

El recubrimiento de NEG se obtuvo a partir de evaporación por magnetrón donde el cátodo está formado de una trenza de los elementos que lo conforman Titanio (Ti), Zirconio (Zr) y Vanadio (V), cada hilo corresponde a un elemento. La deposición se lleva a cabo en un campo magnético de 200G e incrementando la temperatura hasta 350°C, lo que proporciona un recubrimiento homogéneo de 1µm de espesor, como se describe en el capítulo 2 sección 2.1.1.3. La superficie resultante presenta un color gris oscuro metalizado que tiende a ser negro cuando se deposita sobre el aluminio rugoso.

5.3.1. Morfología y composición química del NEG / Al rugoso.

Las imágenes FE-SEM muestran un recubrimiento homogéneo que ha cubierto completamente la superficie acoplándose a las aristas del aluminio atacado químicamente. Allí donde la forma del aluminio poroso es plana el NEG ha formado estructuras columnares, como se observa en las imágenes de la Figura 20. El NEG se ha adaptado totalmente a las formas de la plantilla produciendo una superficie altamente rugosa, a pesar de haber rellenado parte de los grandes huecos generados por el ataque químico y aportando su propia rugosidad proveniente del proceso de deposición.

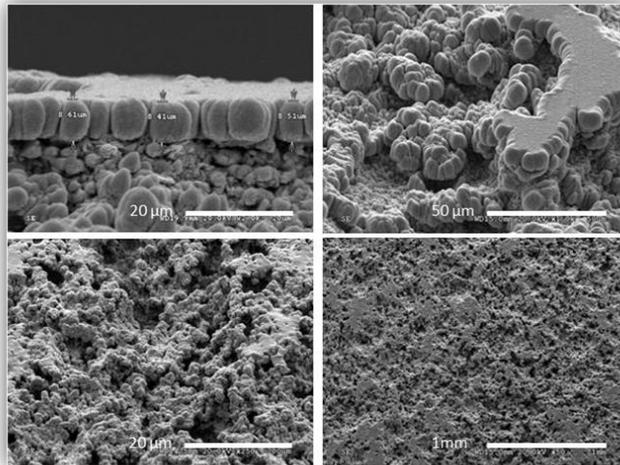


Figura 20. Imagen SEM de las muestras de aluminio rugoso recubiertas con NEG. En la parte superior las muestras atacadas durante 60s, en la parte inferior la muestra atacada durante 150s.

La superficie se analizó por XPS para definir los elementos presentes en la superficie y posteriormente para conocer el estado de oxidación tras el proceso de activación de las muestras. En el espectro de rayos X de la Figura 21 se observa los elementos en superficie de las muestras. Los picos del espectro corresponden a los elementos del recubrimiento, una mezcla de Ti, Zr y V, este es suficientemente homogéneo y grueso para no apreciar el sustrato de aluminio, tampoco se detectan elementos contaminantes. En el espectro de difracción se aprecia la naturaleza amorfa del recubrimiento, el pico grueso entre 35° y 42° representa el recubrimiento mientras que el pico de gran intensidad a 45° corresponde al aluminio del sustrato. A 38° se observa un pico que sobre sale que se corresponde con el $\text{Ti}_{19}\text{Zr}_{40}\text{V}_{41}$ [3].

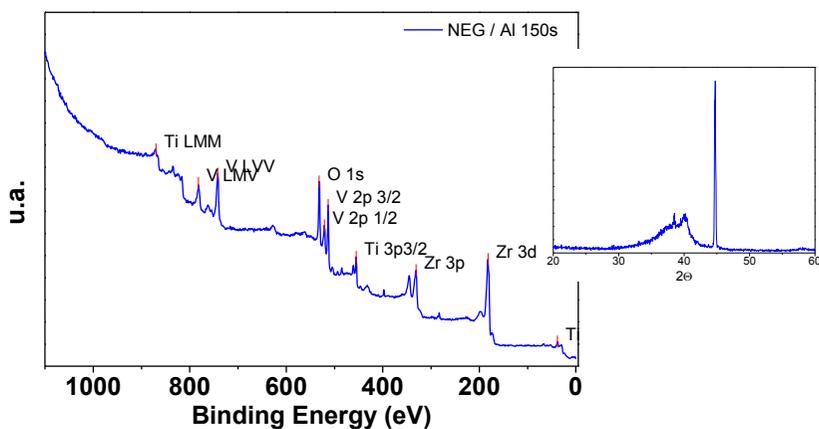


Figura 21. Espectros de XPS y XDR del NEG sobre una plantilla de aluminio rugoso atacado durante 150s.

En la siguiente Figura 22 podemos observar la concentración de las capas del recubrimiento y la interface con el sustrato obtenido mediante *Globe Discharge optical emission spectroscopy* (GDOES), para el caso de la referencia lisa de NEG se tiene una transición típica de lámina delgada hacia el sustrato de acero inoxidable. Mientras que en las muestras rugosas la transición es más prolongada, los elementos del recubrimiento y el sustrato se entrecruzan durante 15 μm de profundidad, hasta solo ver la presencia del sustrato de aluminio. En la muestra lisa se observa la presencia de la aleación que conforma el NEG, con un porcentaje de 45% de V, 30% de Ti y 20% de Zr y el resto de O_2 . Sin embargo en la muestra rugosa estos valores son ligeramente diferentes probablemente por presentar mayor concentración de O_2 cerca del 10%. El porcentaje de V está cerca del 40%, 26,3% de Ti y 24,4% de Zr. Estas diferencias puede ser un efecto del ataque químico al que se ha sometido el sustrato de aluminio.

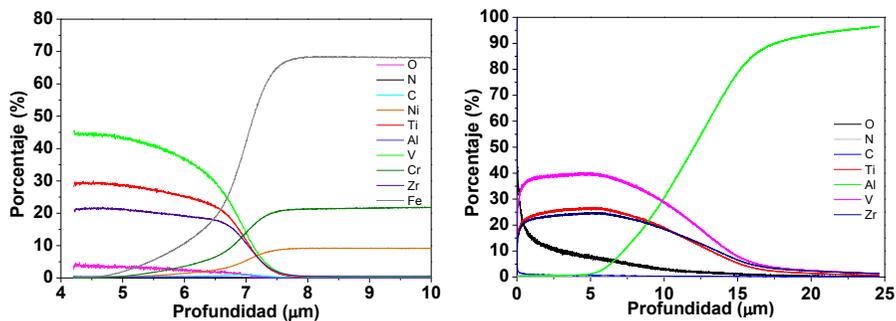


Figura 22. GDOES perfil de profundidad, a la derecha muestra lisa del NEG sobre acero inoxidable y a la izquierda NEG sobre aluminio rugoso (1min).

5.3.2. Coeficiente de emisión secundaria del NEG / Al rugoso.

Estudios realizados en el CERN han concluido que la rugosidad es positiva para la capacidad de bombeo del *Getter* no solo porque aumenta la capacidad de almacenamiento sino también la probabilidad de adhesión de las moléculas sin aumentar el tiempo necesario para la activación [3]. Sin embargo, hasta el momento no se han estudiado los efectos de la rugosidad en el coeficiente SEY del NEG. A continuación veremos cómo afectan los distintos grados de rugosidad inducidas sobre el sustrato de aluminio mediante ataque químico en el recubrimiento de NEG. En la Figura 23 se presenta el SEY de las muestras rugosas recubiertas con NEG en función de la energía primaria y el tiempo de ataque químico, sin activación. El coeficiente máximo disminuyó de $\sigma_{\text{max}}=1.4$ para el NEG liso a $\sigma_{\text{max}}=1.2$ para el NEG sobre la muestra atacada durante 60s, para la muestra de 120s $\sigma_{\text{max}}=1.1$ mientras que finalmente se obtiene un $\sigma_{\text{max}}=0.9$ en el NEG de la muestra más rugosa a 150s de ataque químico sobre el aluminio. Nuevamente, la variación en la rugosidad superficial hace que el SEY de las muestras porosas sea mucho menor que el de la superficie lisa,

consiguiendo una reducción del SEY de hasta un 35% con respecto al NEG depositado sobre la superficie lisa.

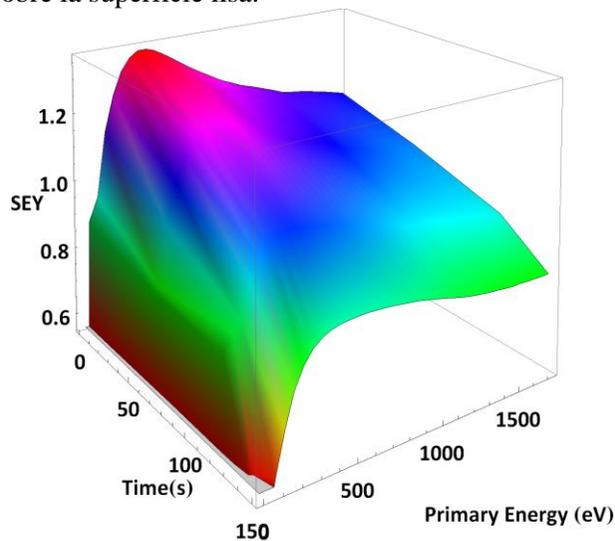


Figura 23. SEY del NEG sobre las muestras de aluminio rugoso atacado durante distintos tiempos. Medida realizada inmediatamente después del *sputtering* y antes de la activación.

Como se aprecia en las imágenes SEM la superficie de las muestras es una combinación de la rugosidad propia del sustrato (generado por el ataque químico) y de la estructura granular original del recubrimiento. En la Figura 24 se aprecia la aportación a la rugosidad del NEG sobre un sustrato liso de acero inoxidable. El recubrimiento tiende a formar esferas de entre 100 y 200nm, algo bastante rugoso para este tipo de recubrimientos. Es de destacar que las actuales condiciones de evaporación del NEG derivan de un arduo estudio y son las que proporcionan mayor rugosidad superficial al *coating*.

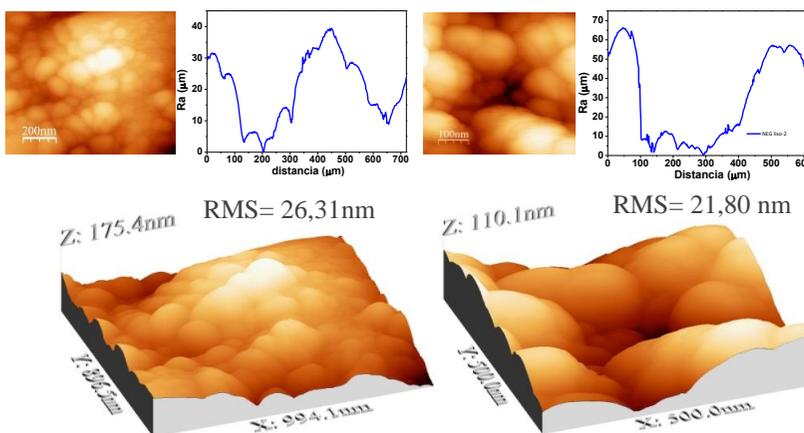


Figura 24. Imagen AFM del NEG depositado sobre un sustrato liso.

Sin embargo, la rugosidad del sustrato de aluminio atacado químicamente es muchísimo mayor, tanto que no es posible medirla con el AFM por lo que recurrimos a la perfilometría para determinar la rugosidad resultante tras la deposición del NEG. En la Figura 25 se aprecia la rugosidad de las muestras antes y después de depositar el NEG.

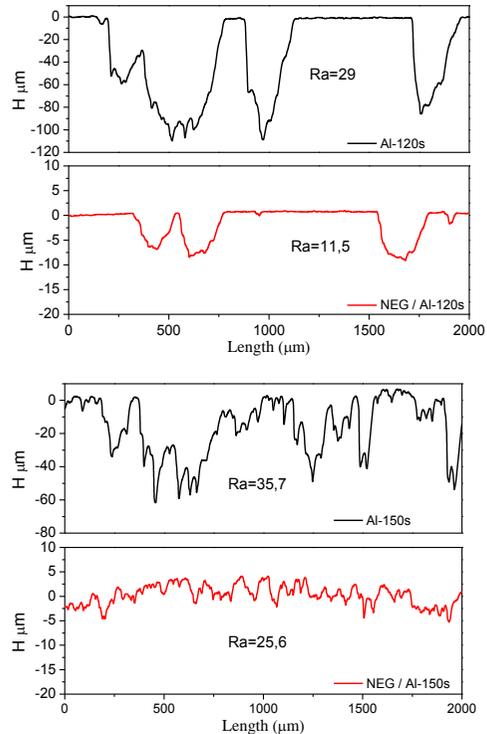


Figura 25. Perfil de rugosidad de las muestras atacadas durante 120s y 150s antes y después de la deposición del NEG, en este caso el R_a se presenta en micras.

Es fácil ver como el recubrimiento rellena en gran medida los pozos generados por el ataque químico en el aluminio. Sin embargo, como muestran los resultados del SEY la rugosidad es suficiente para disminuir la emisión secundaria. La pequeña rugosidad aportada por el depósito aunque no parece significativa redondea los picos y extremos que pueden generar efecto de campo en la superficie, mejorando así las condiciones del sustrato.

5.3.3. Activación del NEG/Al rugoso.

Durante la activación del NEG los átomos de oxígeno se mueven desde la superficie oxidada al interior del sólido. El proceso se puede describir termodinámicamente a partir de la energía libre de formación (energía de Gibbs) de los óxidos y la de la disolución del oxígeno en el sólido, por átomo de oxígeno en una disolución infinita. Teniendo en cuenta que es una reacción de fases en un sistema multicomponente se tiene:

$$\Delta G_{ox} = \Delta H_{ox} - T\Delta S_{ox}$$

$$\Delta G_{dis} = \Delta H_{dis} - T\Delta S_{dis}$$

Donde ΔG es la energía libre de formación del óxido (ox) y de la disolución del oxígeno en el sólido (dis), el ΔH y ΔS es la variación de entalpía y entropía de ambos estados respectivamente.

Cuando la energía de formación es negativa el proceso se puede dar de forma espontánea. Entonces, cuando $\Delta G_{ox} < \Delta G_{dis}$ se ve favorecido la oxidación de la superficie y por tanto se inhibe la disolución del oxígeno en el sólido. Mientras que para $\Delta G_{ox} = \Delta G_{dis}$ existe equilibrio entre las fases lo que nos permite determinar el límite de solubilidad del oxígeno en el sólido. Para el caso particular donde $\Delta G_{ox} > \Delta G_{dis}$ la disolución siempre es permitida:

$$\Delta H_{ox} - T\Delta S_{ox} > \Delta H_{dis} - T\Delta S_{dis}$$

Donde se obtiene:

$$\Delta H_{ox} - \Delta H_{dis} > -T(\Delta S_{dis} - \Delta S_{ox})$$

El término de la derecha (temperatura y entropía) siempre es negativo, por tanto en el caso de que el valor absoluto de ΔH_{dis} sea mayor que la ΔH_{ox} la disolución es permitida termodinámicamente y es independientemente de la temperatura hasta alcanzar el límite de solubilidad, entonces, la entropía juega un papel fundamental. Por esto para el Ti y el Zr el límite de solubilidad no depende mucho de la temperatura. Mientras que para el V la diferencia de energía libre de formación si depende de la temperatura [3][21].

Durante la activación los metales de la superficie del NEG se reduce progresivamente, esto se consigue calentando la muestra a una temperatura suficientemente alta para descomponer los óxidos y promover la difusión del oxígeno desde la superficie al interior del material. Por tanto, se puede relacionar el estado de oxidación de la superficie con el grado de activación del material. La completa activación del NEG permite en un máximo de velocidad de bombeo y un mínimo de contaminación en superficie. El estado de oxidación de las muestras se analizó mediante XPS. En este sistema, además, el conjunto de cámaras de vacío permitió el estudio del SEY antes y después del proceso de activación, así como la activación en vacío sin necesidad de exponer la muestra al aire.

La activación se llevó a cabo dentro del equipo de UHV durante 1h a 250°C, las muestras fueron analizadas posteriormente, cada muestra se activó y analizó separadamente. Tras la activación, el espectro de XPS muestra como los picos de Ti, Zr y V se desplazan a menores energías de enlace, como se observa en la Figura 26. Al estar expuesto al aire el titanio en su nivel atómico

$3d^5$ tiene una energía de enlace de 258,5, después del proceso de activación (cuando el oxígeno se difunde al interior del recubrimiento) el Ti se desplaza a menores energías, se hace más metálico. Con el Vanadio ocurre lo mismo, lo que indica el grado de activación y la limpieza de la superficie en estudio. También se aprecia una reducción importante de la cantidad de oxígeno en superficie, lo que claramente es un síntoma de lo que está ocurriendo. Sin embargo, El Zr presenta inicialmente energía de enlace de alrededor de 182eV, cuando se activa su nivel atómico debería de desplazarse a energías menores (178,7eV) ambos picos. Se observa un ensanchamiento del pico hacia menores energías que podría corresponderse con la reducción que está sufriendo la superficie pero no llega a definirse. Esto nos indica que la se podría haber necesitado más tiempo para obtener una activación completa o que la superficie se contaminó o envenenó con los gases del sistema.

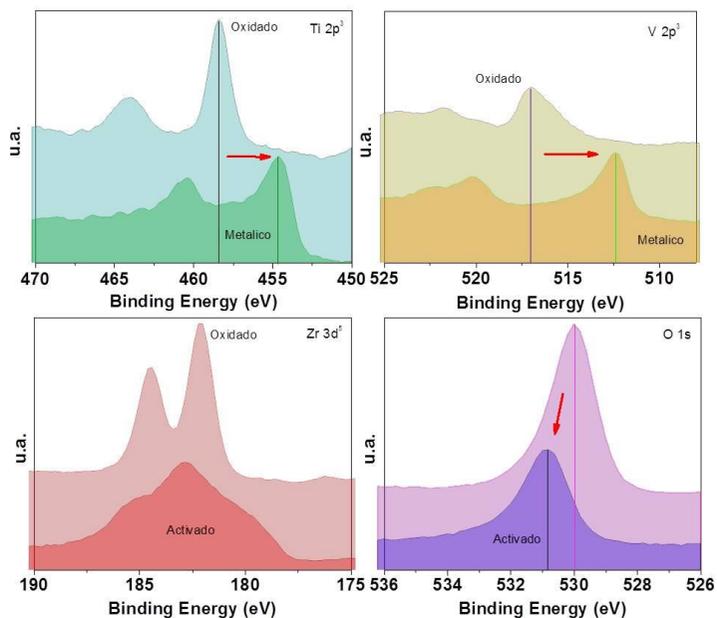


Figura 26. Proceso de activación del NEG observado mediante los espectros XPS de las regiones atómicas del Ti, V, Zr y C.

El NEG puede resultar envenenado por varios factores, los más importantes son: 1.- por exposición al aire, 2.- por gases residuales en el siste de vacío donde se estudia o aplica.

Cuando la superficie del NEG se expone al aire, el material se desactiva haciendo que la superficie se cubra nuevamente de óxidos y carbono. Cuando el material es nuevamente activado el oxígeno se disuelve nuevamente en el *bulk*, por lo que el NEG tiene una vida útil limitada por la cantidad de

oxígeno que puede absorber tras su exposición al aire, lo que produce un envenenamiento paulatino.

El envenenamiento por gases residuales en el sistema de vacío puede ser muy común ya que al abrir y cerrar el equipo y/o al realizar un calentamiento para activar las muestras, tanto el sistema como la muestras desgasifican masivamente. Esto puede ser muy perjudicial para los resultados y puede incluso crear la falsa impresión de que la superficie está contaminada o que el recubrimiento no se logro de la forma esperada. Este problema es difícil de solucionar ya que la contaminación puede provenir de la misma muestra. La prevención pasa por el correcto mantenimiento de los sistemas en vacío, cambiar el sistema de bombeo a bombas secas que no utilicen aceites, desgasificar las piezas previamente o dejar las muestras en el sistema de vacío durante por lo menos 1 día antes de hacer la activación mediante temperatura. El envenenamiento por el sustrato puede darse en casos donde la base sobre la que se aplica el recubrimiento puede presentar gran cantidad de óxido en superficie. En este caso la difusión del oxígeno desde el sustrato al recubrimiento debe ser estudiado. Para saber si la capa de óxido del sustrato puede afectar la activación, se debe averiguar la distancia máxima que debe difundir el O_2 desde la interfaz del aluminio, si resulta igual al espesor del recubrimiento entonces puede estar interfiriendo en la activación del NEG.

Cuando los tubos del acelerador se montan en el sistema la zona se “hornea” para alcanzar el mejor vacío posible. Durante este proceso el NEG es activado, como se ha comentado antes la activación a una temperatura de entre 150 y 350°C permite alcanzar las condiciones óptimas de funcionamiento de estas superficies. El grado de activación depende tanto de la temperatura de activación como del tiempo en el que se aplica. Se puede obtener el mismo grado de activación a 200°C durante una hora que a 170°C durante 1 día [3]. Después de 1 hora a 250°C las muestras se dejaron enfriar en vacío y se midió la emisión secundaria de electrones que se resume a continuación.

5.3.4. Coeficiente emisión secundaria del NEG / Al rugoso activado.

En la Figura 27 se observa el SEY de las muestras después de la activación a 250°C. La gráfica nos muestra que el coeficiente disminuyó significativamente tras la activación, el NEG de referencia liso tiene un coeficiente de 1,2. Como era de esperar, el SEY en las muestras rugosas está muy por debajo de la muestra lisa. El NEG/Al 60s tienen un $\sigma_{max} = 1,0$ mientras que para el Al de 120s el σ_{max} es de 0,9 y para la muestra más rugosa el NEG presenta un σ_{max} de 0,8. Es decir, El SEY disminuye a medida que aumenta la rugosidad. Valores tan bajos del coeficiente de emisión no se habían obtenido anteriormente para este recubrimiento, estos resultados son

de gran utilidad ya que pueden mejorar los recubrimientos utilizados actualmente en los aceleradores de partículas y en otros dispositivos expuestos al efecto multipactor.

Para las muestras de NEG sobre la plantilla rugosa, el SEY es mucho menor después de la activación del recubrimiento esto se debe a que tras el proceso de activación la superficie se encuentra limpia, libre de óxidos, y se sabe que los metales limpios presentan un coeficiente menor que los óxidos. Además, como ya se ha visto en todas las superficies con alta relación de aspecto, la rugosidad inducida sobre la superficie del NEG produce poros que dificultan el escape de los electrones, pudiendo llegar a neutralizar la aparición de la nube de electrones y el multipactor (que suele observarse para SEY por encima de 1,1-1,2).

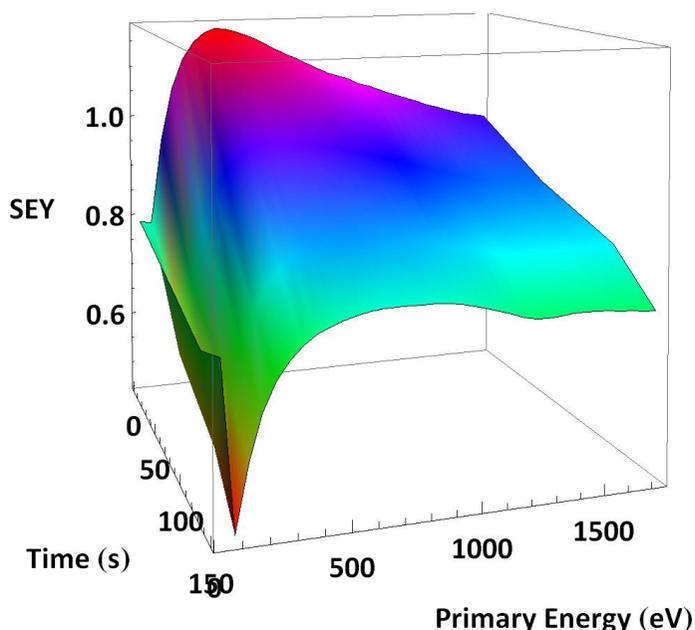


Figura 27. SEY de las muestras de NEG sobre aluminio rugoso activadas a 250°C durante 1h.

Si comparamos la variación del SEY en función del tiempo de reacción del aluminio rugoso antes y después de la activación del NEG se tiene la siguiente curva, donde se observa la misma tendencia de disminución del SEY en función del tiempo de reacción en ambos casos, totalmente dependiente de la rugosidad superficial. La activación del NEG genera una disminución del SEY de 14% para la muestra lisa mientras que para las muestras rugosas intermedias disminuye cerca de un 20%. Sin embargo, para la muestra más rugosa el coeficiente apenas ha disminuido un 9%. Esto puede indicar un punto de inflexión en la tendencia del SEY o bien que a mayor rugosidad

mayor presencia de óxido de superficie que puede estar limitando la capacidad de activación del NEG.

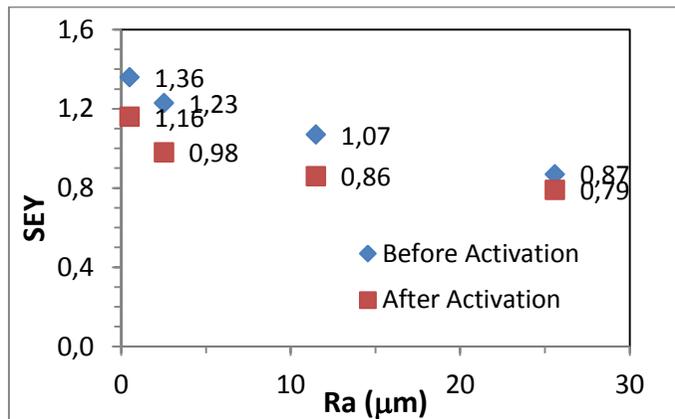


Figura 28. SEY antes y después de la activación en función del tiempo de reacción del sustrato en HCl.

El aluminio atacado químicamente proporciona un sustrato adecuado para depositar los materiales tecnológicos más utilizados en la industria aeroespacial y de aceleradores de partículas. La rugosidad inducida por el ataque químico genera la superficie ideal para que los recubrimientos se adhieran fácilmente al sustrato, además proporciona una alta relación de aspecto que mejora significativamente el coeficiente de emisión de los materiales tecnológicos como el a-C y NEG. Estos recubrimientos redondean las puntas y extremos del sustrato disminuyendo el coeficiente SEY hasta un 20% comparando el NEG del aluminio liso con el rugoso tras la activación. Mientras que el a-C depositado sobre el aluminio rugoso /150s reduce el coeficiente SEY en un 30% con respecto al carbono liso. El valor más bajo obtenido en esta investigación corresponde a las escamas de grafeno que presentan un SEY de 0,65.

Bibliografía

- [1] B. Qian and Z. Shen, "Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates.," *Langmuir*, vol. 21, no. 20, pp. 9007–9, Sep. 2005.
- [2] B. Henrist, "The secondary electron yield of TiZr and TiZrV non-evaporable getter thin film coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, no. 1–2, pp. 95–102, Mar. 2001.
- [3] A. Prodromides, "Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications," Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2002.
- [4] P. Chiggiato and P. Costapinto, "Ti–Zr–V non-evaporable getter films: From development to large scale production for the Large Hadron Collider," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2, pp. 382–388, Oct. 2006.
- [5] C. Y. Vallgren, A. Ashraf, S. Calatroni, P. Chiggiato, P. C. Pinto, H. P. Marques, H. Neupert, M. Taborelli, W. Vollenberg, I. Wevers, and K. Yaqub, "Low Secondary Electron Yield carbon coating for electron cloud mitigation in modern particle accelerators," in *Proceeding of IPAC 2010*, 2010, pp. 3–5.
- [6] J. Luo, P. Tian, C.-T. Pan, A. W. Robertson, J. H. Warner, E. W. Hill, and G. A. D. Briggs, "Ultralow secondary electron emission of graphene.," *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 1047–55, Feb. 2011.
- [7] L. Reimer, *Scanning Electron microscopy*, 2^o Edition. New York, 1998.
- [8] G. Speranza and L. Minati, "Characterization of C-based materials: The evaluation of sp² and sp³ hybrids," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 4–7, pp. 1321–1324, Apr. 2007.
- [9] A. Shih, J. Yater, P. Pehrsson, J. Butler, C. Hor, and R. Abrams, "Secondary electron emission from diamond surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 1860, no. 1997, 2012.
- [10] I. Caretti, "Síntesis y caracterización de recubrimientos BC_xN_y para aplicaciones tribológicas," Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [11] J. M. Ripalda, I. Montero, L. Vázquez, D. Raboso, and L. Galán, "Secondary electron emission and photoemission studies on surface films of carbon nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 4, p. 043513, 2006.

- [12] C. Yin Vallgren, G. Arduini, J. Bauche, S. Calatroni, P. Chiggiato, K. Cornelis, P. C. Pinto, B. Henrist, E. Métral, H. Neupert, G. Rumolo, E. Shaposhnikova, and M. Taborelli, “Amorphous carbon coatings for the mitigation of electron cloud in the CERN Super Proton Synchrotron,” *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams*, vol. 14, no. 7, p. 071001, Jul. 2011.
- [13] a K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene.,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–91, Mar. 2007.
- [14] a. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and a K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, Jan. 2009.
- [15] K. S. Novoselov, a K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a a Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films.,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–9, Oct. 2004.
- [16] M. S. Chung and T. E. Everhart, “Simple calculation of energy distribution of low-energy secondary electrons emitted from metals under electron bombardment,” *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 2, p. 707, 1974.
- [17] H. Hibino, H. Kageshima, and M. Nagase, “Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 37, p. 374005, Sep. 2010.
- [18] C. Benvenuti, “Vacuum properties of TiZrV non-evaporable getter films,” *Vacuum*, vol. 60, no. 1–2, pp. 57–65, Jan. 2001.
- [19] F. Le Pimpec, R. E. Kirby, F. King, and M. Pivi, “Properties of TiN and TiZrV Thin Film as a Remedy Against Electron Cloud 1,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, no. April 2005, pp. 1–25.
- [20] D. Kisika, V. G. St, M. E. D. Toplotno, S. Avdiaj, B. Bati, and B. Erjavec, “OXYGEN DIFFUSION IN THE NON-EVAPORABLE GETTER St 707 DURING HEAT TREATMENT,” *Spectroscopy*, vol. 45, no. 1, pp. 33–37, 2011.
- [21] Axel Grob, *Theoretical Surface Science*. Ulm, Germany: ISBN 978-3-540-68966-9, 2009.

Capítulo 6: Plata microestructurada



Capítulo 6: Plata microestructurada.

Contenido

Capítulo 6: plata microestructurada.	151
6.1. Recubrimientos de plata microestructurada sobre aluminio rugoso.	151
6.1.1. Morfología y composición química del Ag / Al rugoso.	151
6.1.2. Emisión secundaria del Ag / Al rugoso.	155
6.2. Recubrimientos de plata microestructurada sobre plata.	160
6.2.1. Morfología y composición química del AgMs / Ag tesat. ..	160
6.2.1. Emisión secundaria de electrones de Ag microestructurada/Ag electrolítica.	163
6.2. Filtros de guía de onda de radio frecuencia.	166
6.3.1. Aplicación de reducción auto-catalítica en filtros.	168
6.3.2. Morfología y composición química de las muestras.	169
6.3.3. Emisión secundaria de electrones de los filtros de guías de onda.	173
6.3.4. Test multipactor en los filtros de guías de ondas.	178
Bibliografía.	182

Capítulo 6: Plata microestructurada.

6.1. Recubrimientos de plata microestructurada sobre aluminio rugoso.

La plata es uno de los metales más usados dentro de la industria espacial como recubrimiento de diversos dispositivos, entre los que se encuentran los filtros de Radio Frecuencia. La mayoría de los elementos electrónicos utilizados para transmitir las señales en los satélites están recubiertos de una fina capa de plata que asegura su conductividad y disminuir las pérdidas por inserción (*skin losses*) de la señal, sin embargo, la plata presenta un alto coeficiente SEY. El σ_{\max} de la plata limpia puede llegar a 1,8, mientras que una plata expuesta al aire genera un valor de coeficiente por encima de 2,4. Esto no es conveniente para las aplicaciones en los filtros de las guías de ondas ya que adelanta la aparición del poco deseado efecto multipactor. Nuevamente, con la finalidad de disminuir el SEY de la plata usamos sustratos de aluminio rugoso (obtenido mediante ataque químico) como plantilla. La plata microestructurada (AgMs) se depositó mediante una reacción autocatalítica (descrita en el capítulo 2 apartado 2.1.5). Para obtener diferentes estructuras y rugosidades del recubrimiento de plata se variando los distintos parámetros de reacción obteniéndose resultados muy prometedores que se resumen a continuación.

6.1.1. Morfología y composición química del Ag / Al rugoso.

Los recubrimientos de plata por reducción autocatalítica se llevaron a cabo sobre sustratos de aluminio, tanto liso como rugoso, el objetivo principal era determinar las condiciones de adherencia y rugosidad adecuadas para conseguir recubrimientos de baja emisión secundaria. Se sabe que las superficies rugosas disminuyen la emisión secundaria de electrones, por tanto, se utilizó el aluminio rugoso obtenido por ataque químico de láminas de 99,5% de pureza con HCl al 32% como plantilla para depositar la plata. El aluminio se sumergió en el ácido durante distintos tiempos a temperatura ambiente, obteniéndose distintos grados de rugosidad (ver capítulo 5 apartado 4.1). Estas muestras se recubrieron con plata siguiendo el procedimiento explicado en el capítulo 2, apartado 2.1.4, obteniéndose diferentes estructuras. El objetivo principal es aumentar la rugosidad utilizando el sustrato y la plata micro-estructurada, esta última además mejora la conductividad y disminuye las pérdidas de inserción en las muestras. Las superficies obtenidas presentan una coloración gris variando de un gris brillante a uno mate y oscuro. La morfología resultante se estudió con un microscopio de emisión de campo y las imágenes se presentan en la siguiente Figura 1. Como se observa en las imágenes FE-SEM de la Figura 1(a) la plata se deposita sobre el aluminio liso

en forma laminar, estas hojas planas se acumulan desordenadas en ciertos puntos de la superficie sin cubrirla completamente. Mientras, en las superficies rugosas parecen ordenarse, más comúnmente, en forma de flor (hortensia) con una estructura fractal en sus hojas, como se aprecia en la Figura 1(b). Mientras en la imagen (c) se observa que al utilizar la agitación magnética se obtiene un cambio en la estructura que muestra la formación de esferas de plata tipo ovollo o coliflor. Finalmente cuando la reacción se lleva a cabo sin agitación la estructura que resultante tiene forma de espigas entrecruzadas que generan una red altamente porosa.

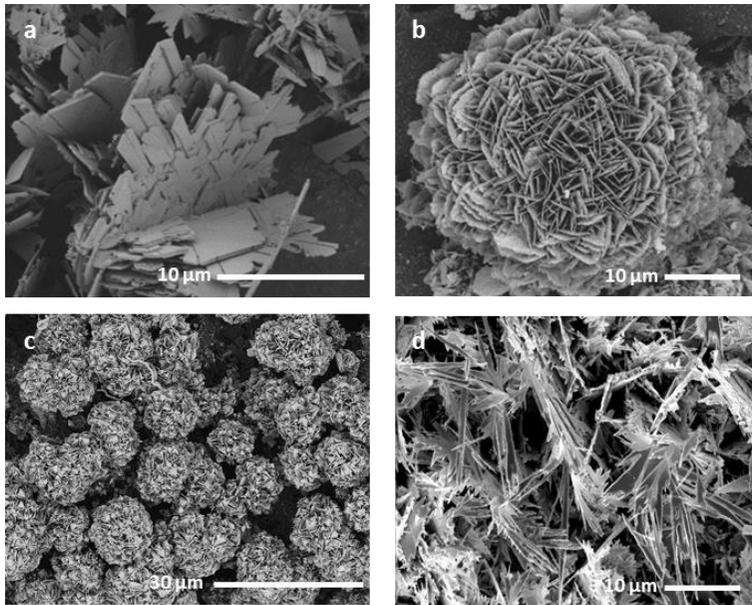


Figura 1. Imágenes SEM de aluminio recubierto con plata mediante *electroless* imágenes (a) corresponde a las hojas depositadas sobre el aluminio liso. En las demás imágenes se aprecia la plata depositada sobre el aluminio rugoso. La imagen d muestra la estructura en forma de flor obtenida mediante agitación por ultrasonido, mientras que la imagen c, en forma de coliflor, fue obtenida por agitación magnética, finalmente la imagen d es el crecimiento de la plata sin ningún tipo de agitación.

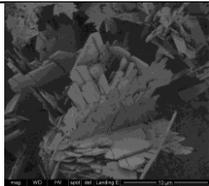
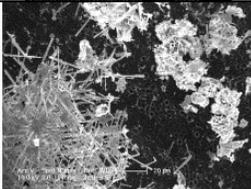
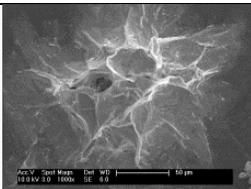
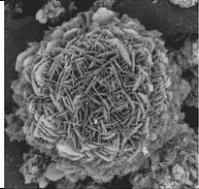
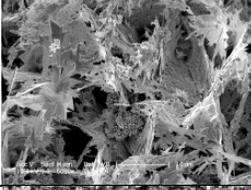
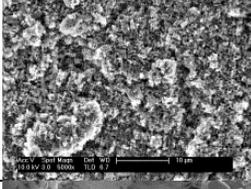
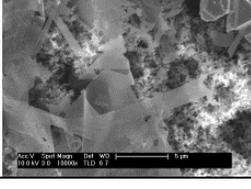
La formación de la estructura de flor parece tener preferencia por los bordes y agujeros generados durante el ataque con HCl sobre el aluminio, este comportamiento se ha observado también en [1] donde se aprecia un patrón de formación de las flores en las zonas de defectos como rayas o rasguños del aluminio o los pozos obtenidos tras el ataque químico. Se han observado dos tipos de flores en las muestras preparadas, algo más parecido a un ovillo, como en [2], como una flor compactada y flores tipo hortensia con hojas entrecruzadas y separadas. También se aprecia que, mientras en el aluminio liso la plata no se deposita por toda la superficie, en las muestras rugosas el recubrimiento es masivo y bastante bien distribuido. Variando las condiciones de reacción, como la agitación o la concentración de los iones de plata, se obtuvieron distintas estructuras, algo que también se observa en [3]. Cuando

las muestras son depositadas usando agitación magnética parece haber más presencia de ovillos y flores compactas, mientras que la utilización del ultrasonido aumentó la presencia de flores grandes de hojas separadas. Cuando no se utiliza ningún tipo de agitación se observa la aparición de hojas y espigas largas y entrecruzadas produciendo un entramado bastante completo que en función del tiempo de reacción, se hace más denso.

La imagen (b) de la figura 1 se aprecia el aluminio depositado durante 30min de reacción, las láminas de plata han crecido dispersas por toda la superficie formando estructuras en forma de flores de entre 5 y 10 μm aproximadamente. Cuando la muestra permanece más tiempo en la solución, la superficie parece más densamente poblada y la estructura de la flor más ancha, con algunas estructuras entre 20 y 50 μm de diámetro. En la muestra lisa (a), sin embargo, se aprecian estructuras mayores a 20 μm de diámetro pero con zonas sin depositar, lo que afirma la teoría de la preferencia por sitios rugosos, esquinas y puntas, un comportamiento similar se observa en la artículo [4] donde láminas de cobre son tratadas con papel de lija para alterar la superficie, tras lo cual el depósito de plata presento más formaciones tipo flor. El estudio de las imágenes SEM nos muestra que la densidad de formación de las estructuras es mayor según aumenta el tiempo de reacción.

Variando las condiciones de preparación se consiguieron distintos tipos de estructuras consiguiendo variar entre hojas, flores, espinas y helechos. Es importante destacar que la variación en la agitación (magnética o por ultrasonido) también arroja variaciones en las estructuras formadas, siendo así que las flores pueden ser más compactas tipo esferas o con hojas más definidas y separadas, similar a una rosa del desierto, como se reporta en [5].

Tabla II. Condiciones de reacción y resultado.

Material	Sustrato	Reacción	Agitación	Estructura
Al	Liso	AgNO ₃ +TEA+H ₂ O	Ultrasonido	
			-	
		AgNO ₃ +H ₂ O	Ultrasonido	
	rugoso	AgNO ₃ +TEA+H ₂ O	Ultrasonido	
			-	
		AgNO ₃ +H ₂ O	Ultrasonido	
			-	

Esta gran variedad de estructuras obtenidas se debe a la influencia que ejercen las condiciones en las que ocurre la reacción, como la concentración de los iones de plata, la temperatura, la agitación, sobre la microestructuración de la plata. Cuando la concentración de plata esta entre 0,02 y 0,03 M se producen gran cantidad de estructuras laminares agrupándose en forma de flores, estas dendritas de plata se forman porque la reacción está limitada por la difusión de los iones de plata en la disolución. En las reacciones líquidas el proceso primario de transporte es la difusión, los iones son sometidos al movimiento browniano reaccionando con la superficie para formar agregados de partículas de plata [6], estos cúmulos de partículas van orientándose para minimizar la energía superficial formando las estructuras de hojas o flores observadas en las imágenes. En la Figura 2 se muestran la imagen FE-SEM de la flor de plata vista lateral, donde se aprecia la altura de la microestructura entre 25 - 40 μm en promedio. La imagen de la derecha se observa un detalle de las láminas u hojas que conforman la estructura en flor. Estas láminas presentan espesores de entre 25 y 50 nm, Las hojas crecen en capas en forma fractales, lo que le da esa similitud con flores. El crecimiento fractal también se aprecia cuando las muestras se depositan sin ningún tipo de agitación manteniendo la reacción sin exposición a la luz, en este caso no se forman hojas tan bien delimitadas sino una mezcla de láminas más pequeñas que se intercalan a lo largo de toda la superficie.

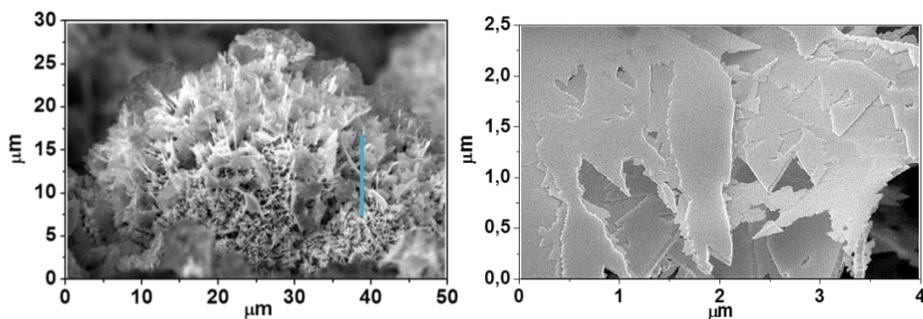


Figura 2. Estructura fractal de las microfiores de plata. En la imagen (a) detalle de la hoja de las flores, la plata cristaliza en forma de lámina de entre 25 y 50nm de espesor. (b) estructura en forma de flor obtenida por agitación ultrasónica vista de canto.

6.1.2. Emisión secundaria del Ag / Al rugoso.

Tras depositar la plata microestructurada sobre el sustrato de aluminio rugoso se realizaron las medidas de emisión secundaria. Para ver cómo afecta el sustrato se utilizó aluminio atacado durante distintos tiempos, como ya se hizo para el carbono y el NEG. Para determinar cómo afecta la plata se realizaron recubrimientos con distintas condiciones: variando el tiempo de reacción, usando distintas concentraciones y con distintos tipos de agitación (magnética, ultrasonido y sin agitación).

Ag depositada con parámetros constantes con distinta rugosidad en el sustrato.

Empezaremos mostrando los resultados de la plata depositada sobre sustratos con distinta rugosidad pero manteniendo el tiempo de reacción constante y variando la rugosidad de la plantilla de aluminio como sustrato. Así se observa, en la Figura 3, la variación del SEY para un mismo depósito de plata sobre distinta rugosidad del sustrato.

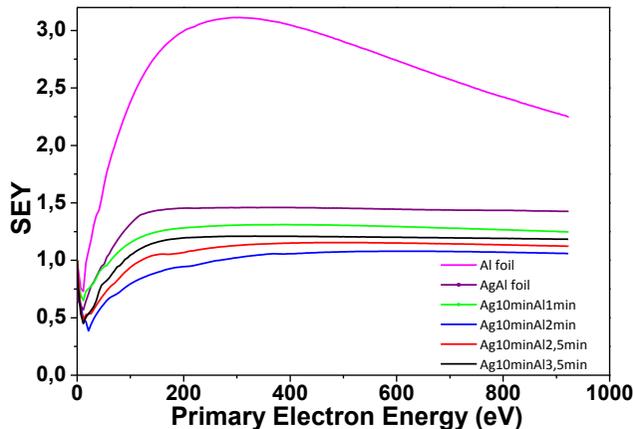


Figura 3. SEY de la plata nanoestructurada sobre distintos grados de rugosidad del aluminio atacado químicamente (Al 1min Ra=3, Al2min Ra=29, Al 2,5min Ra=35,7 y Al 3,5min Ra=4,2). La reacción de deposición se llevó a cabo durante 10 min en todas las muestras.

Es fácil apreciar como el SEY de las muestras recubiertas con plata es mucho menor que el coeficiente del sustrato sin recubrir. Cuando la plata se deposita sobre un sustrato liso se obtiene un SEY de 1,46, mientras que al depositar la plata sobre el aluminio atacado durante 1 min el SEY disminuye a 1,3, sobre el Al de 2min $\sigma_{\text{máx}} = 1,1$. Ag sobre Al de 2,5min de ataque químico aumenta discretamente el valor a $\sigma_{\text{máx}} = 1,1$ y sigue aumentando a $\sigma_{\text{máx}} = 1,2$ para la plata que recubre el aluminio atacado durante 3 min. Estos datos están en concordancia con los resultados obtenidos hasta el momento y directamente relacionado con la rugosidad del sustrato. Como es lógico, el SEY del aluminio liso recubierto con plata es menor que la del sustrato liso, esto se debe a que la plata presenta menor emisión que el aluminio, además, la estructura de láminas amontonadas que se forma al depositar la plata contribuye a disminuir el SEY ya que induce una pequeña rugosidad. Cuando se usa la plata sobre el aluminio rugoso se observa una disminución del coeficiente mucho más acusada. En estas muestras la plata se deposita formando de flores micrométricas (láminas entrecruzadas) que producen intrincadas formas, la rugosidad producida por las microestructuras actúa como trampa de electrones induciendo la reabsorción de estos en el material y, por ende, reduciendo la emisión secundaria. Como se comentó en el capítulo 5 apartado 5.1.2, las muestras que presentan mayor rugosidad son las

de aluminio atacado durante 120 y 150s, justamente las que han resultado con menor emisión secundaria. Aunque en este caso es ligeramente más baja la muestra de 120s. Esta diferencia puede deberse a que la rugosidad propicia la nanoestructuración de la plata, sin embargo, cuando los pozos son muy hondos la rugosidad de las microestructuras puede pasar un desapercibida en la rugosidad del sustrato produciendo un efecto menos marcado que en el caso de la muestra de 150s.

Ag depositado durante distintos tiempos de reacción sobre aluminio rugoso.

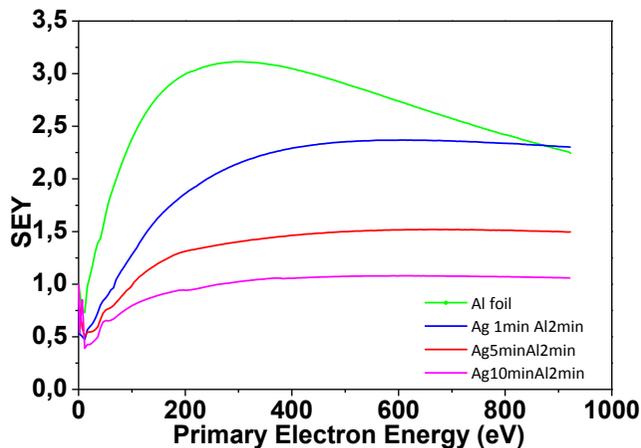


Figura 4. Coeficiente SEY del recubrimiento de plata obtenido en distintos tiempos sobre el aluminio rugoso de 120s.

Para estudiar la influencia del recubrimiento sobre el SEY se varió el tiempo de la reacción electroquímica para depositar distinto espesor de plata sobre un mismo sustrato rugoso, para esto utilizamos el aluminio atacado durante 2 min que fue el que mejor resultado arrojó al utilizar la plata. En la Figura 4 se presenta la comparativa del SEY para las distintas muestras. Tras sumergir el sustrato durante 1 min en la reacción se consigue un $\sigma_{\text{máx}} = 2,4$ de valor ligeramente mayor que el coeficiente del sustrato rugoso de 120s (2,2). Tras 5 min en la reacción se obtiene un $\sigma_{\text{máx}} = 1,5$ y tras 10min el $\sigma_{\text{máx}} = 1,1$. El mismo experimento se realizó para el sustrato atacado durante 3,5min, donde se observó plata en forma de flores del desierto, los resultados se muestran a continuación en la Figura 5. En esta gráfica se aprecia que tras 10 min la plata nanoestructurada genera un $\sigma_{\text{máx}}=1,5$ mientras que tras 20 y 30min se alcanza un coeficiente de 1,2. Si se permite a la reacción seguir durante 1 h y media la plata se vuelve un recubrimiento más compacto llenado huecos y produciendo un $\sigma_{\text{máx}}= 2,1$. Es evidente que al prolongar demasiado el *electroless* se rellena la rugosidad del sustrato produciendo el aumento del coeficiente. Cuando la reacción es corta y con agitación por ultrasonido los cristales de plata tienden

a formar estructuras con forma de rosa del desierto, es posible que estas estructuras se vean propiciadas por la rugosidad del sustrato, la plata puede tender a depositarse en el fondo de los pozos o en las esquinas del sustrato rugoso produciendo el crecimiento la estructura en estas formas de flor. Estas estructuras proporcionan una rugosidad o relación de aspecto adicional a la superficie que dificulta la salida de los electrones secundarios del material disminuyendo así el coeficiente de emisión secundaria.

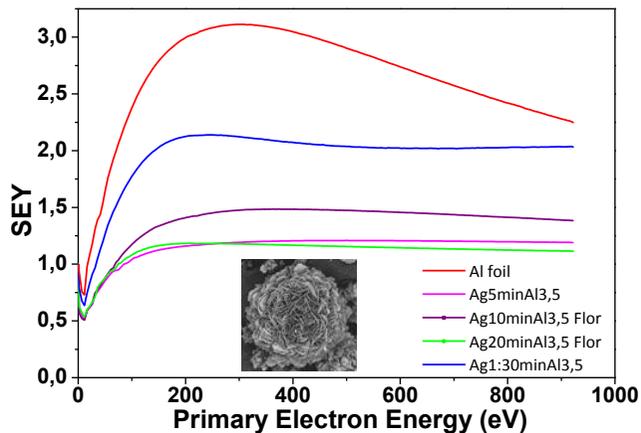


Figura 5. Comparación del SEY para distintos tiempo de deposición de la plata manteniendo el mismo sustrato rugoso de 3,5 min de ataque químico.

Cuando las muestras son depositadas sin utilizar agitación alguna, la emisión secundaria de electrones también disminuye. En este caso se dejaron las muestras con la misma concentración de plata en disolución durante distintos tiempos de reacción. Estas superficies crean, como se observó en la figura 1, un entramado de espigas y hojas muy denso y poroso. De esta forma se obtiene un σ_{max} de entre 1,2 y 1,1 para muestras depositadas durante 240min y 30min respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para las superficies de flores de Ag microestructuradas.

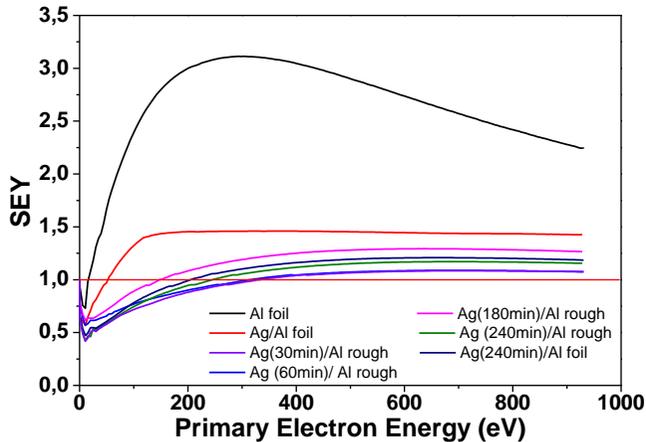


Figura 6. Comparación del coeficiente SEY para las muestras sin agitación y muestras con agitación.

Para mejorar su estabilidad al aire y asegurar que la conductividad eléctrica es máxima algunas muestras se recubrieron con 10nm de oro. Al evaluar el SEY de estas muestras se observa una disminución importante del coeficiente y, sobre todo, un aumento en el E_1 a mayores energías. Esto se debe a las ya conocidas formas esféricas que se depositan por *sputtering* del oro que nos permite obtener un E_1 por encima de 400eV para la muestra con plata de 20 min de reacción y sustrato de 1 min de ataque químico.

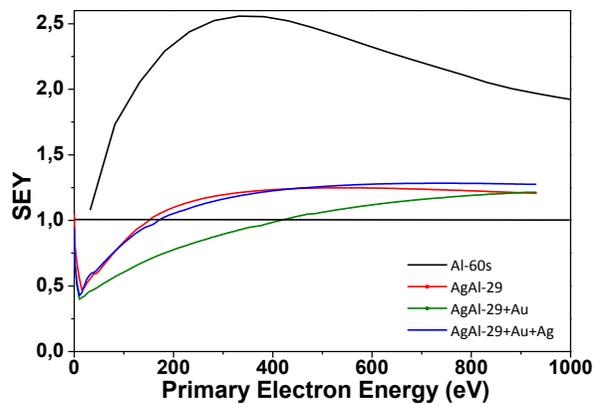


Figura 7. Comparación del SEY en las muestras de plata nanoestructurada sobre aluminio rugoso (atacado durante 1 min) con oro depositado por *sputtering*.

6.2. Recubrimientos de plata microestructurada sobre plata.

Una vez determinado que la reducción autocatalítica nos proporciona un medio sencillo y económico para depositar microestructuras de plata rugosas, se hicieron los ajustes necesarios para poder aplicar estos recubrimientos sobre materiales utilizados en los dispositivos de RF. Como parte del proyecto para la optimización de las superficies de los filtros de las guías de ondas se estudió la deposición de plata microestructurada sobre muestras lisas de plata electrolítica. Las muestras de plata electrolítica suministradas por la empresa alemana TESAT están fabricadas en las mismas condiciones que los dispositivos utilizados en los satélites.

Para depositar la plata microestructurada se aplicó la metodología de deposición química explicada en el apartado 2.1.4 del capítulo 2. En primer lugar las muestras de plata electrolíticas se desengrasaron en baños sucesivos de alcohol y acetona. Posteriormente se atacaron químicamente durante distintos tiempo de reacción, para finalmente, sobre la muestra atacada, depositar la plata microestructurada (AgMs).

6.2.1. Morfología y composición química del AgMs / Ag tesat.

Tras depositar la plata microestructurada las muestras secaron en nitrógeno seco y fueron analizadas por Fe-SEM. Variando la concentración, el tiempo y temperatura de la reacción se consiguieron distintas morfologías en el depósito de plata. En las imágenes presentadas en la Figura 8 se observan las principales variaciones de las muestras en estudio. En primer lugar, en la imagen a, se aprecia la superficie del sustrato tras el ataque químico, esta pequeña rugosidad producida por el *etching* no alcanza a reducir significativamente el SEY pero prepara la superficie de la muestra para el depósito de la plata microestructurada. Cuando las muestras se recubren con una baja concentración de AgNO_3 , la superficie del sustrato se cubre con pequeñas flores de plata pero dejando entremedias zonas sin recubrir, como se muestra en la imagen b. Para mejorar el recubrimiento se aumentó el tiempo de reacción consiguiendo un depósito homogéneo por toda la superficie como se observa en la imagen c. Al aumentar la concentración de plata en la disolución la superficie es densamente poblada por estructuras de flores dando una apariencia porosa, como se aprecia en la imagen d. La agitación también juega un papel fundamental como se demostró en el apartado 6.1. En este caso se mantuvo constante la agitación magnética.

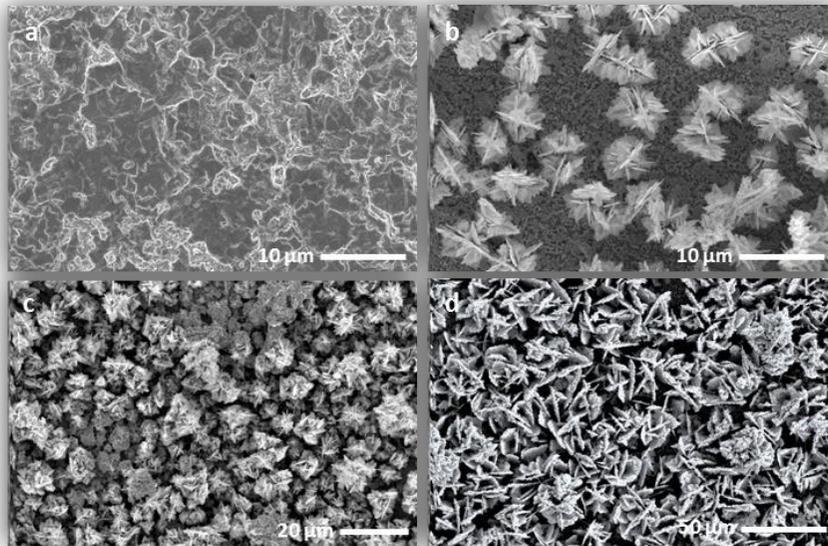


Figura 8. Imágenes FE-SEM de la plata depositada por reducción autocatalítica sobre una muestra de plata electrolítica. La imagen a) corresponde a la superficie atacada químicamente para propiciar la deposición de la nueva capa de plata. B) plata depositada en forma de flores por toda la superficie para tiempos de reacciones cortas. C) Tras aumentar el tiempo de reacción las flores se hacen más grandes y la superficie más densamente poblada. Y d) muestra el recubrimiento de plata tras aumentar el la concentración de los iones de Ag en disolución.

Para tener mayor detalle de la estructura depositada las muestras se cortaron para observar el recubrimiento de perfil. De esta forma se aprecia que la estructura no es lo que parecía. Desde arriba la imagen parece una flor del desierto pero al observar las muestras depositadas por 2h y 0,03 M de concentración se aprecia que en realidad tiene forma de árbol, como se muestra en la imagen de la Figura 9. En esta se muestran arboles de más de 30µm de alto y de alrededor de 20 µm de ancho. La estructura crea una gran cantidad de espacios vacíos entre los arboles proporcionando una relación de aspecto >15. Por las imágenes obtenidas en los distintos estadios de la reacción se piensa que estas estructuras comienzan siendo flores de pequeño tamaño que a medida que pasa el tiempo aumentan su longitud y crecen verticalmente formando la estructura de árboles. Estas estructuras fueron obtenidas solamente para la más alta concentración.

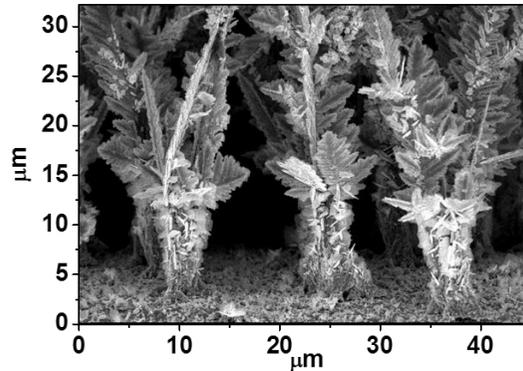


Figura 9. Imagen FE-SEM de perfil de la plata depositada por reducción autocatalítica sobre una muestra de plata electrolítica.

Las muestras fueron analizadas por EDX para asegurar la ausencia de contaminantes. En la Figura 10 podemos observar una línea de análisis del perfil de las muestras de plata depositada sobre un sustrato previamente atacado de plata electrolítica. Se aprecia que el recubrimiento realizado en el ICMM, capa superior, presenta solo plata puede oscilar entre 15 y 40 μm de espesor. La capa siguiente, la más brillante, corresponde a la plata electrolítica de la empresa que fabrica los sustratos, tras el ataque esta capa mantiene un espesor de 18 a 20 μm (originalmente de 40 μm). Debajo de la capa de plata encontramos una pequeña capa de níquel utilizada para mejorar la adherencia de la plata electrolítica al núcleo de aluminio, esta capa puede oscilar entre 6 y 12 μm . Esta capa además presenta un pequeño porcentaje de fósforo utilizado para neutralizar las propiedades magnéticas del níquel. Finalmente observamos el núcleo de aluminio.

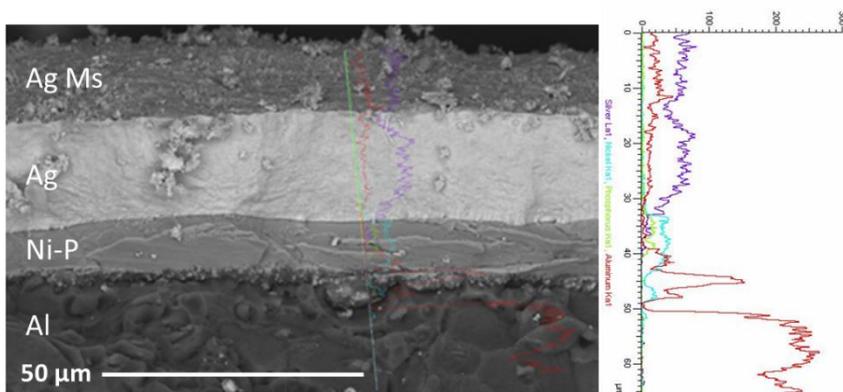


Figura 10. Análisis lineal de EDX de las muestras de plata, en el espectro se observa que la capa superior, la expuesta al cañón de electrones, es plata (línea morada), la capa intermedia corresponde al níquel (línea azul) utilizado para la adherencia de la plata electrolítica y finalmente se aprecia el núcleo de aluminio (línea roja). La capa de níquel tiene una pequeña presencia de fósforo (línea verde) necesaria para evitar el efecto magnético del níquel.

6.2.1. Emisión secundaria de electrones de Ag microestructurada/Ag electrolítica.

Tras depositar la plata microestructurada sobre las muestras se obtuvo la medida del coeficiente de emisión secundaria de electrones. En primer lugar se estudió el efecto del ataque químico inicial sobre el SEY para 30 min de deposición de la plata por reducción autocatalítica. En la gráfica de la Figura 11 se aprecia la curva del coeficiente en función de la energía primaria del cañón. La línea negra que corresponde al sustrato liso original, antes a cualquier tratamiento, tiene un $\sigma_{\text{máx}} = 1,9$ a 388eV, tras atacar la muestra durante 10s y depositar la plata pasa a $\sigma_{\text{máx}} = 2,2$ a 475eV, Sin embargo, cuando la superficie es atacada durante 60s se obtiene un $\sigma_{\text{máx}} = 1,3$ a 668eV. Tras 120s de ataque la plata microestructurada genera un $\sigma_{\text{máx}} = 1,2$ a 671eV y continua disminuyendo ligeramente hasta $\sigma_{\text{máx}} = 1,1$ a 657eV cuando el ataque dura 150s. Aunque el menor coeficiente se obtuvo para la muestra atacada durante 180s en este caso el $\sigma_{\text{máx}} = 0,9$ a 620eV.

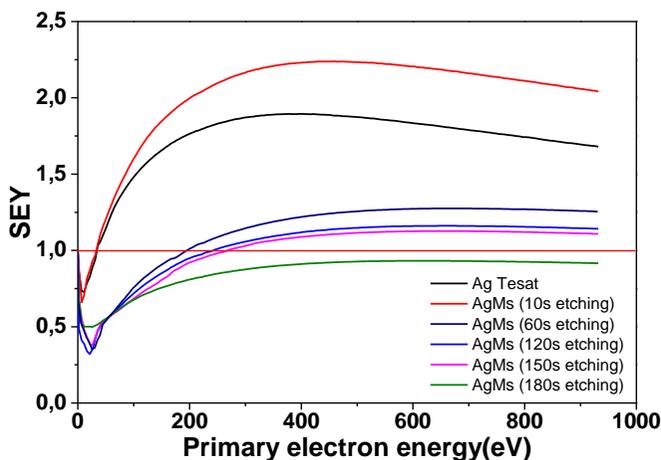


Figura 11. Coeficiente SEY de las muestras de plata.

Des estas curvas se determina que el efecto de la rugosidad inicial producida por el ataque químico tiene un importante aporte para conseguir superficies con baja emisión secundaria. Aunque tras el primer ataque de 10 s, la superficie mostró un claro deterioro del SEY. Probablemente esto se deba a que la rugosidad inducida durante 10s no ha sido muy profunda y al aplicar la plata microestructurada pequeñas flores dispersas se depositaron por la superficie aumentando el área superficial sin aumentar lo suficiente la relación de aspecto, con lo cual el SEY se incrementa. Este efecto ya ha sido comentado en trabajos como los de Kawata [7]. Para entender ahora el efecto que causa sobre la superficie el recubrimiento de la plata microestructurada se mantuvo constantes las condiciones del sustrato y se incrementó el tiempo de exposición a la reacción de deposición autocatalítica.

Cuando se aumenta el tiempo de deposición de la plata el coeficiente SEY varía como se aprecia en la Figura 12. La línea negra nuevamente es el resultado para la superficie original sin tratar, tras atacar la superficie durante 180s el coeficiente apenas varía respecto al SEY inicial (1,9). Sin embargo, tras 10 min de recubrimiento el SEY aumenta a $\sigma_{\text{máx}} = 2,60$ a 484eV. Cuando la reacción se mantiene 30 min el $\sigma_{\text{máx}} = 0,9$ a 620eV, si doblamos el tiempo a 60min el SEY vuelve a incrementarse hasta $\sigma_{\text{máx}} = 1,3$ a 667eV manteniendo el valor de los parámetros incluso tras 200min de recubrimiento con plata microestructurada.

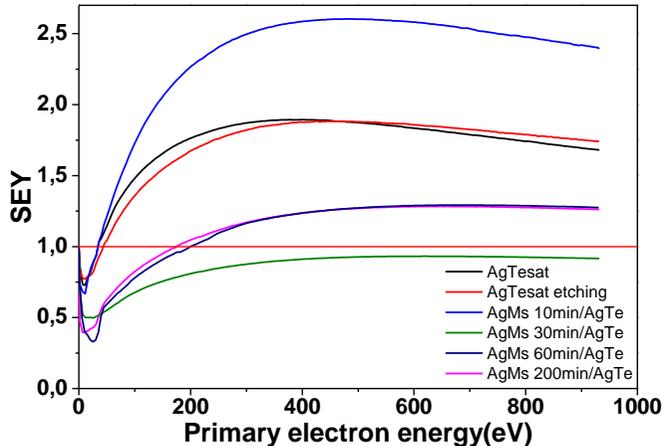


Figura 12. SEY al aumentar el tiempo de deposición de la plata microestructurada.

Esta clara inversión en los valores del coeficiente de emisión secundaria a medida se incrementa el tiempo de reacción para la deposición de la plata puede deberse a que a los 30 min se alcanza un relación de aspecto lo suficientemente alta para que se reduzca el SEY. Sin embargo, al aumentar el tiempo de reacción el recubrimiento se hace más compacto disminuyendo la porosidad de la superficie y aumentando el SEY. Este comportamiento ocurre a distinto tiempo para cada combinación de parámetros de reacción como la temperatura, la concentración de los iones de plata en solución y la agitación.

Estas muestras utilizadas para calibrar la reacción de deposición de la plata microestructurada la concentración óptima se encuentra entre 0,02 y 0,03 M. De esta manera se consiguen recubrimientos homogéneos y porosos que disminuyen el SEY por debajo de 1 en todo el rango de energía estudiado. Para comparar las estructuras obtenidas y relacionarlas con el coeficiente de emisión se determinó, por tratamiento de imagen, la porosidad de las muestras obtenidas en las distintas condiciones de reacción. Las imágenes se presentan en la siguiente figura.

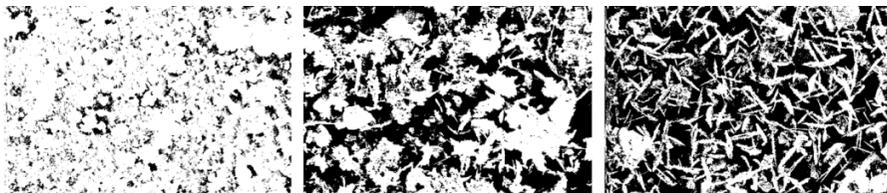


Figura 13. Porosidad de las muestras de plata microestructurada. Las muestras que arrojaron mejor resultado en el SEY son las que presentan una proporción de agujeros de entre 45 y 60%.

Las muestras recubiertas durante 10 min presentan muy poca porosidad (imagen de la izquierda). En un principio al usar tiempos cortos de reacción la plata no se deposita a lo largo de la superficie sino en forma flores aisladas dejando una gran área sin recubrir. Cuando se incrementa el tiempo de reacción la proporción flores de plata aumenta generando una superficie rugosa con una alta proporción de poros que producen una disminución del SEY, como la que se observa en la imagen del centro tras una reacción de deposición de 30 min. Si la reacción autocatalítica se alarga durante 2 horas para cubrir la misma área los pozos creados en los primeros estadios de la reacción se llenan de plata eliminando la rugosidad obtenida, por lo que la porosidad generada por esta superficie apenas supera el 10% del total. La muestra que presenta $SEY < 1$ tiene una porosidad cercana al 50%, lo que se muestra en la imagen del centro. El siguiente mejor resultado se obtuvo para la muestra recubierta durante 2 h pero con agitación por ultrasonido lo que generó una porosidad de 60%. La relación entre la porosidad de la superficie y su coeficiente de emisión secundaria queda clara, cuando la porosidad es mayor el coeficiente SEY disminuye. Además como se observó en la Figura 9, la estructura porosa alcanza más de $30\mu\text{m}$ de profundidad. Si los equiparamos los arboles de plata a un triángulo invertido (Figura 14), las ramificaciones aumentan la probabilidad de que los electrones encuentren obstáculos en su trayectoria lo que ocasiona pérdida de energía, esto unido a su alta porosidad origina la reabsorción de los electrones secundarios en el material. Por esto las muestras de plata microestructuradas en formas de flor y árboles pueden generar una emisión secundaria por debajo de 1 en el rango de 5 a 1000eV de energía primaria.

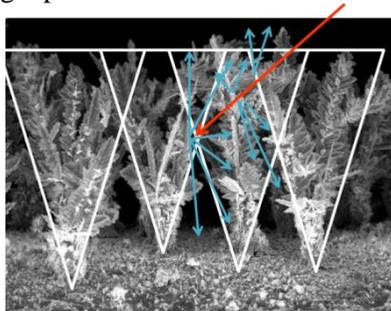


Figura 14. Esquema de cómo afecta la estructura en forma de árboles de plata a los electrones secundarios.

6.2. Filtros de guía de onda de radio frecuencia.

Las guías de ondas son tuberías con una cavidad (en forma rectangular, circulares, elípticas, etc) que confina y transporta la onda, en este caso en el rango de radio frecuencia, desde la entrada a la salida de la misma. La mayoría se utilizan en líneas de transmisión que trabajan con microondas conectando transmisores y receptores en antenas. Estos dispositivos son utilizados en hornos microondas, radares, satélites de comunicación, equipos médicos, radio astronomía, sensores y radios de microondas, entre otros. Las guías de ondas presentan una ventaja frente a otras alternativas, como los cables coaxiales, y es que introducen menos pérdidas en la señal, que al ser de baja energía se vuelve un factor decisivo, además permite diseñar la guía para una longitud de onda específica. Un filtro de guía de onda es una guía de onda diseñada específicamente para rechazar señales de frecuencia no deseadas y que permita la buena transmisión de una longitud de onda deseada. Existen distintos tipos de filtros *lowpass*, *highpass*, *bandpass* and *stoppass*, en función de la señal para la que se haya fabricado [8].

Normalmente las guías de ondas se fabrican con materiales metálicos, las utilizadas en RF suelen estar recubiertas de materiales altamente conductores como cobre, oro y plata. Estos recubrimientos conductores se utilizan para minimizar las pérdidas de inserción o *skin effect*, debido a que la corriente eléctrica penetra a través de las paredes del dispositivo solo unas pocas micras y, si la superficie está contaminada, oxidada o es de un material con baja conductividad, las pérdidas podrían ser muy altas y perjudicar su funcionamiento.

Actualmente, el aumento de la potencia en dispositivos de RF a bordo de satélites de comunicación requiere mejoras en los equipos, en particular con respecto al fenómeno multipactor. Empresas y centros de investigación están haciendo grandes esfuerzos en este sentido para crear un sistema de testeado sistematizado y validado, definir márgenes realistas, optimización de los diseños y mejora de los materiales utilizados. Todo esto es necesario para desarrollar dispositivos de alta potencia eliminando los riesgos añadidos de desgasificación, distorsión de la señal, calentamiento y el destructivo efecto multipactor. Muchos estudios se están llevando a cabo en este sentido para conseguir un mejor entendimiento y control de este fenómeno.

El efecto multipactor perjudica particularmente los filtros de guías de ondas de alta potencia como consecuencia de la avalancha de electrones producida cuando los electrones secundarios, arrancados de las paredes de la guía por el impacto de electrones libres, entran en resonancia con el campo de radio frecuencia llegando a producir interferencias [9]. La descarga puede ocurrir en un amplio rango de frecuencias, desde el rango MHz a 10 veces GHz, así como para una gran variedad de geometrías. Puede disipar una gran cantidad

de energía alimentada a la guía, causa desincronización de la señal microonda, con el consiguiente detrimento de la capacidad del sistema de comunicación. La descarga también puede calentar la superficie y aumenta el nivel de ruido. A través del mecanismo multipactor se puede llegar a inducir descargas en el vacío (descarga corona) [10].

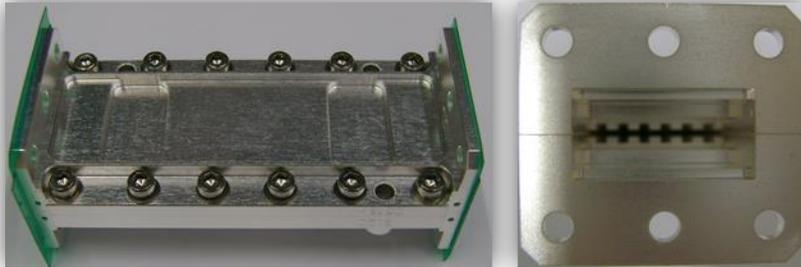


Figura 15. Filtro de guía de onda utilizado en este estudio. A la derecha filtro ensamblado a la izquierda vista de la región central.

En el laboratorio de emisión secundaria del ICMM se llevan a cabo mejoras en los recubrimientos de las guías de ondas como parte del proyecto para la optimización de la rugosidad superficial de recubrimientos antimultipactor para bajas pérdidas de inserción y supresión de la emisión secundaria para componentes de RF de alta potencia en satélites. Es esencial mantener las pérdidas de inserción en unos rangos aceptables para no distorsionar o atenuar la señal que confina en la guía u ocasionar desperfectos en caso de llegar a producirse una descarga.

Los filtros utilizados en este estudio están hechos de aluminio y recubiertas con entre 10 y 40 micras de espesor de plata mediante técnicas electroquímicas. Esta capa de plata ofrece una alta conductividad lo que disminuye las pérdidas de inserción [11]. La guía consta de dos mitades que se ensamblan una sobre la otra sujetas por una serie de tornillos que deben ser ajustados a la presión determinada para asegurar un gap de 1mm en su zona más estrecha. Cada mitad tiene en los extremos dos terrazas o *step* y en el centro 5 filas de pivote. En este apartado intentamos modificar la morfología de superficie de la plata sin aumentar las pérdidas mediante la introducción de una pequeña rugosidad superficial, para esto se ha depositado una delgada capa de plata microestructurada. Dado los requerimientos de los equipos electrónicos (bajas pérdidas de inserción y alta conductividad) hemos desarrollado recubrimientos de plata por métodos autocatalíticos que nos permite recubrir superficies complejas, con diseños intrincados, de forma fácil y económica.

6.3.1. Aplicación de reducción auto-catalítica en filtros.

Para depositar la plata microestructurada se siguió el proceso de reducción auto-catalítica definido en el apartado 2.1.4 de capítulo 2, Sin embargo, dada la geometría del filtro fue necesario hacer algunos ajustes. En primer lugar, la agitación debe hacerse exclusivamente por ultrasonido. El reactor es el mismo filtro al que se fijaron unas juntas de teflón para proteger los contactos laterales del dispositivo y asegurar la estanqueidad del sistema. En primer lugar, limpio el filtro químicamente durante unos pocos segundos para quitar cualquier residuo o contaminante que hubiera en la superficie. Tras esto se deja secar en nitrógeno seco. Se agrega la disolución de AgNO_3 al reactor, previamente preparada. La reacción se llevó a cabo para distintos tiempos de reacción. Las variaciones en los parámetros de reacción produjo distintos recubrimientos, estos parámetros se ajustaron hasta conseguir los resultados óptimos de rugosidad, emisión secundaria y pérdidas de inserción. Un esquema de la metodología de trabajo se presenta en la

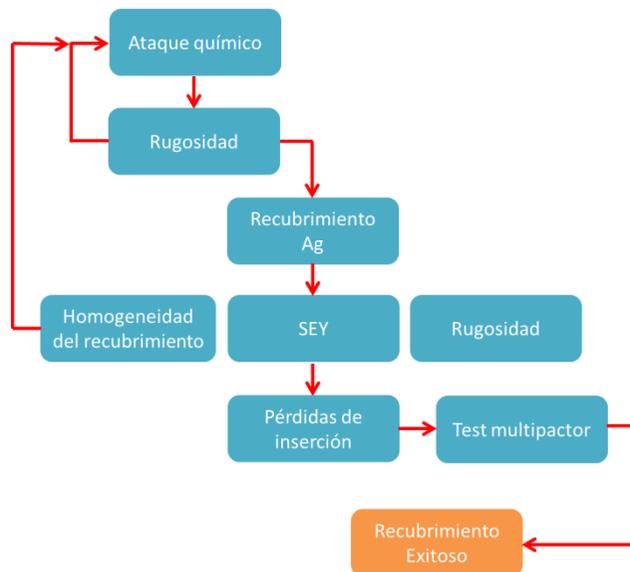


Figura 16. Esquema de la metodología de trabajo para la obtención de recubrimientos de plata microestructurada.

Como reactor se utilizó el mismo filtro reforzado con juntas de teflón esto nos permitió el aprovechamiento máximo de la disolución. El filtro colocó en un baño de ultrasonido que nos permitió mantener constante la temperatura y la agitación durante todo el proceso de fabricación.



Figura 17. Reactor utilizado para la depositar plata microestructurada mediante reducción auto-catalítica.

El tratamiento se hizo en 3 guías de ondas distintas, todas hechas en aluminio, dos de ellas recubiertas originalmente con $10\mu\text{m}$ de plata y una con $40\mu\text{m}$. Para conseguir los resultados óptimos se hicieron varios tratamientos consecutivos en cada filtro hasta conseguir las condiciones de rugosidad, homogeneidad y emisión secundarias deseadas. También se probó el recubrimiento sin agitación, que en algunos casos ha dado muy buenos resultados, en este caso la muestra se mantuvo en el horno a una temperatura homogénea. Los resultados se presentan a continuación.

6.3.2. Morfología y composición química de las muestras.

El filtro originalmente presenta un color plateado brillante producto del recubrimiento de plata electrolítica depositada en fábrica para asegurar la conductividad de la pieza, una foto del filtro se muestra a la derecha en la siguiente figura. Tras el ataque químico para aumentar la rugosidad de la superficie la muestra presenta un color blanco mate, podemos ver el resultado en la imagen del medio. Y finalmente, tras el depósito de la plata microestructurada la muestra presenta un color oscuro con aspecto granuloso, esta se aprecia en la imagen de la izquierda de la figura.

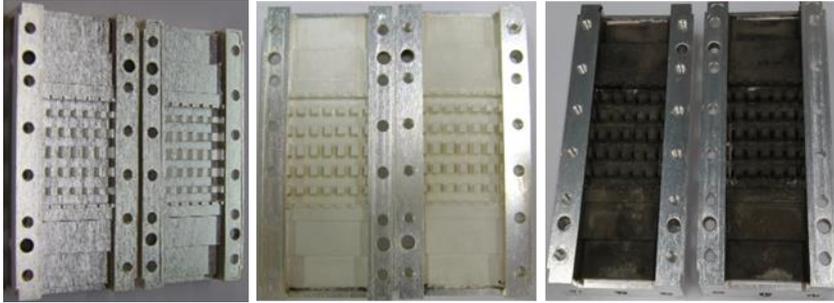


Figura 18. Fotos de las dos mitades de guía de onda ejemplo de lo que se ha usado en este estudio. A la derecha la guía como la recibimos de fábrica, en el medio la guía tras el ataque químico y finalmente a la izquierda la guía con el depósito de plata microestructurada.

Tras la exploración inicial las muestras fueron tratadas químicamente para aumentar su rugosidad superficial y eliminar cualquier residuo contaminante. Las muestras se atacaron durante distintos tiempos hasta conseguir la rugosidad óptima sin dañar la plata electrolítica esencial para mantener las pérdidas de inserción al mínimo. Para apreciar los cambios realizados sobre la superficie de los filtros se realizaron imágenes SEM tras cada parte del proceso comenzando con el recubrimiento del filtro original. En la Figura 19, imagen (a) se aprecia la superficie lisa de la muestra cómo se recibió en el ICMM. En la foto (b) observamos la misma superficie tras el ataque químico. En la imagen (c) se presenta la esquina de uno de los cubos centrales con un pequeño cumulo de partículas que no se observan en las superficies planas de los extremos o fondo de la guía. Finalmente la imagen (d) nos muestra el cubo tras el ataque químico con parte del recubrimiento original de plata deteriorado.

El primer filtro tratado es el 510 con $10\mu\text{m}$ de plata, tras 90s de ataque podemos observar cómo queda la superficie con las imágenes b y d de la Figura 19. De las imágenes se desprende que las esquinas de los cubos donde se había apreciado previamente gran cantidad de defectos fueron atacadas hasta eliminar la plata, mientras que en las zonas lisas (a la derecha de la imagen) el ataque fue más homogéneo y menos agresivo consiguiéndose una leve rugosidad superficial.

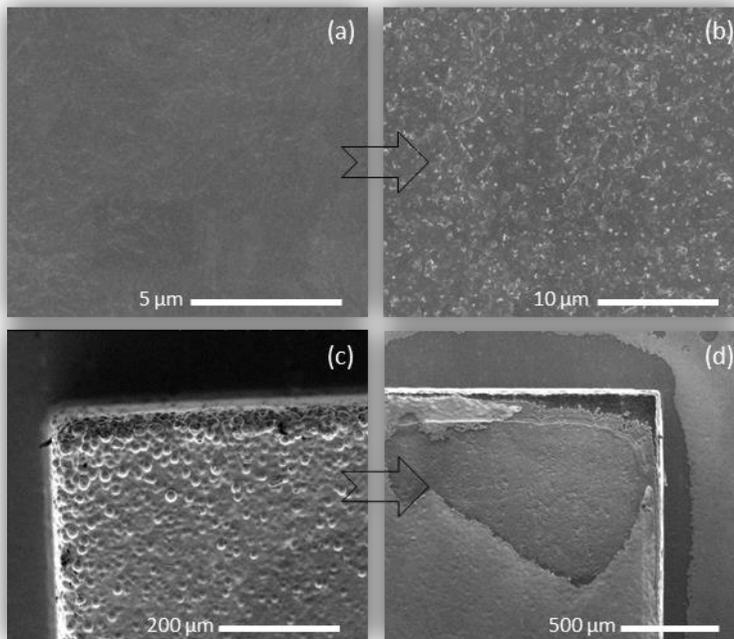


Figura 19. Imagen SEM superficie filtros sin atacar (a y c) y filtro atacado durante 90s (b y d). La imagen (a) muestra la superficie lisa sin tratar, mientras que la (b) muestra la superficie lisa tras el ataque químico. En la imagen (c) se aprecia el borde de uno de los cubos de la parte central de la guía donde hay mayor concentración de defectos del recubrimiento, y finalmente la imagen (d) muestra la misma zona tras el ataque químico.

Una vez finalizado el ataque químico las muestras se someten al proceso de deposición de la plata microestructurada. El resultado lo podemos apreciar en la siguiente Figura 20. Para el filtro 1 (imágenes superiores), tras una reacción de 30 min sin agitación en el horno, se observan estructuras de plata de hasta 15 μm de diámetro dispersas por la superficie. Bajo estas condiciones el recubrimiento es escaso y muy heterogéneo, habiendo zonas con estructuras similares a flores otras con cúmulos de hilos de plata y zonas sin recubrir. Para el filtro 2 el depósito de Ag se llevó a cabo a mayor concentración de iones de plata y con agitación. Tras esto se obtuvo una superficie mucho más homogénea con poros dispersos por la superficie y algunas formaciones 1D similares a hilos. Para el filtro 3 se mantuvieron las condiciones de deposición usadas en el filtro 2, aumentando solo el tiempo del ataque químico. En este caso el recubrimiento resultante es muy homogéneo, tanto en la parte superior de los pivotes del filtro como en la base. La plata se depositó como un entramado de “cadenas” o hilos que permite la existencia de una estructura muy porosa.

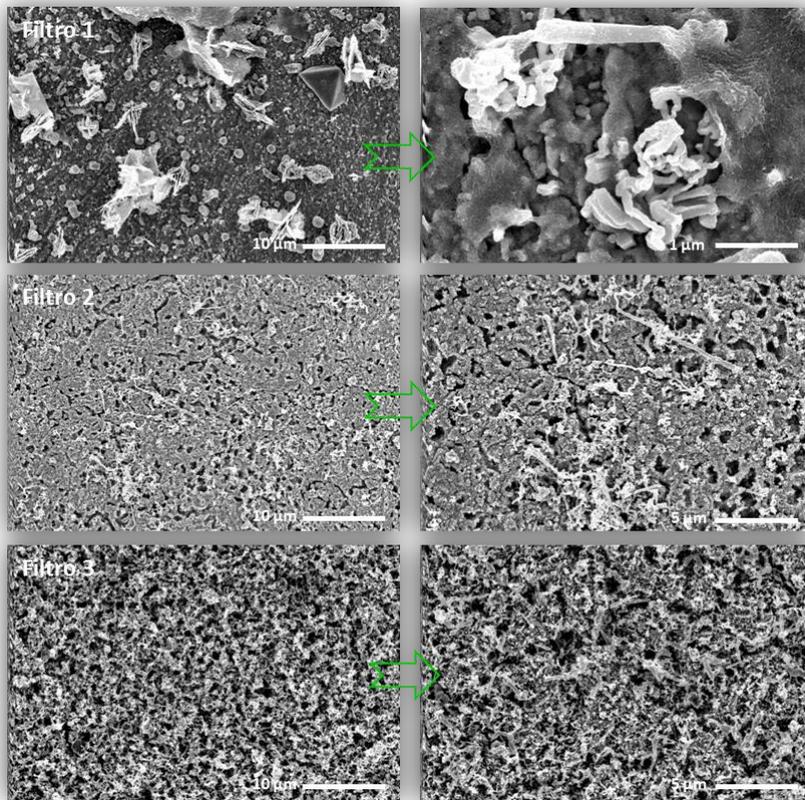


Figura 20. Imágenes SEM de la superficie de plata microestructurada de los distintos filtros tratados. Arriba, filtro 1: recubrimiento no homogéneo. En el medio, filtro 2: recubrimiento rugoso con huecos pero algo compacto. Abajo, filtro: recubrimiento homogéneo y muy poroso.

Estas imágenes nos permiten observar los resultados de las modificaciones en la reacción de deposición. El aumento de la temperatura y la concentración plata en la disolución ha derivado en un crecimiento de la capa de plata depositada, de unos 200 nm a más de 500nm, según el cálculo estimado realizado a raíz de la variación de peso en las muestras. Mientras que al modificar el tiempo de ataque químico nos ha permitido conseguir el punto medio entre un ataque muy agresivo, donde se pone en peligro la integridad o el buen funcionamiento de la muestra, y un *etching* m suave que deriva en una superficie “lisa” que limita la capacidad de deposición de la plata microestructurada. Esto último se debe a la preferencia de la plata por depositarse en los agujeros producidos por el ataque químico. Este fenómeno ya se observó en las muestras de aluminio, una alta rugosidad proporciona huecos o sitios donde las partículas de plata se depositan y comienzan el crecimiento de la estructuras, facilitando la deposición y estructuración de la plata en forma de flores, árboles o hilos entrecruzados (como en este caso). El filtro 3 es el que presenta la superficie más rugosa o porosa y homogénea, en

la Figura 21 podemos apreciar la estructura obtenida formada por cadenas de partículas entrelazadas que dan lugar a huecos o poros a lo largo de toda la superficie.

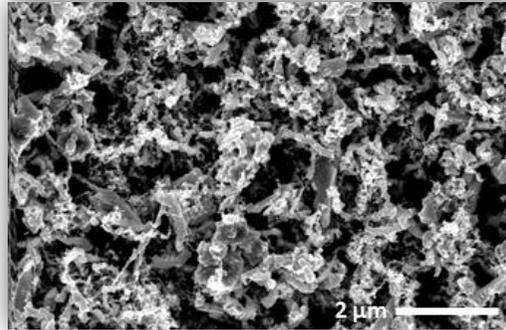


Figura 21. Recubrimiento de plata sobre el filtro 3 tras 2 h de reacción. Se observa partículas encadenadas formando hilos entrecruzados dejando gran cantidad de poros en la estructura.

6.3.3. Emisión secundaria de electrones de los filtros de guías de onda.

La emisión secundaria de electrones se midió directamente sobre las guías de ondas ya que el sistema de vacío nos permite manipular muestras de gran magnitud con lo que se tiene una evaluación real de los resultados, en lugar de medir muestras testigos. Las medidas de emisión secundaria se realizaron a los filtros al inicio, según se recibieron, así como después de los distintos tratamientos realizados. El filtro 1 recubierto inicialmente con $10\mu\text{m}$ fue atacado químicamente durante un minuto y medio. Tras este ataque se midió el SEY, la curva roja en la Figura 22 nos muestra que no se altera demasiado la superficie y por tanto el coeficiente permanece casi igual al de la muestra inicialmente, línea azul. Sin embargo, tras la deposición de la plata microestructurada el SEY aumenta hasta 1,7.

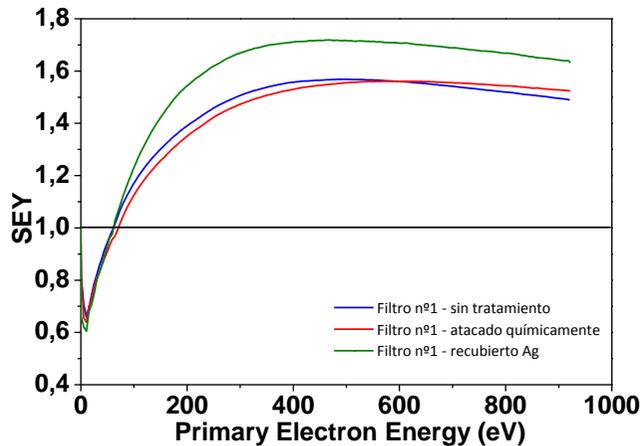


Figura 22. Emisión secundaria del filtro 0510 con su recubrimiento original, tras el ataque químico y al ser depositada la plata microestructurada.

Estos resultados nos permitieron ajustar las condiciones de reacción para mejorar la homogeneidad, la adhesión y la rugosidad del recubrimiento. Para esto se varió la concentración de los iones de plata (mostrado en la tabla 1) en el filtro 2 y tras cada variación en el tratamiento se obtuvo la curva de emisión como se aprecia en la Figura 23. En este caso se implementó la agitación por ultrasonido. En esta gráfica la línea negra es el coeficiente de la muestra sin tratar con un $\sigma_{\max}=1,6$ y de $E_1=61\text{eV}$, Tras ser tratado una primera vez no se apreció cambio alguno con la muestra sin tratar con lo que se pasó a aplicar por segunda vez la plata pero incrementando el tiempo de reacción. Luego del segundo tratamiento el SEY disminuye a $\sigma_{\max}=1,4$ y de $E_1=84\text{eV}$. Tras implementar la agitación por ultrasonido se consigue disminuir hasta un $\sigma_{\max}=1,2$ y un $E_1=248\text{eV}$. Estos resultados podrían ser útiles para frenar el multipactor que suele aparecer por encima de 1,2. Sin embargo, para mejorar la medida las muestras se recubrieron con unos 10nm de oro con lo que se consigue un $\sigma_{\max}=1,0$, sin conseguir superar este valor en el rango de energía estudiado. Esta disminución se debe a la aportación de la rugosidad del oro depositado por *sputtering*.

Sabiendo que tras el ataque químico no se consigue variar significativamente el SEY de las muestras, se puede decir que la variación observada en este filtro se debe efectivamente a la plata depositada por reducción catalítica que, tras el último tratamiento, presenta una estructura microporosa, como se aprecia en Figura 23. Esta rugosidad micrométrica interfiere en el escape de los electrones de la superficie, pudiendo ser reabsorbidos por el material y ocasionando la disminución del SEY hasta el punto en el que la cantidad de electrones que llegan a la superficie es mayor que los que consiguen salir.

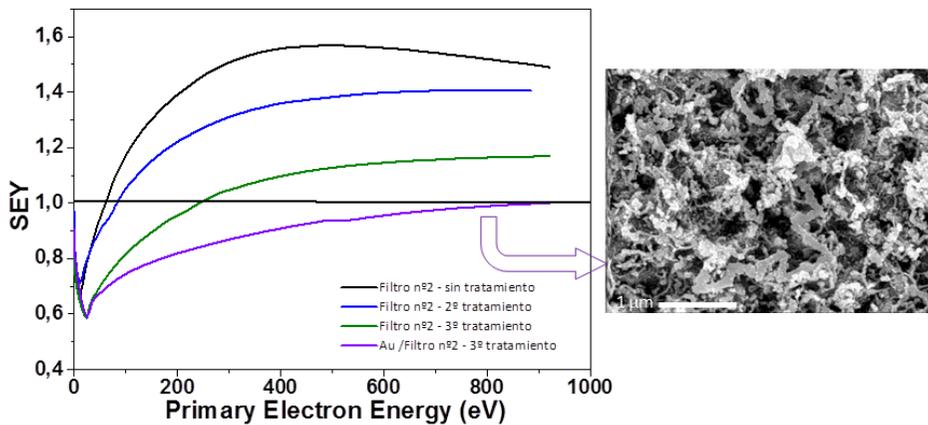


Figura 23. Curvas SEY de los distintos tratamientos aplicados sobre el filtro n° 2.

El filtro 3, que inicialmente contaba una capa de 40 μm de plata electrolítica tras el primer tratamiento el filtro presenta un coeficiente de 1,5 y un $E_1=70\text{eV}$, es decir, se parte de una superficie con menor emisión que en las muestras anteriores (Figura 24). Tras el primer intento por depositar la plata microestructurada se observa una deposición casi nula en el filtro con lo que se procede a aumentar el tiempo de tratamiento y concentración de la disolución, con este cambio se obtuvo un SEY similar al de la superficie sin tratar pero un E_1 de 115eV. Tras el tercer tratamiento la emisión se redujo a un $\sigma_{\text{máx}}=1,2$ y de $E_1=244\text{eV}$, un resultado bastante bueno, pero en un intento de ir más lejos se ajustaron aún más los parámetros de la reacción para conseguir un rugosidad mayor sin alejarnos de las condiciones de conductividad deseadas. Tras el cuarto tratamiento la muestra presentaba una coloración más oscura y al medir la emisión secundaria se obtuvo un $\sigma_{\text{máx}}=1,0$, sin alcanzar en todo el rango la unidad. Está claro una vez más que la pequeña rugosidad inducida por la microestructura generada por la plata depositada crea un entramado de huecos y colinas de los que no consiguen escapar los electrones, como se aprecia en la Figura 24, en este caso parece más rugoso que en la muestra anterior dando efectivamente un SEY por debajo de 1 sin necesidad de agregar el oro.

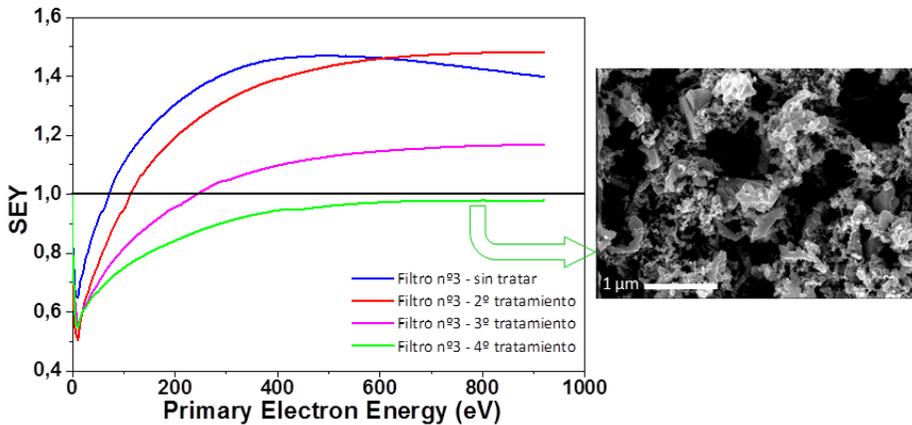


Figura 24. Curvas SEY de los distintos tratamientos aplicados sobre la guía de onda de plata de 40µm.

Durante el ataque químico, a cada mitad del filtro 3 se le removió en total 2µm de plata original, mientras que se calcula que se depositaría en el último tratamiento unos 0,276 µm de plata, sabemos por las imágenes FE-SEM que el espesor es mayor dado que la plata se deposita formando una estructura porosa que aporta mayor espesor a esta capa. Estas modificaciones superficiales generan una variación en el coeficiente de emisión mayor al 30% consiguiéndose un SEY por debajo de 1 en todo el rango, con lo que se puede decir que quedaría totalmente eliminado el efecto multipactor. Mientras que tan pequeña variación no parece alterar significativamente las pérdidas de inserción de estos filtros, esto puede deberse a que la plata microestructurada que cubre la superficie es solo una ligerísima capa de mucho menos de media micra, mientras la plata original pasó de 40 a 37,4 µm. Con este recubrimiento se ha conseguido algo que hasta el momento siempre ha entrado en conflicto, reducir el coeficiente de emisión secundaria significativamente sin empeorar las pérdidas de inserción de los dispositivos empleados en RF con aplicaciones espaciales. El resumen de los tratamientos y coeficiente SEY obtenidos se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Tratamientos aplicados a los distintos filtros de guías de ondas estudiadas.

Filtro nº		Filtro nº 1 10 µm		Filtro nº 2 10 µm			Filtro nº3 40 µm			
Tratamiento		1	1	2	3	1	2	3	4	
Ataque químico	Tiempo ± 1 (s)	120	50	-	50	60	-	30	10	
	Removido ± 0,2(µm)	5,0	2,0	-	2,0	2,5	-	1,6	0,5	
Deposito Ag	Tiempo ± 1 (s)	1	0,5	1	2	1	0,5	2	2	
	Agitación	No	No	No	Si	No	Si	Si	Si	
	Removido ± 0,2(µm)	0,20	-	0,05	0,32	0,05	0,04	0,33	0,35	
Parámetros SEY	E1 ± 0,5	60,0	-	83,5	230,0 *	-	113,0	206,0	-	
	σmax ± 0,1	1,72	-	1,4	1,2 *	-	1,5	1,1	1,0	
	E _{max} (eV) ± 0,5	455,0	-	750,0	900 *	-	860,0	720,0	811,0	

Ya se ha visto como el coeficiente de emisión secundaria se ve fuertemente influenciado por la rugosidad superficial, en este caso ocurre del mismo modo. La rugosidad inducida por la plata microestructurada y su estructura porosa ocasiona una importante reducción del SEY. Así pues se tiene que para el filtro 1 donde solo se obtuvo una porosidad promedio menor al 19% de espacios vacíos en la superficie. Esta escasa porosidad lejos de mejorar el SEY produce un ligero aumento hasta 1,7. Sin embargo, en el filtro 2 al cambiar las condiciones de reacción se consiguió una porosidad de alrededor del 30%, lo que derivó en una disminución del coeficiente SEY para este filtro con $\sigma_{\text{máx}}=1,2$. El mejor resultado se consiguió para el filtro 3 donde se obtuvo una porosidad de cerca del 50%. Esta alta proporción de pozos en la superficie genera un $\text{SEY}<1$ en todo el rango de energía en estudio.

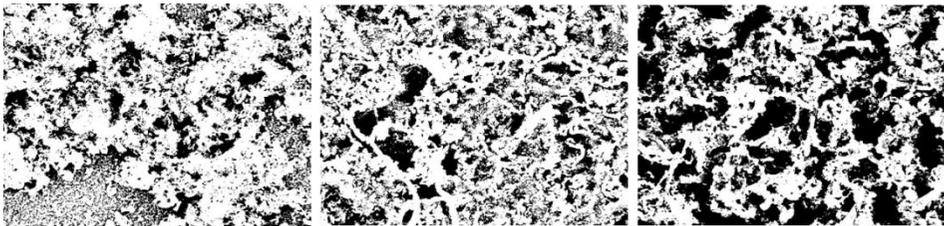


Figura 25. Porosidad de los recubrimientos de AgMs sobre los filtros de las guías de ondas 1, 2 y 3 de izquierda a derecha. La porosidad promedio que presentan estas superficies es 19, 30 y 50% respectivamente.

Se ha demostrado que la alta porosidad de las superficies recubiertas con plata microestructurada disminuye el coeficiente de emisión secundaria de los filtros. En la Figura 26 se aprecia la tendencia que sigue esta relación. El valor más alto de SEY obtenido es para la superficie con 19% de porosidad, cuando los pozos o agujeros ocupan el 30% de la superficie el SEY alcanza un valor de 1,2. Mientras que cuando la porosidad llega cerca del 50% el SEY disminuye por debajo de 1 en todo el rango de energía primaria estudiado.

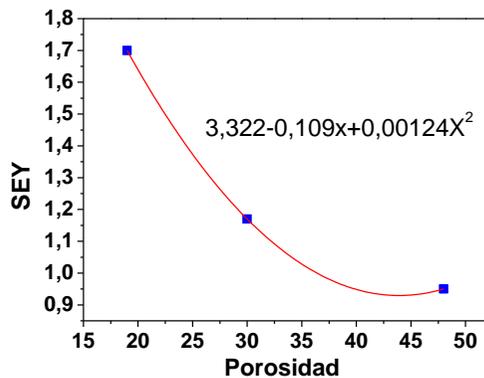


Figura 26. Relación entre la porosidad de la superficie de plata microestructurada y el coeficiente SEY en los filtros tratados.

Nuevamente se ha demostrado que el SEY se ve influenciado por la porosidad/rugosidad de la superficie. Depositando plata microestructurada sobre los filtros de RF, mediante la reacción autocatalítica, se consiguió que la reentrada de electrones secundarios en el material sea el proceso dominante en el rango de energía de 2 a 1000 eV. Esta importante reducción del SEY nos determina el filtro 3 como el candidato ideal para estudiar las pérdidas de inserción y el test multipactor, lo que nos permite evaluar su aplicabilidad en misiones en el espacio. El test de pérdida de inserción y el test multipactor se realizaron en TESAT y el laboratorio de RF de la ESA respectivamente, los resultados se presentan a continuación.

6.3.4. Test multipactor en los filtros de guías de ondas.

Como parte para la optimización de los recubrimientos antimultipactor de la ESA se evaluó la aparición de la descarga multipactor en los filtros de RF de la banda Ku recubiertos con plata microestructuradas. El análisis se llevó a cabo en el laboratorio europeo de alta potencia en radiofrecuencia de la Agencia Espacial Europea (ESA), especializado en efectos de ruptura en RF (Multipactor, Corona y Manejo de Potencia) y en el estudio de la Intermodulación Pasiva (PIM). Las medidas se realizan en una cámara limpia clase 100.000 (ISO 8) según el procedimiento establecido en el documento oficial ECSS-E-20-01A [12] (anexo 1).

El equipo del test multipactor consta de una cámara de vacío circular donde se ubican el filtro, los detectores y la fuente de electrones, como se observa en la Figura 27. El sistema de detección de la descarga multipactor consta de los siguientes dispositivos:

- Forward/Reverse power nulling (anulador de potencia).
- Monitoreo de armónicos de 2da generación.

- Monitoreo de armónicos de 3da generación.
- 2 Detector de avalancha de electrones multiple.
- 2 Monitoreo de diodo rápido, “*broad video bandwidth*”.

Este sistema de monitoreo se usa continuamente durante la prueba para detectar la aparición de la descarga multipactor. Antes de realizar la medida el equipo fue validado usando una línea de transmisión thru como muestra. Los detectores se usan en simultáneos durante el test.

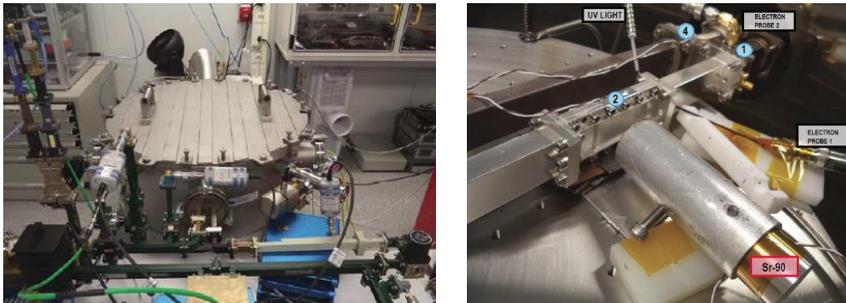


Figura 27. Equipo de medida de la descarga multipactor. Laboratorio de Rf de la ESA. Valencia.

El filtro en estudio se mantiene durante más de 60 h en el equipo con una presión por debajo de $1,5 \times 10^{-5}$ mbar para que se des-gasifique cualquier contaminante. Para iniciar la descarga multipactor es necesario tener suficientes electrones dentro del sistema de medida y en particular en las vecindades del filtro en estudio, simulando los electrones libres que se encuentran en el espacio [13]. Esto es necesario para obtener un resultado fiable. Para “sembrar” electrones en el sistema se utiliza una lámpara de UV y una fuente de radiación beta de ^{90}Sr ubicadas cerca del dispositivo durante el test para asegurar la presencia de suficientes electrones libres. La fuente radiactiva está construida de tal manera que no es posible la contaminación del filtro. Dos medidores de temperatura se colocan en el dispositivo para evaluar el calentamiento del mismo durante la prueba. Un esquema del equipo se encuentra en la Figura 28, donde se detallan todos los equipos de detección utilizados durante el test.

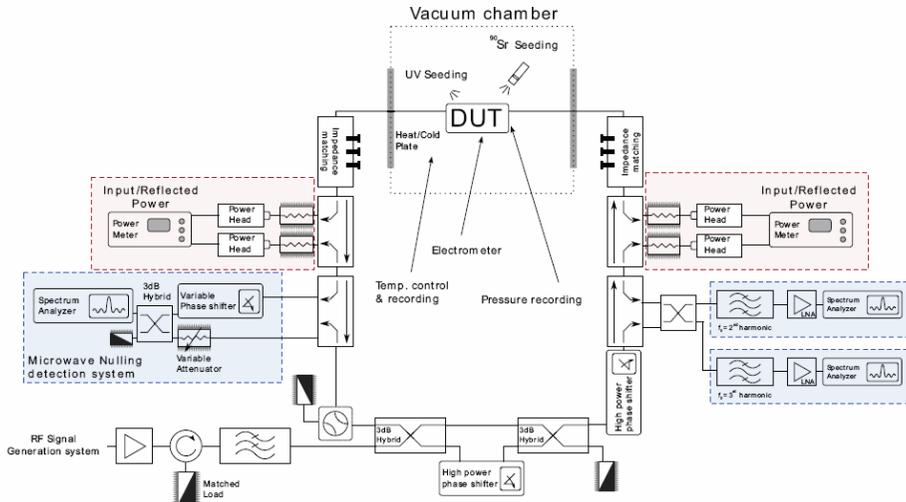


Figura 28. Esquema del equipo de medida multipactor de la ESA.

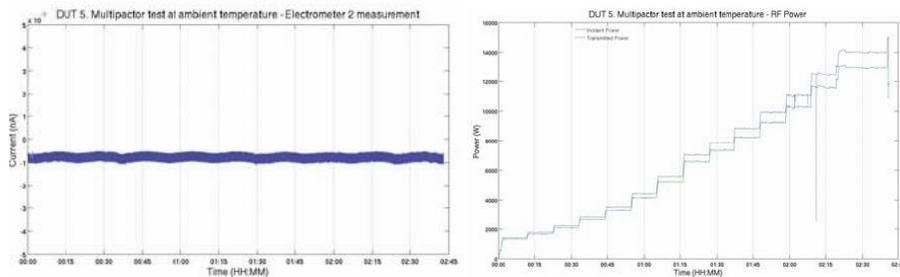


Figura 29. Resultado del test multipactor, ninguna descarga fue detectada hasta 15kW.

El filtro se evaluó aumentando la potencia de RF poco a poco hasta 14kW no presentando descarga durante la prueba. Tras esto se aumentó la potencia hasta 15kW, potencia máxima del equipo, sin observarse descarga alguna como se aprecia en las gráficas de la Figura 29. Aunque el equipo se calentó durante la prueba el filtro no generó descarga multipactor hasta 15kW, que es la potencia máxima disponible en las instalaciones de la ESA. Este resultado, sin duda, es el mejor obtenido en los últimos tiempos debido a que se ha conseguido suprimir por completo el efecto multipactor hasta una potencia de RF de 15kW utilizando una técnica de deposición sencilla y económica lo que la hace factible para su aplicación a nivel industrial.

Utilizando la reducción autocatalítica se ha conseguido distintas microestructuras de plata que permiten reducir la emisión secundaria de electrones de las superficies estudiadas de aluminio, cobre y plata electrolítica. Haciendo variaciones en los parámetros de la reacción se consiguen distintas estructuras en la plata que proporciona resultados SEY por

debajo de 1 en todo el rango de energía. Las pruebas sobre las láminas de aluminio y plata nos han permitido depurar el método hasta poder aplicar la reducción autocatalítica sobre los filtros de la guía de onda.

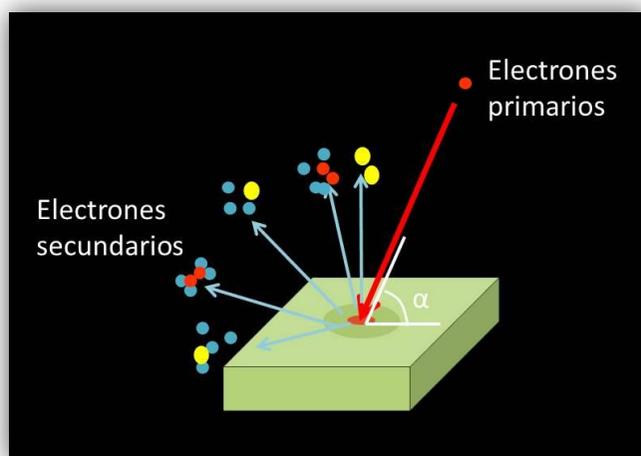
Mediante la deposición de plata microestructurada porosa que induce una rugosidad superficial de unas pocas micras se consiguió mantener las pérdidas de inserción dentro de unos valores aceptables similares a los de la plata lisa y suprimir por completo el efecto multipactor en los filtros de guías de ondas de la banda ku hasta 15kW. El método de deposición utilizado ha demostrado ser sencillo en su aplicación y fiable en sus resultados lo que hace posible su aplicación a nivel industrial. El siguiente paso en esta investigación pasa por extrapolar los resultados obtenidos a filtros de mayores dimensiones y con distintas formas haciendo del método un proceso industrial aplicable a distintos dispositivos.

Bibliografía

- [1] G. Tsutsumanova, L. Lyutov, a. Tzonev, and S. Russev, “Ordering of silver flowerlike nanosheet structures on an aluminium substrate,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 20, pp. 3588–3590, Jul. 2008.
- [2] M. Zhang, A. Zhao, H. Sun, H. Guo, D. Wang, D. Li, Z. Gan, and W. Tao, “Rapid, large-scale, sonochemical synthesis of 3D nanotextured silver microflowers as highly efficient SERS substrates,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 46, p. 18817, 2011.
- [3] T. Fukuyo and H. Imai, “Morphological evolution of silver crystals produced by reduction with ascorbic acid,” *J. Cryst. Growth*, vol. 241, no. 1–2, pp. 193–199, May 2002.
- [4] L. Qu and L. Dai, “Novel silver nanostructures from silver mirror reaction on reactive substrates,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 29, pp. 13985–90, Jul. 2005.
- [5] S. Lv, H. Suo, T. Zhou, C. Wang, S. Jing, Q. Fu, Y. Xu, and C. Zhao, “Effect of synthesis route on the morphologies of silver nanostructures by galvanic displacement reaction,” *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 5–6, pp. 227–230, Feb. 2009.
- [6] D. Silver, N. Growth, and R. Reaction, “Dendritic silver nanostructure growth and evolution in replacement reaction,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 5, pp. 864–867, 2007.
- [7] J. Kawata, K. Ohya, and K. Nishimura, “Simulation of secondary electron emission from rough surfaces,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 220–222, pp. 997–1000, Apr. 1995.
- [8] G. L. Matthae, L. Young, and E. M. T. Jones, *Microwave Filters, Impedance Matching Networks and Coupling Structures*. California: SRI, 1963.
- [9] J. De Lara, F. Pérez, M. Alfonso, L. Galán, I. Montero, E. Román, and D. R. Garcia-baquero, “Multipactor Prediction for On-Board Spacecraft RF Equipment With the MEST Software Tool,” *Simulation*, vol. 34, no. 2, pp. 476–484, 2006.

- [10] R. A. Kishek, Y. Y. Lau, L. K. Ang, A. Valfells, R. M. Gilgenbach, and I. Introduction, "Multipactor discharge on metals and dielectrics : Historical review and recent theories," vol. 5, no. 5, 1998.
- [11] H. Eskelinen and P. Eskelinen, *Microwave component mechanics*. Norwood, 2003.
- [12] R. & S. D. ESA, "Space engineering Multipaction design and test," Noordwijk, The Netherland, 2003.
- [13] L. B. William A. Imbriale, Steven (Shichang) Gao, *Space Antenna Handbook*, John Wiley. 2012.
- [14] G.O. Mallory and J.B. Hajdu. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "The Fundamental Aspects of Electroless Nickel plating". Ed. AESF (American Electroplaters and Surface Finishers Society INC), New York, USA (1990).
- [15] M. Paunovic. "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". Cap: "Plating". Ed. AESF. New York, USA (1968).
- [16] R.C. Agarwala, V. Agarwala. "Electroless alloy/composite coating: A review". *Sadhana* 28, Part 3&4 (2003) 475-493.

Capítulo 7: Parámetros que influyen en la emisión secundaria de electrones



Capítulo 7: Parámetros que influyen en la emisión secundaria de electrones.

Contenido

Capítulo 7: Parámetros que influyen en la emisión secundaria de electrones.	189
7.1. Evolución del SEY tras la exposición de las muestras al aire.	189
7.1.1. Morfología y composición química de las muestras.	189
7.1.2. SEY de algunos metales y su evolución en el tiempo.	192
7.1.3. SEY de algunos materiales aislantes y su evolución en el tiempo.	195
7.1.4. SEY de algunas ferritas y su evolución en el tiempo.	196
7.2. Efecto del ángulo de incidencia en el SEY.	198
7.2.1. SEY de muestras lisas en función del ángulo de incidencia.	198
7.2.2. SEY de muestras rugosas en función del ángulo de incidencia.	202
7.2.3. Ajuste a la ecuación de Vaughan.	208
Bibliografía	210

Capítulo 7: Parámetros que influyen en la emisión secundaria de electrones.

7.1. Evolución del SEY tras la exposición de las muestras al aire.

Es ampliamente conocido que la emisión secundaria de electrones se ve afectada por la exposición al aire de las superficies en estudio. Para la tecnología aeroespacial es importante evaluar la variación del SEY con la exposición al aire de los materiales utilizados en dispositivos de radiofrecuencia para satélites de telecomunicación. Los componentes normalmente están expuestos a las condiciones ambientales durante la espera de los satélites para su lanzamiento al espacio, lo que puede llegar a tardar hasta varios meses. Durante este tiempo sus propiedades de emisión se ven afectadas por la humedad, contaminantes y presencia de oxígeno en el ambiente al que están expuestas. Por esto resulta de vital importancia estudiar los materiales a lo largo del tiempo.

7.1.1. Morfología y composición química de las muestras.

Los materiales empleados (metales y aislantes) en este estudio fueron suministrados por los fabricantes de dispositivos electrónicos utilizados en los satélites de comunicación de la Agencia Espacial Europea. A lo largo de 18 meses se midió la emisión secundaria tanto de los metales como los aislantes.

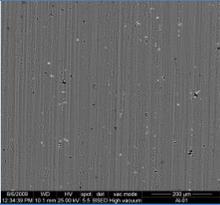
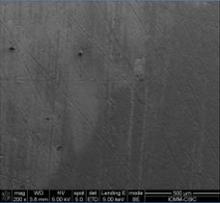
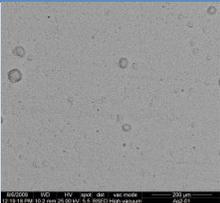
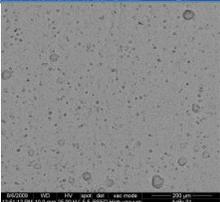
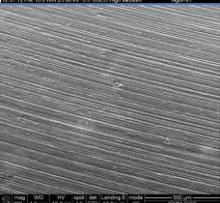
En cuanto a los metales, los elementos más utilizados en esta industria es la plata (Ag), cobre (Cu) y el oro (Au) debido a la alta conductividad eléctrica que presentan y el aluminio (Al) por ser más ligero. La plata es comúnmente usada como capa externa en los dispositivos de RF ya que las pérdidas de inserción son mínimas, mientras que el oro y el cobre se utilizan mayoritariamente para conectores. El aluminio suele usarse como base de las guías de onda, que posteriormente son recubiertas electrolíticamente con plata, esto supone un gran ahorro económico y por supuesto aligera los componentes.

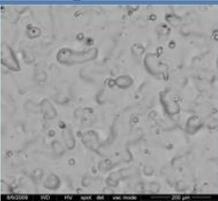
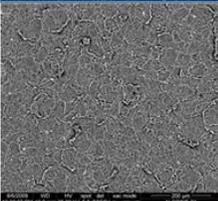
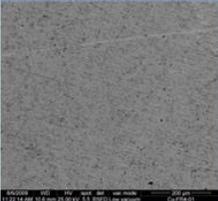
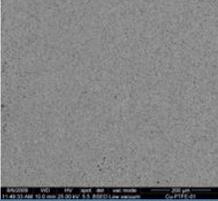
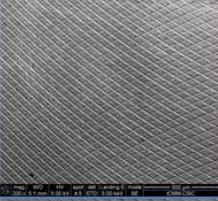
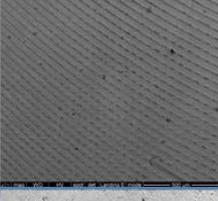
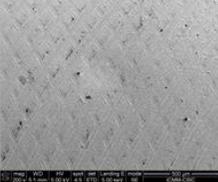
Como es de esperar los componentes electrónicos también requieren de elementos aislantes o semiconductores para algunos elementos se utilizan aislantes comerciales como el kapton o el PTFE. Aunque también puede encontrarse otros elementos no poliméricos como la alúmina.

Las muestras se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) para obtener su morfología a la vez que se determinó la composición

química de las mismas mediante espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX).

Tabla 1. Imágenes SEM de las muestras metálicas.

Muestras	Imágenes SEM
Al	
Ag-1	
Ag-2	
Ag-3	
Ag-4	
Ag-5	

Muestras	Imágenes SEM
Ag-6	
Alodine	
Cu-1	
Cu-2	
Au-1	
Au-2	
Au-3	

7.1.2. SEY de algunos metales y su evolución en el tiempo.

En la siguiente tabla se resumen los datos SEY para las muestras metálicas. Se observa que la tendencia es a aumentar después de un tiempo al aire, aunque va estabilizándose.

Tabla 2. Resumen de los parámetros de emisión secundaria tras distintos tiempos de exposición al aire para las muestras estudiadas.

Muestras Metálicas	SEY inicial			SEY después de 6 meses			SEY después de 18 meses		
	E1	σ_{max}	E _{max}	E1	σ_{max}	E _{max}	E1	σ_{max}	E _{max}
Al	30	2.3	258	20	2.4	244	24	2.4	244
Ag-1	43	1.7	210	34	2.1	366	34	2.1	385
Ag-2	30	2.4	396	25	2.5	356	25	2.5	386
Ag-3	20	2.8	380	20	3.1	298	20	3.1	268
Ag-4	40	1.9	410	29	2.1	322	24	2.6	288
Ag-5	44	2.0	484	39	2.3	376	39	2.2	376
Ag-6	30	2.1	254	30	2.2	278	30	2.2	234
Alodine	49	1.8	278	39	2.1	278	34	2.2	278
Cu-1	30	2.0	230	29	2.2	200	29	2.0	200
Cu-2	30	2.2	298	29	2.6	264	29	2.5	264
Au-1	29	2.2	615	20	2.5	518	24	2.6	273
Au-2	24	2.3	576	20	2.4	542	20	2.5	268
Au-3	24	2.6	288	24	2.9	620	24	2.9	254

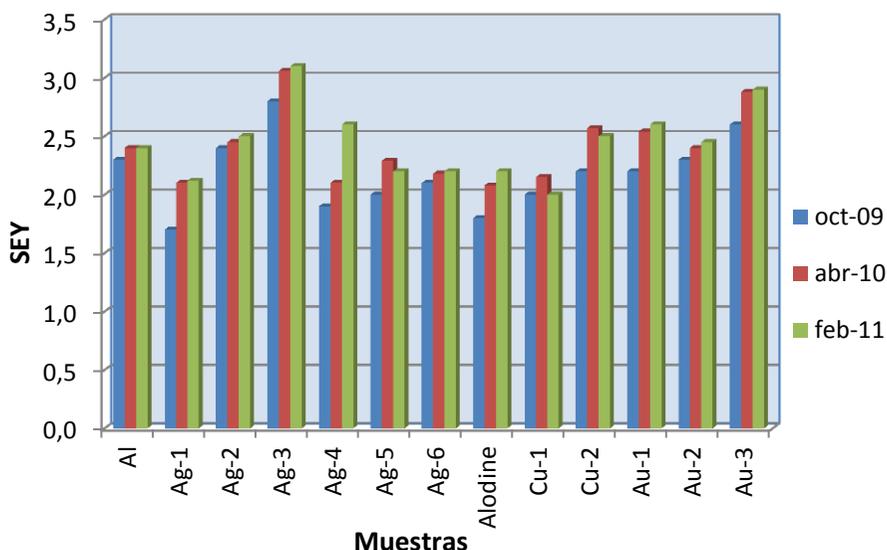


Figura 1. Evolución en el tiempo del coeficiente de emisión secundaria SEY para las muestras metálicas.

En la Figura 1 se aprecia la evolución en el tiempo de los coeficientes SEY para las muestras metálicas. En esta se observa un incremento entre la primera y la segunda medida en todas las muestras metálicas analizadas. La primera medida se realizó en las condiciones en que se recibieron las muestras, es decir, sin conocer el tiempo anterior de exposición al aire. Esto nos lleva a pensar que la muestra puede estar “estabilizada” al realizar la primera medida, la capa de óxido y material orgánico puede ser suficientemente gruesa para que el SEY no se vea afectado con un mayor tiempo de exposición. Sin embargo, en la segunda medida después de 6 meses en sus envoltorios originales, sin ninguna medio de conservación, las muestras presentan un SEY más alto. El aumento en la emisión secundaria que se observa generalmente después de un tiempo de exposición al aire de las superficies limpias, es causado principalmente por la adsorción de una capa de carbono de contaminación [1]. Esto indica que la exposición al aire sigue afectando la superficie significativamente.

Para la tercera medida en muchas de las muestras se obtuvo un SEY mayor Ag-2, Ag-3, Ag-4, Alodine y Au-1. En otras el SEY permaneció estable Al, Ag-1, Ag-6, Au-2 y Au-3 mientras que en unas pocas el SEY fue menor que el obtenido en la segunda medida. En el primer caso es lógico pensar que el SEY sigue viéndose afectado por la contaminación ambiental al que había estado expuesta las muestras. Mientras que las que presentan un SEY menor puede haber sido por el efecto limpieza de la medida. Las muestras aumentaron entre 5 y 25% el SEY a lo largo de todo el tiempo de exposición,

destacando el Ag-1, Ag-4 y el Alodine con más de un 20% de aumento del coeficiente debido a la contaminación superficial. En el caso de la plata es lógico dado lo reactivo de la misma mientras que el Alodine puede verse afectado por su máxima área superficial, al ser un material poroso, atrapa mayor cantidad de moléculas de agua que las muestras más lisas.

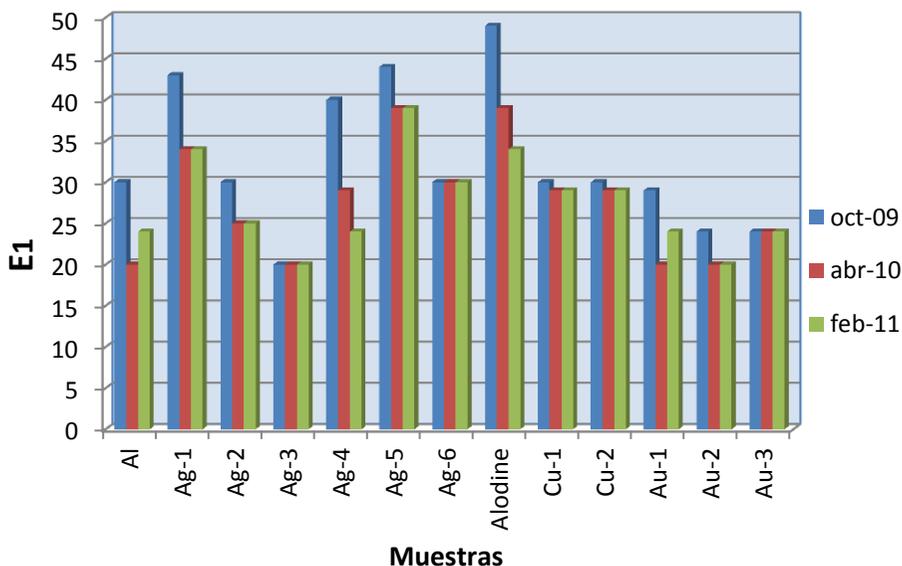


Figura 2. Evolución en el tiempo del primer corte de la curva SEY con 1 para las muestras metálicas.

En el caso del primer corte de la curva SEY con la unidad, el E_1 reduce su valor con la exposición al aire, estando estabilizados en la mayoría de los casos después de 6 meses. Es decir, la segunda y tercera medida después de 6 y 12 meses, respectivamente, presenta el mismo valor. Lo que ocurre es que cuando las superficies limpias se exponen al aire normalmente se forma una capa de óxido de 2-3 nm, posteriormente en función de la humedad del ambiente el óxido del metal puede transformarse en hidróxido y una capa de agua puede ser absorbida. Es entonces cuando los contaminantes orgánicos también son absorbidos sobre el material [2].

Los resultados de SEY para los materiales expuestos a condiciones ambientales puede ser controvertido debido a la dificultad de establecer con precisión el estado de la superficie, en este proceso intervienen varios factores como el estado inicial de la muestra, el tiempo de exposición, la humedad y concentración de contaminantes en el aire. Además, se cree que las superficies contaminadas son más sensibles a la irradiación con electrones que las superficies limpias ya que una mínima dosis de electrones puede remover la capa de contaminación presente en superficie [1].

7.1.3. SEY de algunos materiales aislantes y su evolución en el tiempo.

Los materiales aislantes también presentan una tendencia mayoritaria a aumentar el SEY con el tiempo de exposición al aire.

Tabla 3. Resumen de los parámetros de emisión secundaria para las muestras aislantes estudiadas.

Muestras Aislantes	SEY inicial			SEY después de 6 meses			SEY después de 18 meses		
	E_1	σ_{max}	E_{max}	E_1	σ_{max}	E_{max}	E_1	σ_{max}	E_{max}
Kapton	45	2,0	215	30	2,5	214	30	3,2	215
RH	56	2,1	215	54	2,4	264	54	2,1	264
PTFE	54	2,4	365	38	2,8	365	38	3,0	365
FR4	64	2,5	265	34	2,6	314	34	2,6	314

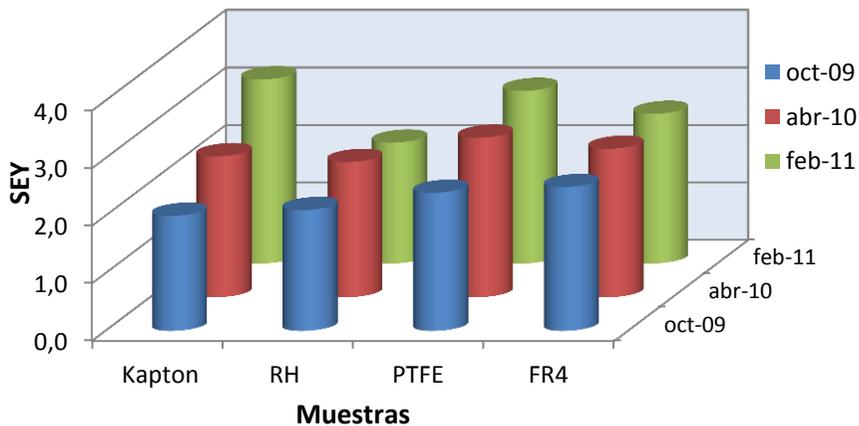


Figura 3. SEY de las muestras aislantes tras distintos tiempos de exposición al aire.

En este caso también se aprecia una variación en el SEY de entre 5 y 25 % respecto al valor inicial, como se recibió la muestra. En este caso la mayor variación observada es la del kapton.

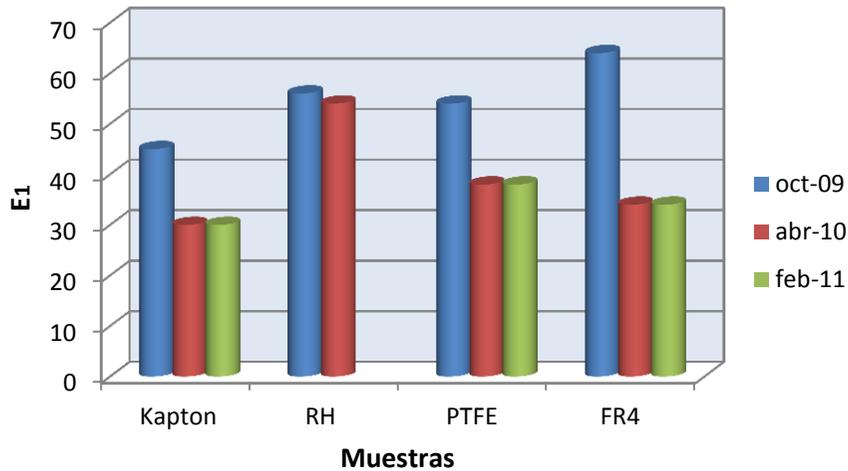


Figura 4. Variación del E_1 (primer corte con 1 del SEY) para las muestras aislantes tras distintos tiempos de exposición al aire.

En este caso el E_1 también disminuye con el transcurso del tiempo sin ningún tipo de sistema de conservación y se estabiliza tras los primeros 6 meses. Observando una mayor variación en la muestra FR4.

7.1.4. SEY de algunas ferritas y su evolución en el tiempo.

Estas muestras presentan mayor estabilidad en la medida SEY a lo largo de 18 meses. Puede ocurrir que el campo eléctrico de las muestras y su efecto sobre los electrones que bombardean la superficie sean más fuertes que el efecto de la capa de contaminación que existe.

Tabla 4. Resumen medidas SEY de las muestras de ferritas.

Muestras Aislantes	SEY inicial			SEY después de 6 meses			SEY después de 18 meses		
	E_1	σ_{max}	E_{max}	E_1	σ_{max}	E_{max}	E_1	σ_{max}	E_{max}
RF14	54	2.1	468	29	2.4	288	29	2.4	288
NZ50	30	2.4	332	24	2.4	254	24	2.4	230
A28	24	2.6	322	24	2.6	268	24	2.6	268
A37	24	2.6	322	20	2.6	210	24	2.6	220

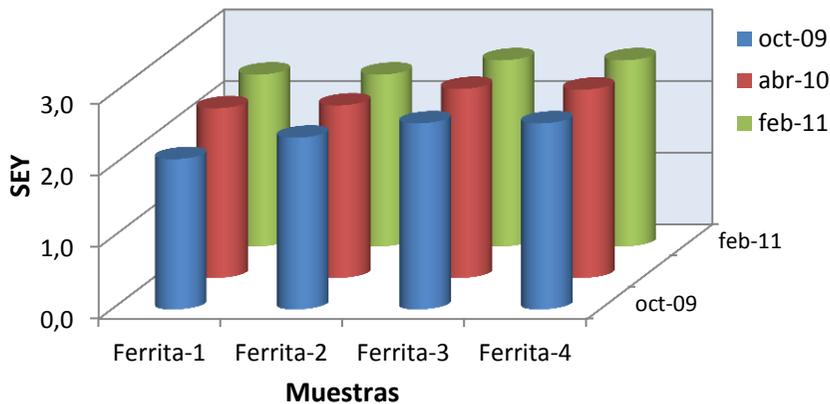


Figura 5. Resumen de la variación del SEY de las distintas ferritas estudiadas a lo largo de distintos periodos de exposición al aire.

Estas muestras no presentan gran variación de los parámetros de emisión secundaria tras más de 6 meses de exposición al aire. No se ha podido determinar con certeza si este comportamiento está ligado a la presencia del campo magnético en estas muestras. Puede ocurrir que el campo influya más sobre los electrones incidentes que la capa de contaminación que acumulan con su envejecimiento al aire.

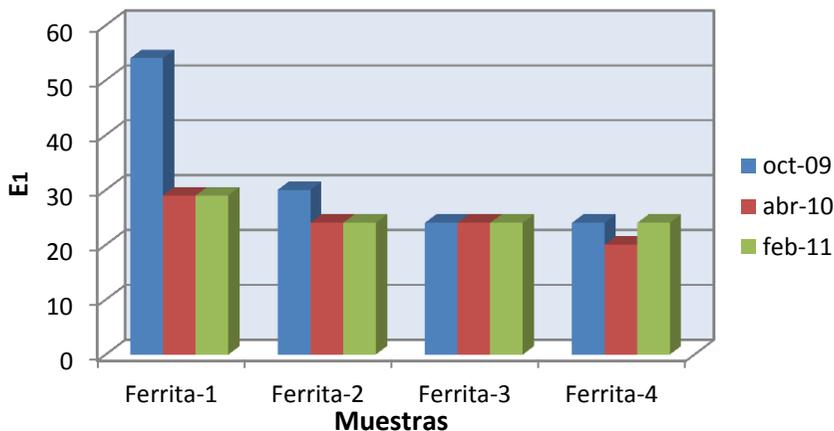


Figura 6. Resumen de la variación del E_1 de las muestras magnéticas en estudio.

El efecto de la exposición al aire sobre el coeficiente de emisión se presentó para distintos tipos de muestras: metales, aislantes y ferritas. Teniendo en cuenta que no se conoce el estado inicial de la superficie, es decir, el tiempo que han estado expuestas al ambiente antes de llegar al laboratorio del ICMM, las muestras metálicas presentan gran variación en el SEY después de 6 meses de exposición al aire. En algunos casos, pasado este tiempo las muestras permanecen más o menos en las mismas condiciones manteniendo el mismo

coeficiente después de 18 meses. Sin embargo en su mayoría aumentó todavía ligeramente tras pasar este tiempo sin ningún tipo de protección. Para las muestras aislantes el comportamiento es similar. Sin embargo, las muestras magnéticas parecen ser menos sensible a las contaminaciones ambientales, resultando en un coeficiente de emisión estable tras 6 meses de exposición al aire.

7.2. Efecto del ángulo de incidencia en el SEY.

Desde hace varios años se ha venido estudiando la forma en que el ángulo de incidencia del haz de electrones afecta a la medida del coeficiente SEY para distintos tipos de materiales. En este capítulo repasaremos las medidas a diferentes ángulos de incidencia, con respecto a la normal, de muestras lisas y rugosas. Es muy conocido que al variar el ángulo de bombardeo de electrones el SEY aumenta, obteniéndose el mínimo valor cuando el haz se ubica en posición normal a la superficie.

7.2.1. SEY de muestras lisas en función del ángulo de incidencia.

Es conocido que el SEY aumenta en función del ángulo de incidencia cuando este se aleja de la normal (90° respecto a la superficie bombardeada). Para la mayoría de los materiales cuando el ángulo de incidencia de los electrones a los electrones secundarios aumentan y con ellos el coeficiente SEY debido a que cambia ligeramente el recorrido medio de los electrones primarios. Este comportamiento se ha estudiado frecuentemente en los últimos años, en este capítulo se estudiará el comportamiento de las superficies lisas, de aluminio y oro. Además, veremos cómo afecta el ángulo de incidencia en la medida del SEY de las superficies rugosas. En este capítulo se pretende relacionar el coeficiente de la ecuación de Vaughan K_s (*smoothness factor*) para la determinación del σ , con la rugosidad de la muestra obtenida con perfilómetro o AFM.

Aluminio foil.

La Figura 7 muestra el coeficiente SEY del aluminio liso para varios ángulos de incidencia de los electrones. La lámina de aluminio presenta un SEY máximo de 2,4 a 0° (totalmente perpendicular a la muestra), está es la posición habitual de medida. Cuando se varía el ángulo, aumentándolo respecto a la normal, el SEY aumenta gradualmente alcanzando el valor de 2,7 para un ángulo de 45° . Las medidas en ángulo se realizaron en los dos sentidos que nos permitía el manipulador obteniéndose que la variación en el coeficiente sea simétrica con respecto al eje vertical.

En la Figura 7 se aprecia también que para valores de energía primaria por debajo de 100eV el ángulo de incidencia no tiene un efecto apreciable en el SEY. A baja energía los electrones no penetran significativamente en la muestra y por tanto salen sin muchas interacciones con el material, creando solo unos pocos electrones secundarios [3], esto hace que sea independiente del ángulo con el que se bombardea la muestra. Sin embargo, a partir de 100eV el efecto al variar el ángulo es muy marcado y se mantiene hasta los máximos valores de energía estudiado (1000eV). El SEY se ha incrementado en más de 10% con el ángulo de incidencia hasta 45° es previsible que al hacer el ángulo más rasante la desviación sea mayor. A partir de la energía a la que se encuentra el coeficiente máximo se observa una disminución en el SEY en todos los ángulos estudiados, esto ocurre por el aumento en la profundidad de penetración de los electrones con la energía resultando en la disminución de la probabilidad de escape de los electrones secundarios.[4] $E_{\text{máx}}$ es desplazado a mayores energías.

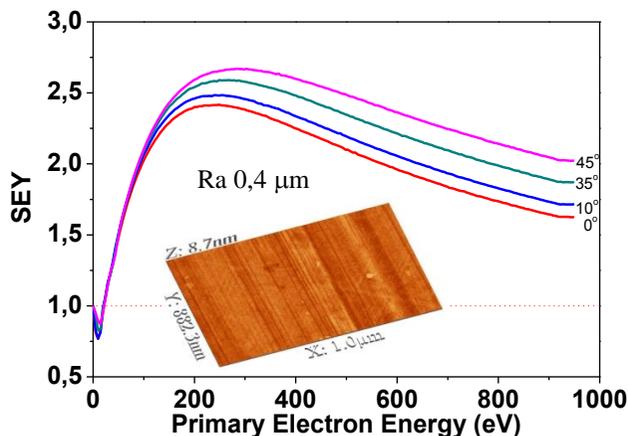


Figura 7. SEY del aluminio liso en función del ángulo de incidencia de los electrones.

Este aumento del SEY con el ángulo del haz se debe a la pérdida de energía en función de la profundidad a la que llegan los electrones. Esta es mayor en el ángulo normal y por lo tanto hay más pérdida de energía por las interacciones con el material [5]. Cuando se aumenta el ángulo de incidencia la penetración de los electrones disminuye, hay menos interacciones, y pueden salir más electrones secundarios del material. Es decir, cuando el haz se inclina el recorrido de los electrones es más superficial y pierden menos energía, además, al recorrer mayor distancia generan más electrones secundarios. En consecuencia, el coeficiente es mayor a ángulos más oblicuos y el aumento en el coeficiente se hace más marcado a altas energías primarias.

Superficie lisa de oro (Au).

Esta muestra como era de esperar tiene el mismo comportamiento que la muestra de aluminio ya explicada. Como se observa en la Figura 8 el SEY varía en función del ángulo de bombardeo de la misma forma.

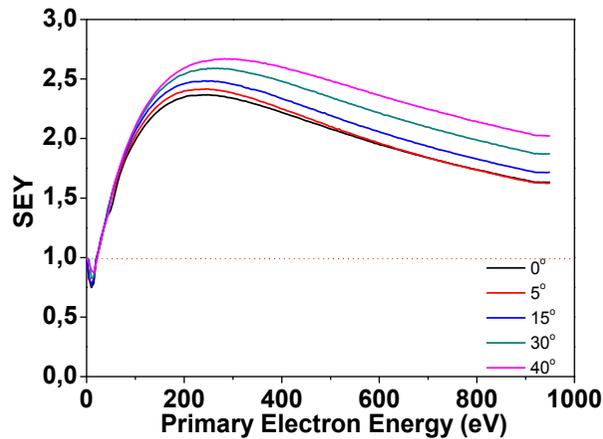


Figura 8. SEY medido a diferentes ángulos de incidencia para una lámina de oro.

Este comportamiento se observa para todas las muestras lisas estudiadas a lo largo de 20 años en muchos trabajos de investigación. Pero podría variar también en función de las condiciones superficiales de las muestras. Cuando el oro es depositado por métodos electrolíticos sobre una lámina de alumina se observa una inclinación de la curva SEY, como se observa en la Figura 9. En esta gráfica se aprecia, en primer lugar, que la forma de la curva es ligeramente diferente y, en segundo lugar, que la variación del SEY es pequeña hasta 15°, no es muy diferente al obtenido en la posición de la normal. Aunque para ángulos mayores de 15° el SEY continúa con su tendencia a aumentar.

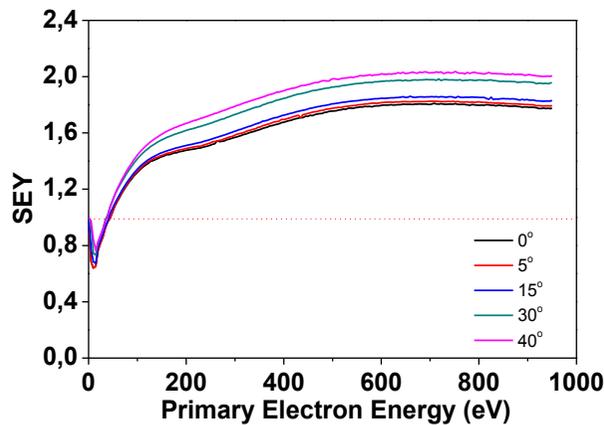


Figura 9. SEY Muestra de oro depositado electroquímicamente a distintos ángulos de medida.

Sin embargo, cuando el oro se deposita sobre un vidrio, que presenta una superficie más lisa que la alúmina se observa variación en el SEY en función del ángulo de incidencia.

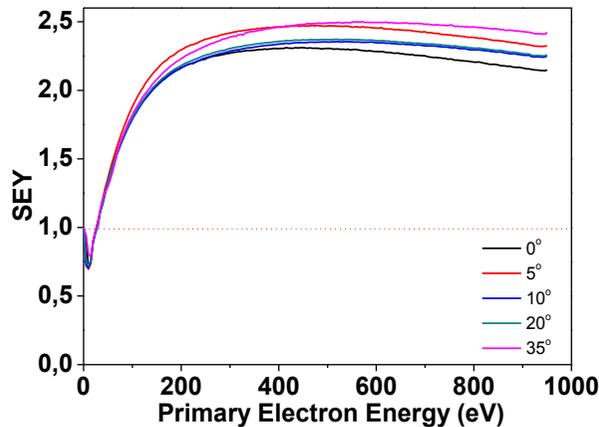


Figura 10. Curvas SEY del oro depositado sobre vidrio reloj medida a diferentes ángulos.

En esta gráfica se tiene que el SEY a 0° es 2,3 y va aumentando hasta 2,5 a 35°. En este caso la variación del coeficiente está por debajo del 10%. Esto puede deberse a que al depositarse el oro este tiende a formar pequeñas esferas que proporciona una ligera rugosidad. Como ya se ha visto en los capítulos anteriores la rugosidad superficial tiende a disminuir el SEY. Con estos resultados veremos a partir de que rugosidad se empiezan a notar los efectos sobre el SEY.

Las diferencias en los métodos de deposición de los materiales pueden llevar a ligeras diferencias en la morfología de la superficie y por tanto en las medidas

SEY de los mismos. Para comparar el efecto de la pequeña rugosidad aportada por el método de deposición también se estudió muestras de oro depositada por *sputtering* obteniéndose el SEY a diferentes ángulos de incidencia, los resultados se muestran en la Figura 11. El aluminio con oro depositado por *sputtering* tiene una rugosidad de 10,6 nm inherente al proceso de deposición.

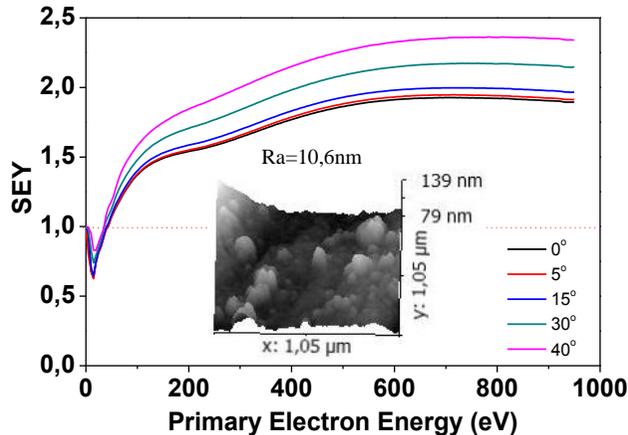


Figura 11. SEY a distintos ángulos de incidencia de la muestra de oro depositado sobre Aluminio.

Como se aprecia el oro depositado presenta su coeficiente máximo a mayores energías. Se puede decir que esa forma “inclinada” de la curva hacia mayores energías es típica de la delgada capa de oro depositada (10nm) y se ha observado en muchas de las distintas muestras estudiadas durante los años de duración de la tesis. Esto puede deberse a la pequeñísima rugosidad que aportan las esferas de oro que se forman en el proceso de deposición ya que el oro tiende a formar esferas sobre la superficie y que desplazan los valores típicos de la curva a mayores energías. Si bien no hay que descartar los efectos de contaminación por carbono de la superficie.

Se puede observar en todas las muestras de oro depositado que rugosidades incluso del nivel de nanómetros reduce la variación del SEY con el ángulo de incidencia, en este caso para ángulos menores de 15°. A continuación veremos como varía el SEY de superficies altamente rugosas.

7.2.2. SEY de muestras rugosas en función del ángulo de incidencia.

Partículas de aluminio.

En la Figura 12 se puede apreciar el coeficiente de emisión para diferentes ángulos de incidencia en las muestras rugosas obtenidas con partículas de

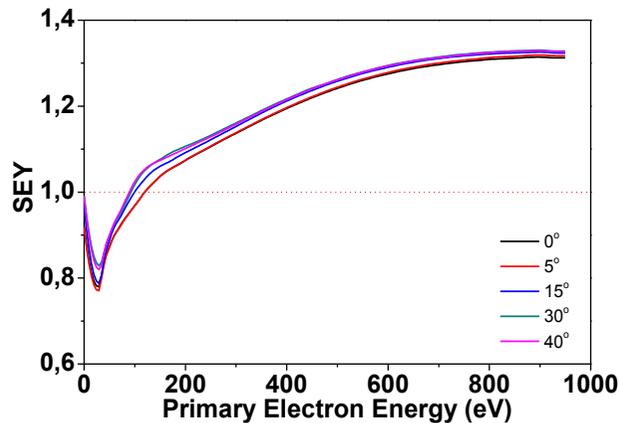


Figura 13. Partículas de Aluminio recubiertas con oro.

Cuando las partículas son recubiertas con oro el efecto se acentúa por la rugosidad añadida del recubrimiento. Aquí se aprecia además, la forma “inclinada” característica del oro depositado por *sputtering* que hemos obtenido anteriormente. En las muestras recubiertas por este método se ha conseguido un desplazamiento del E1 ha valores entre 80 y 120eV y de SEY máx entre 1,30-1,33 a energías mayores ~900eV.

El efecto de la rugosidad en la medida SEY a distintos ángulos puede resumirse o apreciarse mejor en la siguiente gráfica. En la Figura 14 se observa el σ normalizado, en relación con el σ_{\max} , en función del ángulo de incidencia, donde se aprecia la variación en el coeficiente producido por la rugosidad superficial.

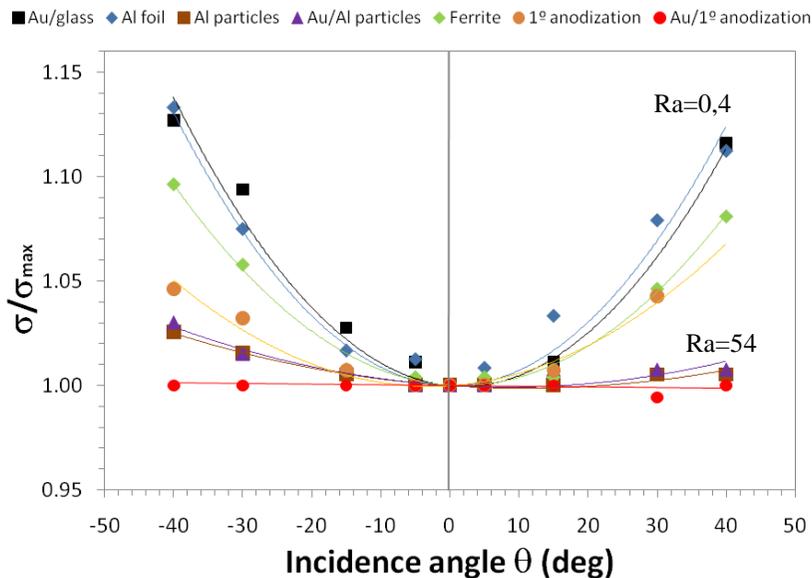


Figura 14. Variación del σ normalizado en función del ángulo de incidencia de los electrones primarios donde se aprecia la variación de la curva con la rugosidad.

En esta figura se aprecia que el oro depositado sobre un sustrato liso de vidrio con una rugosidad de 10nm y el aluminio en lámina con $Ra=0,4\mu\text{m}$, mantiene una variación del coeficiente del 15% con el ángulo de incidencia (de 0° a 45°). Para las ferritas $Ra=87\mu\text{m}$ la variación del SEY con el ángulo de incidencia del haz de electrones es más de 8%. En este caso la medida puede estar influenciada no solo por la rugosidad de la muestra sino también por su campo magnético. Mientras que para las muestras particuladas con rugosidad de $54\mu\text{m}$ el coeficiente de emisión solo varía en un 2,5%, Cuando el aluminio particulado se recubre con oro el Ra permanece en $55\mu\text{m}$ con una ligera variación del SEY de 2,5%, al igual que las partículas sin recubrir. Sin embargo, para las muestras de aluminio anodizado con oro, que presenta una rugosidad de $2\mu\text{m}$, se tiene una total independencia del ángulo del haz. ¿Por qué ocurre esta diferencia en el comportamiento del SEY? Este comportamiento se debe la forma de los poros del aluminio anodizado. Esta muestra presenta gran cantidad de poros en su superficie con una alta relación de aspecto como se observa en las imágenes SEM de la Figura 16. En esta se aprecia pequeñas aperturas de alrededor de 40nm de ancho mientras que la altura está entre $1,5\mu\text{m}$ y $2\mu\text{m}$. Es decir, los poros del aluminio anodizado son estrechos y profundos lo que actúa como una perfecta trampa de electrones. Mientras que las partículas de aluminio o ferrita presentan una gran rugosidad también sus pozos son más abiertos permitiendo, a la larga, más escape de electrones que en las muestras nanoestructuradas de aluminio anodizado recubierto con oro.

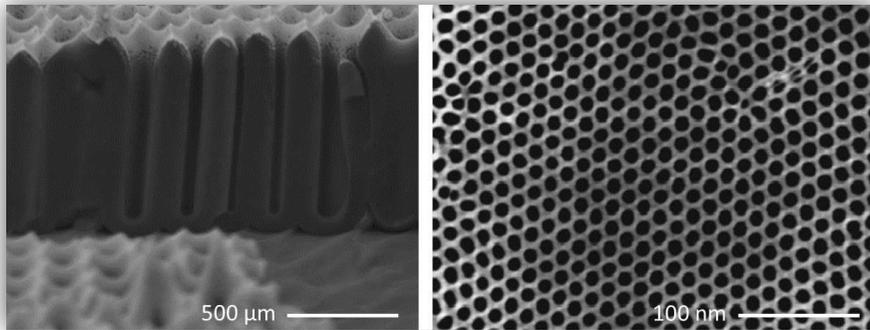


Figura 15. Imágenes SEM del aluminio anodizado.

Este entramado en forma de colmena de abejas hace que los electrones difícilmente escapen de la superficie ya que es muy probable que choquen con las paredes de los pozos hasta perder la energía y ser reabsorbidos en el material a pesar del aumento en el ángulo de bombardeo. El resultado es que esta muestra es totalmente independiente del ángulo de incidencia del haz de electrones. El efecto se puede esquematizar en la siguiente figura.

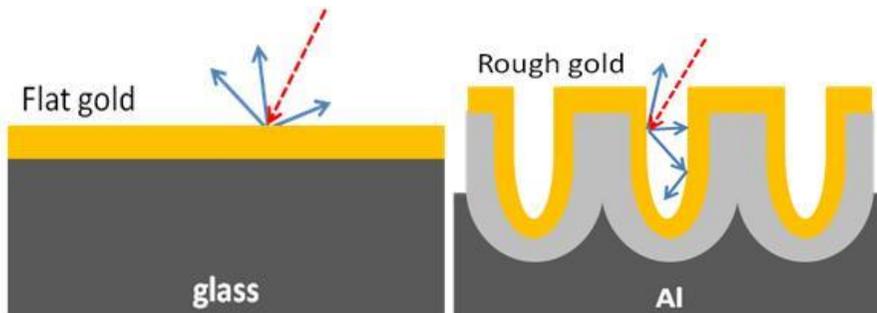


Figura 16. Esquema del escape de los electrones en las superficies lisas, como el oro sobre vidrio, y rugosas, como el aluminio anodizado.

Partículas magnéticas.

Las partículas magnéticas han mostrado que pueden ser de gran utilidad para disminuir la emisión secundaria de electrones, ahora se quiere estudiar el efecto de su campo magnético particulado sobre el SEY a distintos ángulos de incidencia. Como se observa en la figura la variación en el SEY a distintos ángulos de incidencia no está tan acentuada como en las superficies lisas, pero tampoco tan plano como en las superficies altamente rugosas. El efecto de las partículas magnéticas está en un nivel medio entre ambas variaciones.

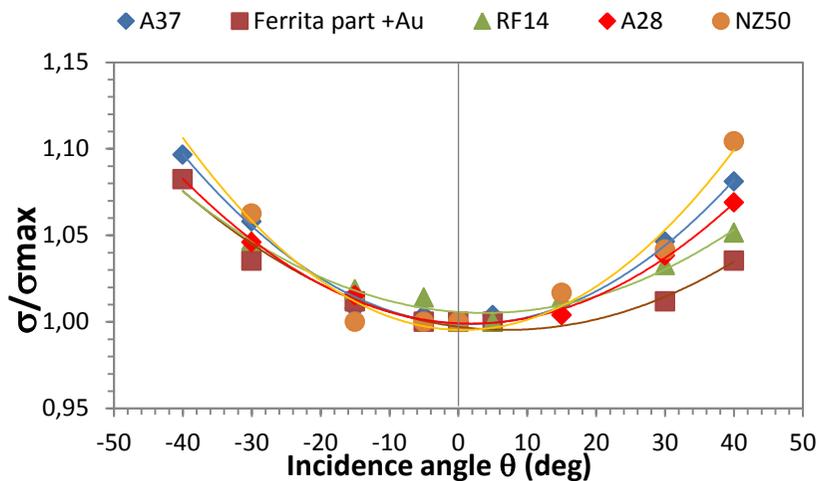


Figura 17. Variación del SEY normalizado ($\sigma/\sigma_{\text{máx}}$) en función del ángulo de incidencia para muestras magnéticas.

Las superficies rugosas se hacen menos dependientes del ángulo de incidencia a medida que aumenta su rugosidad pero para que lleguen a ser independientes del ángulo deben poseer una alta relación de aspecto: un diámetro de poro mucho menor que su profundidad para evitar el escape de los electrones secundarios y por ende la curva SEY permanezca invariable tras la variación del ángulo de incidencia del haz de electrones.

La rugosidad de $87\mu\text{m}$ las partículas magnéticas consigue que los electrones consigan obstáculos lo largo de todo el recorrido, para que esto ocurra la rugosidad debe ser equivalente o mayor que la distancia de penetración de los electrones. La muestra de aluminio anodizado, con una profundidad de poro de más de 1 micra y una anchura de unos pocos nanómetros, presenta un SEY totalmente independiente del ángulo de la energía primaria.

Para muestras lisas el coeficiente de emisión aumenta considerablemente con el aumento del ángulo de incidencia (con respecto a la normal) hasta un 15%, mientras más oblicuo o rasante sea el ángulo mayor es la variación en el SEY. Este efecto es imperceptible a bajas energías pero se realza a altas energías primarias.

7.2.3. Ajuste a la ecuación de Vaughan.

El coeficiente de emisión secundaria varía en función de las características del material como el número atómico, rugosidad, etc. Pero también varía con las condiciones del haz de electrones: la energía, la distancia y el ángulo de incidencia. Una de las formas que permite estimar o simular el coeficiente SEY en función del ángulo de incidencia, conociendo solo el SEY máximo a 0° y su parámetro k_s , es la ecuación de Vaughan [6]:

$$\sigma_{m\acute{a}x}(\theta) = \sigma_{m\acute{a}x\ 0} \left(1 + \frac{k_s \theta^2}{\pi}\right) \quad (I)$$

Donde θ es el ángulo de incidencia, k_s es llamado factor de rugosidad (más bien de suavidad?) que puede oscilar entre 0 y 1,5 para un carbono texturizado y hasta 2 para una superficie cristalina pulida. El SEY mínimo para la curva que resulta de esta ecuación corresponde ángulo normal de incidencia sobre la superficie. [3][7]

Utilizando la ecuación I se calcula el SEY en función del ángulo de incidencia para las muestras ya estudiadas de aluminio en lámina, en partículas y partículas recubiertas con oro. En la Figura 18 se aprecia la variación del SEY en función del ángulo de incidencia, siendo los puntos los datos experimentales y las líneas la simulación realizada con la ecuación de Vaughan.

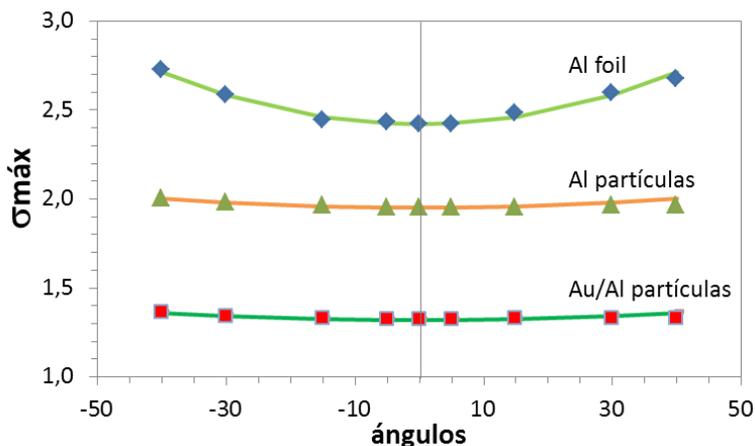


Figura 18. Ajuste de la ecuación de Vaughan para determinación del $\sigma_{m\acute{a}x}$ a distintos ángulos de incidencia del haz de electrones a partir del coeficiente obtenido con incidencia normal (0°).

Como se aprecia la ecuación de Vaughan ajusta casi perfectamente tanto para la muestra lisa como para las más rugosas. Se observa una variación de 0,3 en el valor absoluto del coeficiente máximo para la muestra lisa. Mientras que el aluminio particulado apenas varía en 0,05 y tras depositar el oro el SEY solo

varió un 0,04 su valor máximo. En estos casos el valor de K_s fue de 0,16 para la lámina de aluminio que posee un R_a de $0,4\mu\text{m}$; 0,034 para el aluminio particulado con $R_a= 54\mu\text{m}$ y 0,04 para las partículas recubiertas con oro con $R_a=55\mu\text{m}$.

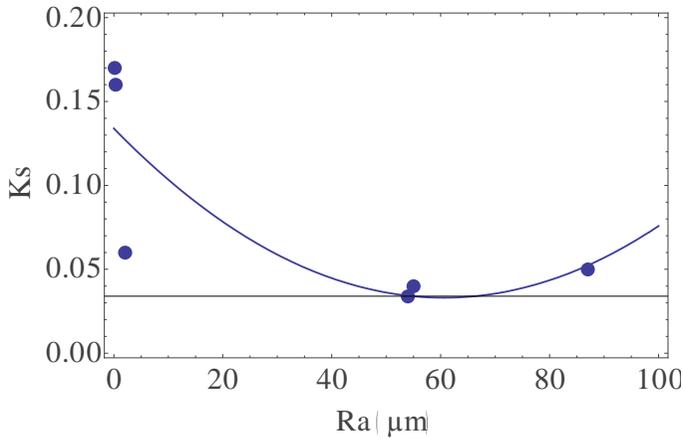


Figura 19. Relación entre el coeficiente K_s y la rugosidad de las muestras utilizadas en este estudio.

En la Figura 20 se relaciona el coeficiente K_s de la ecuación I con la rugosidad promedio superficial medida en las muestras estudiadas. Esta relación no está clara aunque parece ajustar a una curva de segundo grado, está claro que es necesario ampliar la investigación en este sentido para encontrar una posible relación entre ambos parámetros.

Bibliografía

- [1] N. Hilleret, C. Scheuerlein, and M. Tadorelli, “The secondary-electron yield of air-exposed metal surfaces,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 7, pp. 1085–1091, May 2003.
- [2] T. L. Barr, “An ESCA Study of the Termination of the Passivation of Elemental Metals ‘,” vol. 82, no. 16, 1978.
- [3] A. Shih, “Secondary electron emission studies,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 111, pp. 251–258, Feb. 1997.
- [4] M. Salehi, E. A. Flinn, and I. Introduction, “Dependence of secondary-electron emission from amorphous materials on primary angle of incidence,” vol. 52, no. February, pp. 1980–1982, 1981.
- [5] H. Bruining, *Physics and applications of Secondary Electron Emission*. London: Pergamon science series, 1954.
- [6] J. R. M. Vaughan, “A new formula for secondary emission yield,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 36, no. 9, pp. 1963–1967, 1989.
- [7] a. Shih and C. Hor, “Secondary emission properties as a function of the electron incidence angle,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 40, no. 4, pp. 824–829, Apr. 1993.

Conclusiones

A lo largo de esta tesis hemos visto que la emisión secundaria de electrones se ve significativamente influenciada por las propiedades del sólido. La conductividad del material, el estado químico, la contaminación y la rugosidad superficial entre otros, que afectan notablemente la emisión de electrones secundarios, es decir, es un proceso complejo que involucra muchos factores. En este trabajo se ha conseguido disminuir el coeficiente de emisión secundaria de electrones variando algunas de estas propiedades principalmente la morfología de la superficie. Recubrir los materiales expuestos al multipactor con elementos de baja emisión secundaria ha dado un excelente resultado, sin embargo el verdadero éxito se ha conseguido tras inducir una alta rugosidad superficial a los materiales estudiados. Para esto nos hemos valido del ataque químico y la estructuración a nivel nano y micrométrico de los recubrimientos aplicados. A continuación se presentan los resultados más destacados de esta tesis.

En primer lugar, mediante la oxidación térmica de láminas de cobre se ha conseguido fabricar nanohilos de distinta relación de aspecto que nos ha permitido estudiar el coeficiente de emisión secundaria de electrones en función de este parámetro. De esta forma se ha determinado que el SEY disminuye de forma directamente proporcional al aumento de la relación de aspecto, a medida que aumenta la longitud de los NW. De esta forma se consiguió reducir el SEY por debajo de 1 para energías de 2 a 1000eV para nanohilos de hasta 33 μm de longitud y una densidad de nanohilos de 10²NW/ μm^2 . El rango de temperatura donde se obtuvo menor coeficiente SEY es entre 400 y 500°C, en este rango se consigue el equilibrio entre la densidad de NWs que cubren la superficie y la relación de aspecto, que puede llegar a 10³, consiguiendo suprimir los electrones secundarios.

En segundo lugar, se ha conseguido disminuir el coeficiente SEY mediante la aportación de rugosidad superficial utilizando la aplicación de partículas metálicas a un sustrato conductor. La disminución del coeficiente se potencia cuando la superficie se recubre con materiales como el carbono o con oro, en este caso el SEY disminuye un 44%, con respecto al aluminio liso, de 2,7 hasta 1,2 para el carbono y 1,4 para el oro sobre las partículas de Al. También, se ha estudiado el efecto de la rugosidad en materiales aislantes y magnéticos observándose que todos siguen la tendencia a disminuir el SEY de la superficie al aumentar la rugosidad. La carga superficial acumulada en las partículas aislantes, tanto para las muestras exclusivamente dieléctricas como para compuestas (aislante-metal) juega un papel importante en el SEE que unido a la rugosidad superficial produce una supresión casi completa de los electrones secundarios consiguiendo una curva SEY <1 en todo el rango de energía estudiado.

En el caso de las partículas magnéticas también se obtuvo la supresión casi por completo de la emisión de electrones secundarios. El SEY disminuyó de 3,1 para la superficie magnética lisa, hasta 0,6 para las partículas magnéticas. Se ha comprobado que inducir una rugosidad magnética mediante pequeños imanes incorporados tras una superficie lisa de aluminio también se consigue disminuir de forma significativa el SEY aunque permanece ligeramente por encima de la unidad, siendo más intenso el efecto en la configuración de antiparalelas intercaladas.

Utilizando aluminio atacado químicamente como patrón para materiales tecnológicos se ha conseguido reducir el coeficiente de emisión secundaria del a-C y el NEG. Inducir rugosidad mediante un patrón ha dado como resultado una reducción del SEY de un 35%, variando de 1 para la superficie lisa hasta 0,65 para el sustrato más rugoso fabricado con $Ra=36\mu m$. En el caso del NEG se consigue disminuir hasta un 20% tras su activación consiguiendo un $SEY < 1$ en todo el rango de energía estudiado (0,8). Nuevamente se observa una relación inversamente proporcional: a medida que la rugosidad aumenta el SEY disminuye.

En este trabajo se estudió también el coeficiente de emisión secundaria de electrones de escamas de grafeno de 1-2 y de 6-7 capas obteniéndose uno de los coeficientes más bajos observados hasta el momento en nuestro grupo, con un máximo de 0,5 para las escamas de 1-2 capas de grafeno. Pensamos que este resultado puede estar ligado a la presencia mayoritaria de enlaces sp^2 y la estructura en capas del grafeno, sin embargo son necesarios más estudios en esta área para comprender con claridad las interacciones que se llevan a cabo en las láminas de grafeno.

En el caso de la plata depositada por *electroless* sobre aluminio y plata atacada químicamente, la rugosidad del sustrato propicia la formación de microestructuras en 3 dimensiones (flores, arboles) que generan un entramado poroso. Estas estructuras presentan una porosidad de hasta 60% y disminuyen el SEY en un 65%, de 1,9 para la plata lisa hasta 0,9 para la plata microestructurada, sin deteriorar la conductividad del conjunto.

Finalmente y como punto más importante, se ha conseguido evitar el efecto multipactor hasta 15kW en los filtros de guía de onda mediante la reducción del SEY para esto se depositó plata microestructurada de unas pocas micras de espesor mediante reducción autocatalítica. Este recubrimiento crea sobre la superficie una porosidad del 50% que propicia una reducción del SEY en un 35% respecto al filtro original, de 1,4 se consiguió disminuir a un $\sigma_{m\acute{a}x}$ ligeramente menor a 1. Sin alterar significativamente las pérdidas de inserción del filtro de guía de onda, lo que hace de este recubrimiento el candidato ideal para la aplicación en serie sobre los filtros de guías de ondas susceptible de presentar multipactor.

Conclusions

In the course this research, we noticed that the secondary emission of electrons is substantially affected by solid-state properties. The material conductivity, the chemical state and the surface roughness among others, determine the electronic response, meaning that it is a complex process which involves many variables. In this research, we were able to decrease the secondary emission yield (SEY) by varying some of these parameters, especially the surface morphology. Coating standard materials, often exposed to the multipactor effect, with low secondary emission thin films, turned out to be an excellent achievement; however, the real success was achieved by inducing a high aspect ratio roughness on these coatings. To do that, the ascertained choice was encountered in the chemical etching procedure, along with the level of structuring in the nano and micrometric range.

First off, by means of thermal oxidizing of copper thin films we were able to produce nanowires of different aspect ratio, which allowed us to study the SEY parameter as a function of it. Consequently, we have determined that the SEY proportionally decreases with the increase of the aspect ratio, i.e. their height. By this procedure we were able to obtain SEY values below 1, for energy range corresponding to 2-1000 eV, on nanowires of up to 33 microns in length, and a density of $10^2 \text{NW}/\mu\text{m}^2$. The temperature range that generated lower SEY was found to be between 400 °C and 500°C, since this range offers the equilibrium between the NW's density and the actual aspect ratio, that can reach 10^3 , which is sufficient enough to suppress the secondary electrons.

Secondly, we managed to decrease the SEY coefficient employing rough metallic particles on a conductor substrate. The decrease enhances when the surface is coated with elements like carbon or gold; in this case, the SEY diminishes a 44% with respect to flat Al, from 2.7 to 1.3 for C and 1.4 for Au on Al particles. In addition, the effect of rough magnetic and insulating materials was studied, acknowledging that in all cases there is a constant tendency of lowering the SEY of the surface with the increase of roughness.

The superficial charge density gathered inside the insulating particles, for the dielectric samples, as well as for the metallic (or metallic – insulator compounds), plays an important role on the SEE, which combined with the surface roughness, produces a near complete suppression of the secondaries, thus a SEY coefficient <1 , for all energy ranges.

Regarding the magnetic particles, a total SEY suppression was also obtained, mentioning only the backscattered electron influence on the SEE curve. The SEY coefficient dropped from 3.1 for the flat magnetic surface, up to 0.6 for

Conclusions

the modified ones. Small sized incorporated magnets under a flat surface diminished the SEY value, just over 1 value, being the anti-parallel magnets configuration of most intense effect.

Using Al chemically etched as template for the technological materials, we obtained an additional SEY decrease on a-c and NEG samples. The reduction was in the range of 35%, from a value of one for the flat template, to 0.65 for the highest made structured substrate, of an $R_a=36\mu\text{m}$. In the NEG case, there is a 20% improvement after activation, corresponding to a 0.8 value for all primary energies. Again, an inversely proportional relation is established: roughness increase- SEY decrease.

In this work, the secondary emission of electrons from graphene flakes of 1-2 and 6-7 layers was also studied, achieving the lowest of $\sigma_{\text{max}}=0.5$. This result we believe to be related to the majority sp^2 carbon bonds and the layered structured nature of graphene. Nevertheless, further research has to be performed to understand the interactions produced inside the the graphene layer.

Regarding the electroless silver coating on Al and Ag substrates chemically etched, the surface roughness enhanced the formation of 3D porous microstructures a 60%, which diminishes the SEY up to a 65%, from 1.9, for flat Ag, down to 0.9 for microstructured Ag respectively, with no additional effect on the combined conductivity.

Most important point to acknowledge is that we reached the objective of mitigating the Multipactor effect, up to 15kW for the actual waveguides, by reducing the total SEY coefficient; the silver deposition by autocatalytic reduction, of just few microns, has proven to be effective. This particular coating created a 50% porosity, responsible for an SEY drop of 35% with respect to the “as received” filter waveguide. The σ_{max} was reduced from 1.5 to almost 1, without significantly altering the insertion losses of the device, which makes this particular thin film an ideal candidate as an anti-multipactor coating.

Lista de Acrónimos

a-C	Carbono amorfo
AFM	Microscopio de fuerzas atómica
CERN	European Organization for Nuclear Research
CuO	Oxido de cobre II.
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
E ₁	Valor de la energía en el primer punto de la curva con SEY=1
E ₂	Valor de energía en el segundo punto de la curva con SEY=1
EDC	Curva de energía dispersiva
EDX	Energía dispersiva de rayos x
E _f	Nivel de Fermín
E _{máx}	Valor de energía para el $\sigma_{máx}$
ESA	Agencia Espacial Europea.
eV	Electrón voltio
FE-SEM	Microscopio de emisión se campo
GDOES	<i>Globe Discharge optical emission spectroscopy</i>
ICMM	Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
I _m	Corriente en la muestra
I _o	Corriente total
I _s	Corriente de electrones secundarios
LHC	<i>Large Hadron Collider</i> , gran acelerador de hadrones
M	Molaridad
M _s	Microestructurado
NEG	<i>Non evaporable Getter</i>
NW	nanohilos
PIM	Intermodulación Pasiva
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
Q	Carga
Ra	<i>Roughness average</i> , rugosidad promedio.
RF	Radio Frecuencia (campo)
SEE	Emisión secundaria de electrones
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SEY	Coefficiente de emisión secundaria de electrones
T _c	Temperatura de Curiel
TiN	Nitruro de titanio
UAM	Universidad Autónoma de Madrid
UHV	Ultra Alto Vacío
UV	Luz Ultravioleta
V _n	Velocidad de reacción normal a la superficie
V _s	Velocidad de reacción paralela a la superficie
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , espectroscopia de rayos X

XrD	<i>X-ray difracction</i> , difracción de rayos X
$\sigma_{\text{máx}}$	Máximo valor del coeficiente SEY
a-C	Carbono amorfo
AFM	Microscopio de fuerzas atómica
CERN	European Organization for Nuclear Research
CuO	Oxido de cobre II.
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>

Agradecimientos

Para la realización de un trabajo tan extenso y de tantos años se requiere el apoyo y la ayuda de un gran número de personas sin las que esta tesis no hubiera visto la luz.

En primer lugar, quiero agradecer a la Dra. Isabel Montero, directora de esta tesis, por la ayuda y los conocimientos científicos que me ha transmitido así como su dedicación profesional durante estos años y, en especial, su gran apoyo en los momentos duros, no solo laborales sino también los personales en donde demostró su gran calidad humana. Mis sinceras gracias Isabel por dedicar tanto tiempo a enseñarme todo lo que sé sobre la física de superficie, el manejo de los equipos y todas las áreas que hemos tocado en estos últimos años.

También me gustaría agradecer a mi tutor Prof. Luis Galán por su ayuda y disponibilidad, siempre presto con un chiste que nos ha alegrado incluso los momentos más difíciles.

La investigación científica requiere el apoyo logístico de un gran número de personas que con su aportación individual han hecho posible la culminación de esta memoria. Se merecen especial agradecimiento los técnicos del laboratorio de microscopia del SIDI, Esperanza y Enrique siempre brindando su ayuda y conocimientos e Isi con su ojo de halcón que ha obtenido unas imágenes dignas de un premio.

A mis compañeros del ICMM y de la UAM por el apoyo, los ánimos y la alegría que siempre les ha caracterizado. Han hecho más llevadero todo el trabajo duro de la tesis, por todos los buenos momentos quiero agradecer a Vali, Cesar, Luisito, Leandro, José, Lidia (a quien siempre termino consultando cosas varias) y muchos otros que se me escapan pero que han puesto su granito en todo el tiempo que he pasado en el instituto. A los técnicos de apoyo del ICMM quien siempre han estado dispuestos y colaboradores, todo el personal del taller y del laboratorio de electrónica.

Por último, pero no menos especial, quiero agradecer a toda mi familia quien siempre me ha apoyado en todo lo que emprendo y cuyo amor incondicional me ha brindado seguridad y estabilidad necesaria para realizar la dura tarea de hacer un doctorado. A mis padres, a mis hermanos y mi abuela Sabina, gracias por estar siempre allí en las buenas y en las malas, sin vosotros no sería lo que soy hoy.

Participation in Research Projects

- Project:** **Optimization of Surface Roughness of Anti-Multipactor Coatings for Low Insertion Losses and Secondary Emission Suppression for High Power RF Components in Satellite System.** N° ITI-B00011822, European Spaces Agency (ESA).
- Executing Agency:** The "Autonoma" University of Madrid and the Institute of Material Science-CSIC (Spain), Tesat Spacecom (Germany).
- Principal research:** Isabel Montero (coordinator CSIC-UAM).
- Date:** 2011-2014.
-
- Project:** **Suppression of Multipactor Effects for Spaces Mission by Magnetic Nanostructures.** CICYT
- Executing Agency:** Institute of Material Sciences of Madrid (ICMM), CSIC.
- Principal research:** Isabel Montero (coordinator CSIC-UAM).
- Date:** 2010-2012.
-
- Project:** **Evaluation and validation of electromagnetic software, test facilities and test standard in Europe to predict and test RF breakdown and passive intermodulation (PIM).**
- N° AO 1-5568/07/NL/GLC, European Spaces Agency (ESA).
- Executing Agency:** (CNES) France (prime)
- Principal research:** Isabel Montero (coordinator CSIC-UAM).
- Date:** 2009-2012.
-
- Project:** **RF Breakdown in Multicarrier Operation.** ESTEC/contract No. 19918/06/NL/GLC European Spaces Agency (coordinator Aurorasat)
- Principal research:** Isabel Montero.
- Dates:** 2008-2010

Project: **Secondary electron emission study of dielectric and conductive materials.**
Radiall (France).
Executing Agency: Institute of Material Sciences of Madrid (ICMM, CSIC)
Principal Research: Isabel Montero.
Date: 2008-2010

Project: **Material Characterization for Plasma Interaction Analysis**
Executing Agency: Institute of Material Sciences of Madrid (ICMM, CSIC) and Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, (ONERA).
Principal Research: Isabel Montero.
Date: 2003-2007

Publications

- [1] I. Montero, L. Aguilera, M. E. Dávila, V. C. Nistor, L. A. González, L. Galán, D. Raboso, R. Ferritto. **“Secondary electron emission under electron bombardment from graphene nanoplatelets”**. Applied Surface Science 291 (2014) 74–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.045>
- [2] L Aguilera, I Montero, ME Davila, A Ruiz, L Galan, V Nistor, D Raboso, J Palomares and F Soria. **“CuO nanowires for inhibiting secondary electron emission”**. J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 165104 (6pp). doi:10.1088/0022-3727/46/16/165104. http://iopscience.iop.org/0022-3727/46/16/165104/pdf/0022-3727_46_16_165104.pdf
- [3] I. Montero, L. Aguilera, F. Caspers, M. Mensi and M. Taborelli. **“Reduction of secondary electron yield (SEY) figures on smooth metallic surface by means of magnetic roughness”**. Proceedings of IPAC2013, Shanghai, China. TUPWA041. <http://accelconf.web.cern.ch/accelconf/IPAC2013/papers/tupwa041.pdf>
- [4] I. Montero, L. Aguilera, M.E. Dávila, V. Nistor, L. Galán, L.A. González, D. Raboso, P. Costa Pinto, M. Taborelli, F.

Caspers, U. Ulrich, D.Wolk. “**Novel types of anti –e cloud surfaces**”. INFN-CERN-EuCARD-AccNet Workshop on Electron-Cloud Effects: E-CLOUD'12; 5-9 Jun 2012, La Biodola, Isola d'Elba, Italy. <http://arxiv.org/abs/1308.1316>

- [5] M. Alberti¹, R. Ayouchi¹, S. R. Bhattacharyya, N. Bundaleski, A. Moutinho, O. Teodoro, L. Aguilera, M. Taborelli, and R. Schwarz” **Secondary Electron Emission Yield (SEY) in amorphous and graphitic carbon films prepared by PLD** “. Phys. Status Solid C, 1– 3 (2012) / DOI 10.1002/pssc.201100813. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssc.201100813/pdf>
- [6] L. Aguilera, I. Montero, M. E. Dávila, J. L. Sacedón, V. Nistor, L. Galán, D. Raboso, S. Anza, C. Vicente³, J. Gil. “**ESA Survey on Secondary Emission Yield of Industry Materials and Their Impact on Multipactor Threshold**”. Multipactor, Corona and Passive Intermodulation, MULCOPIIM 11 (ESA). Valencia. Spain. September 2011. Proceeding
- [7] I. Montero, F. Caspers, L. Aguilera, L. Galán, D. Raboso, E. Montesino. “**Low-secondary electron yield of ferromagnetic materials and magnetized surfaces**”
Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan. TUPEA077
<http://cdsweb.cern.ch/record/1287861/files/CERN-ATS-2010-188.pdf>
- [8] L. Aguilera, I. Montero, J.L. Sacedon, L. Galán, V. Nistor, D. Wolk, U. Wochner and D. Raboso, “**Surface Treatments for Controlling the Secondary Electron Emission of Materials for Anti-Multipactor Applications**”
Multipactor, Corona and Passive Intermodulation, MULCOPIIM 08 (ESA). Valencia. Spain. September 2008. Proceeding.

Conferences

- [1] L.Aguilera, I.Montero, M.E. Dávila, V. Nistor, L.A. González, L.Galán, D. Raboso “**Secondary electron emission study of copper oxide nanowires**”. International Conference on Nanoscience and technology ICN+T 2013. Paris, Francia. Talk.
- [2] V. C. Nistor, L. A. González, L. Aguilera, I. Montero, David Raboso, U. Wochner, D. Wolk, and L. Galán. “**Suppression of secondary electron emission by submicron surface roughness in anti-multipactor coatings for space applications**”. Magnetron, Ion processing & Technologies European Conference MIATEC 2013. Paris, Francia. Talk.
- [3] L.Aguilera¹, V.Nistor², F.J. Nistal¹, L.Galán², D. Raboso³, M.E. Dávila, I. Montero¹, M. Hernández-Vélez² and M. Vázquez¹” **Secondary Electron Emission Yield of Nanoporous Aluminium Oxide** “. NanoSmat 2011. 5th International Conference on Surface, Coating and Nanostructured Materials. Cracovia, Polonia. Octubre 2011. Talk.
- [4] V. C. Nistor, L. Aguilera, I. Montero, D. Raboso, L. A. González, L. Soriano, L. Galán, U. Wochner, D. Wolk.” **Strategies for Anti-Multipactor Coatings of Suppressed Secondary Emission and Low Insertion Losses for High Power RF Components in Satellite Systems** “. Multipactor, Corona and Passive Intermodulation, MULCOPIM 11 (ESA). Valencia. Spain. September 2011.
- [5] I. Montero, L.Aguilera, F.J. Nistal and J.L de Segovia, V.Nistor, L.Galán, “**Aluminium oxide nanostructured templates grown by chemical solutions at high current density**”. Spain-11th European Vacuum Conference, EVC-11, 8th Iberian Vacuum Meeting, IVM-8, 6th European Topical on Hard Coatings, Salamanca, September 20-24, 2010.
http://www.icmm.csic.es/aseva/evc11_PROGRAMA_11-7-10.pdf
- [6] I. Montero, L. Aguilera, L. Galán, V. Nistor, J.L. Sacedón, M.Vázquez, F. Caspers, D. Raboso. " **Lowering SEY by Rough Surface**"

International CERN Workshop on Anti e- Cloud Coating, ECM'09. Geneva. Switzerland. October 2009. Talk.

- [7] I. Montero, L. Aguilera, V. Nistor, F. J. Nistal, L. Galán, D. Raboso, M. Dávila, J. M. Albella, J.L. Sacedon, "**2D layered nanoporous Anodic Aluminium Oxide by high current density Anodization**"
NanSmat 2009. 4th International Conference on Surface, Coating and Nanostructured Materials. Rome, Italy. October 2009.
- [8] L. Aguilera, I. Montero, A. Ruiz, L. Galán, D. Raboso, "**Secondary electron emission study of Gold coated CuO nanowires**"
NanSmat 2009. 4th International Conference on Surface, Coating and Nanostructured Materials. Rome, Italy. October 2009.
- [9] I. Montero L. Galán, V. C. Nistor, L. Aguilera, J.L. Sacedón, U. Wochner, D. Wolk D. Raboso, "**Mitigation methods: coatings, electrodes, feedback**"
Workshop CERN International MiniWorkshop on Electron Cloud Mitigation 2008, ECM'08. Genève, Switzerland. November 2008. Talk.
- [10] L. Galán, V. Nistor, I. Montero, L. Aguilera, D. Wolk, U. Wochner and D. Raboso, "**New Coatings of Silver and Gold with Strong Surface Roughness for Significantly Reducing Multipactor Effect in RF Components**"
Multipactor, Corona and Passive Intermodulation, MULCOPIM 08 (ESA). Valencia. Spain. September 2008. Talk.
- [11] I. Montero, L. Aguilera, F. J. Nistal, J. Palomares, J. L. de Segovia, P. Ortega and F. J. Valle, L. Galán, M. V. Eesbeek., "**Influence of the optical basicity on the photoemission yield of multicomponent glasses**"
7th Iberian vacuum meeting. (RIVA 7). Caparica, Portugal. June 2008.
- [12] G I. Montero, L. Aguilera, A. Pardo, J. L. de Segovia, **L. Galán, M. V. Eesbeek, "Polymeric materials for space applications"** Internacional Vacuum Congreso IVC-17/

Interenational. Conference on Surface Science /ICSS-13.
Stockholm. Sweden. July 2007.



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES
DE MADRID (ICMM)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE MADRID

