



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS.

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS.**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS
APLICADAS.**

**“Síntesis de materiales de carbono dopados con
melamina por ablación láser”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS.**

PAULINA ROMÁN CUEVAS.

DIRECTORES: DR. RODOLFO CRUZ SILVA

DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR.

SINODALES : DRA. MARINA VASILIVNA VLASOVA .

DRA. CARMINA MENCHACA CAMPOS.

DR. DANIEL BAHENA URIBE. (CINVESTAV-IPN)

DRA. MARÍA BEATRIZ DE LA MORA MOJICA. (ICAT-UNAM)

CUERNAVACA, MORELOS

MARZO 2020



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 10 de diciembre de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Síntesis de materiales de carbono dopados con melamina por ablación láser" que presenta la alumna **Paulina Román Cuevas**, para obtener el título de **Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas** con opción terminal en **Tecnología de Materiales**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobada	
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	Aprobada	
DRA. MARYNA VASILIVNA VLASOVA	Aprobado	
DRA. MARÍA BEATRIZ DE LA MORA MOJICA (ICAT-UNAM)		
DR. DANIEL BAHENA URIBE (CINESTAV -IPN)	Aprobada	
DR. RODOLFO CRUZ SILVA (UNIVERSIDAD DE SHINSHU-JAPÓN)	Aprobada	
DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR	Aprobada	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

ÍNDICE	Página.
Resumen	xii
CAPÍTULO 1.	
1. Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	4
1.2 Justificación	4
1.3 Hipótesis	5
1.4 Objetivos generales	5
1.4.1 objetivos particulares	5
CAPÍTULO 2.	
2. Marco teórico	6
2.1 Láseres	6
2.2 Depósito por ablación láser pulsado	7
2.3 Películas delgadas de Carbono	10
2.4 Modelo de subplantación de Lifshitz	10
2.5 Espectroscopía de emisión óptica	12
CAPÍTULO 3.	
3. Experimental.	14
3.1 Reactivos.	14
3.2 Metodología experimental del depósito por ablación láser PLD	14
3.2.1 Elaboración de blancos de ablación	15
3.2.2 Condiciones de síntesis para la ablación láser	17
3.3 Metodología experimental de irradiación Flash	18
3.4 Equipos y métodos de caracterización	21
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
3.4.2 Espectroscopía RAMAN	21
	21

3.4.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	22
3.4.4	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	22
3.4.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	22
3.4.6	Espectroscopía del plasma de ablación	23
3.4.7	Potenciostato	
	CAPÍTULO 4.	
4.	Resultados y discusión.	24
4.1	Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los blancos de ablación.	24
4.2	Caracterización por espectroscopía RAMAN de los blancos de ablación.	26
4.3	Caracterización por microscopía electrónica de barrido de las películas obtenidas por deposito por láser pulsado.	30
4.4	Microscopía electrónica de transmisión de las películas de carbono.	33
4.5	Espectroscopía Raman de las películas depositadas por deposito con láser pulsado (PLD)	34
4.6	Espectroscopía IR de las películas depositadas por deposito con láser pulsado (PLD)	39
4.7	Caracterización por XPS de las películas depositadas por láser pulsado (PLD).	40
4.8	Análisis espectroscópico del plasma de ablación.	48
4.9	Perfilometría mecánica y óptica de las películas depositadas.	50
4.10	Respuesta electroquímica de las películas despositadas.	53

4.11 Resultados del tratamiento con Flash del grafito con melamina.	59
---	----

CAPÍTULO 5.

5.1 Conclusiones	68
------------------	----

APENDICE A

Voltametría cíclica	69
---------------------	----

REFERENCIAS	74
--------------------	-----------

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS **PÁGINA**

Tabla 3.1. Composición de los blancos de ablación en porcentaje en peso de cada material.	16
---	----

Tabla 3. 2. Condiciones experimentales del tratamiento flash a muestras de grafito con melamina.	19
--	----

Tabla 4.1 Análisis de EDS de las pastillas de ablación.	26
---	----

Tabla 4.2 Composición atómica por XPS presente en las películas depositadas en vacío y bajo atmosfera de nitrógeno.	42
---	----

Tabla 4.3 Porcentaje en áreas de las de convoluciones de C1s, la relación N/C de las películas con un FWHM de 1.5 para todos los picos medidos por XPS.	45
---	----

Tabla 4.4. Contribución en áreas de los enlaces N1s calculada mediante deconvolución del pico N1s de XPS	46
--	----

Tabla 4.5. Composición atómica caracterizada por XPS presente en las películas depositadas en vacío y bajo atmosfera de nitrógeno.	47
Tabla 4.6 Espesores de las películas depositadas en vacío medidos por perfilometría óptica.	51
Tabla 4.7. Espesor promedio de las películas obtenidas en vacío y bajo atmosfera de nitrógeno a 300 mTorr.	53
Figura 2.1 Interacciones fundamentales en el proceso de ablación y depósito de la película sobre un sustrato.	08
Figura 3.1 Fotografías del equipo utilizado para el depósito de las películas por ablación láser. a) interior de la cámara de vacío, b) exterior de la cámara de vacío.	16
Figura 3.2 Imagen de los blancos prensados de a) 100% melamina, b) 50 % melamina-50% grafito, c) 100% grafito.	17
Figura 3.3 Representación esquemática del sistema de ablación.	17
Figura 3.4 Fotografías del arreglo experimental de tratamiento con flash.	20
Figura. 3.5 Esquema del arreglo experimental para el análisis del plasma por espectroscopía de emisión óptica.	23
Figura 4.1 Micrografías de SEM de la pastilla de a) grafito y de la pastilla de b) grafito con un 10 % de melamina.	24

Figura 4.2 Micrografías de SEM de los blancos de ablación a) grafito con 2% de melamina (M2), b) grafito con 10% de melamina (M10), c) grafito con 50 % de melamina (M50), d) análisis de EDS de la pastilla M50.	25
Figura 4.3 XPS de amplio espectro de las pastillas de ablación con a) 10 % de melamina (M10) y b) 2 % de melamina (M2).	26
Figura 4.4 Espectroscopía Raman de las hojuelas de grafito a) sin moler y b) molidas.	27
Figura 4.5 Espectroscopía Raman de la melamina.	28
Figura 4.6 Espectroscopía Raman de los blancos de ablación.	29
Figura 4.7 Micrografías de SEM de la película depositada de carbono en vacío a) lateral b) superficie.	30
Figura 4.8 Micrografías SEM de las películas depositadas a partir de un blanco de ablación a) con 10% de melamina depositado durante 30 minutos, c) 10% melamina en grafito depositado durante 15 minutos, b) y d)50% melamina.	31
Figura 4.9 Micrografías de FESEM de las películas depositadas bajo una atmosfera de nitrógeno a) grafito, b) 90:10 grafito melamina, c) 50:50 grafito melamina y d) 90:10 grafito:melamina en vacío.	32

- Figura 4.10 Microscopía de transmisión electrónica de a) película de carbono sin melamina con su patrón de difracción de electrones en el recuadro, b) magnificación del borde de la película de carbono, c) película de carbono con melamina con su patrón de difracción de electrones en el recuadro, d) magnificación del borde de la película con melamina, ambos depósitos se realizaron en vacío. 34
- Figura 4.11 Espectros Raman de a) película de carbono sin dopar b) película de carbono amorfo bajo atmósfera de nitrógeno, c) película obtenida de M10 en vacío y d) película obtenida a partir de M50 en vacío. Depositadas sobre obleas de silicio con ajuste-Lorentziano. (— espectro experimental; — suma de las componentes CN, D y G). 35
- Figura 4.12 Tendencia de la relación de intensidad del pico D y el pico G de las películas obtenidas en vacío (▲) y de las obtenidas bajo atmósfera de nitrógeno (◆). 36
- Figura 4.13 Posición del pico G en función del objetivo usado durante el depósito por ablación láser en vacío y en atmósfera de nitrógeno. 37
- Figura 4.14 El ancho medio del pico G (FWHG) de las películas obtenidas en vacío y con atmósfera de nitrógeno. 38
- Figura 4.15 Espectros de absorción FTIR de las películas obtenidas de grafito en atmósfera de nitrógeno a) con 10% de melamina, b) grafito y películas obtenidas en vacío c) 10% de melamina y d) grafito en vacío. 39

Figura 4.16 XPS de amplio espectro, de las películas depositadas por PLD de a) grafito en vacío, b) grafito bajo atmósfera de nitrógeno, c) película de 10% melamina en vacío, d) película de 50% melamina en vacío.	40
Figura 4.17. Espectros de XPS de alta resolución a) C1s y b) N1s de las películas de carbono depositadas por PLD en vacío (G-V, M10-V, M50-V) y bajo atmósfera de nitrógeno (GN2, M10N2, M50N2).	41
Figura 4.18 Espectros XPS de alta resolución de C1s de la película depositada a partir de a) grafito en vacío, b) grafito bajo atmósfera de nitrógeno.	43
Figura 4.19 Espectro de alta resolución de XPS de C1s de las películas depositadas a partir del blanco con 10% de melamina en a) vacío y b) bajo atmósfera de nitrógeno.	44
Figura 4.20 Espectros de XPS de alta resolución de C1s de las películas obtenidas de a) 50% de melamina en vacío y b) 50% de melamina bajo atmósfera de nitrógeno.	44
Figura 4.21. Espectros deconvolucionados de XPS de alta resolución de N1s, de las películas obtenidas a partir de a) melamina 50% en vacío (M50-V), y b) de melamina 50% en atmósfera de nitrógeno (M50N2).	46
Figura 4.22 Espectros de emisión óptica. Especies identificadas en la pluma del plasma de ablación de grafito en una atmosfera de nitrógeno de 300 mTorr (GN2), de puro grafito (G), y grafito con 50% de melamina en vacío (M50) en el rango de 340 nm a 490 nm.	49

Figura 4.23 Espectros de emisión óptica. Especies identificadas en la pluma del plasma de ablación de grafito con una atmosfera de nitrógeno de 300 mTorr (GN2), de puro grafito en vacío (G), y grafito con 50% de melamina en vacío (M50).	50
Figura 4.24 Imagen de una película depositada en un microscopio óptico con focal, con medición de perfilómetro óptico.	51
Figura 4.25 Perfilometría óptica de la película depositada a partir de un blanco de puro grafito.	52
Figura 4.26 Voltamperometría cíclica en 0.1 M KCl vs Ag/AgCl en películas de grafito (G), 10% melamina (M10) en vacío, 50% de melamina en vacío (M50) y FTO puro, velocidad de barrido 20mV/s.	54
Figura 4.27 Voltamperometría cíclica en 0.1 M de H ₂ SO ₄ vs Ag/AgCl de las películas depositadas a partir de grafito (G), 10% de melamina (M10), y 50% de melamina (M50) en vacío y la respuesta voltamperométrica del sustrato (FTO) sin película depositada.	55
Figura 4.28 voltamperometría cíclica de la película depositada con 50% de melamina sobre FTO a diferentes velocidades de barrido de 10 a 200 mV/s en 0.1 M de NaOH.	56
Figura 4.29 Voltamperometría cíclica en medio ácido 0.1M de H ₂ SO ₄ vs Ag/AgCl de la película de grafito depositada en vacío por PLD.	57

Figura 4.30 Voltamperometría cíclica en medio ácido 0.1M de H ₂ SO ₄ vs Ag/AgCl de la película de grafito:50% melamina depositada en vacío por PLD.	58
Figura 4.31. a) Fotografía del matraz bola después de recibir 2 series de 180 destellos. b) fotografía del fondo del matraz bola de la misma prueba.	60
Figura 4.32 a) Fotografía de la prueba Fs5, b) fotografía de la prueba Fs10 de puro grafito y 270 flash.	61
Figura 4.33 Fotografía de las muestras Fs2, Fs3 y Fs6 después de los tres lavados con agua tibia.	62
Figura 4.34 Fotografías de la muestra Fs9 a) material lavado de las paredes del matraz b) material lavado después del tratamiento con 270 flash.	62
Figura 4.35 Micrografías de SEM de la muestra de grafito:melamina (95%:5%) a) sin tratamiento flash, b) 90 destellos y c) 270 destellos.	63
Figura 4.36 Difractograma de rayos X de las muestras con diferente concentración de melamina a) sin tratamiento flash, b) 180 destellos al 10 % de melamina, c) 180 destellos al 5 % de melamina y d) 180 destellos al 2% de melamina.	64
Figura 4.37 Gráfico de la distancia interplanar presente en las muestras de grafito dopadas con melamina por tratamiento flash.	65

Figura 4.38 Espectroscopía Raman de las muestras de grafito al 5% de melamina dopadas por tratamiento a 90 destellos, 180 destellos y 270 destellos.	66
Figura 4.39 Espectroscopía Raman de las muestras a diferentes concentraciones de melamina presente durante el tratamiento Flash (180 Destellos) y espectro Raman del grafito sin tratamiento Flash.	67
Figura A.1 Datos característicos de un voltamperograma cíclico de acuerdo con el convenio planteado por la IUPAC. (Fogg, Arnold G. y Wang 1999)	70
Figura A.2 Voltamperograma cíclico de la reducción de Fe(II)(CN) ₄₋₆ , en medio acuoso a partir de una disolución de K ₄ [Fe(II)(CN) ₆] 6 mmol L ⁻¹ en KNO ₃ 1 mol L ⁻¹ . E vs ECS, 50 mV s ⁻¹ .(Kissinger, Peter T. y Heineman 1983)	73

RESUMEN.

En el presente trabajo de tesis se propuso sintetizar materiales de carbono dopados con nitrógeno mediante el método de ablación láser. Esto a partir de una fuente orgánica rica en nitrógeno como lo es la melamina, presente en el blanco de ablación. Esta técnica contrasta con trabajos previos que han dopado materiales de carbono con nitrógeno durante la ablación usando una atmósfera de nitrógeno y no una fuente orgánica de nitrógeno. Los depósitos se llevaron a cabo en vacío y bajo una atmósfera de nitrógeno por ablación láser de un láser pulsado de nanosegundos Nd:YAG con una fluencia láser de 7 J/cm^2 . Como resultado fueron obtenidas películas delgadas de carbono. Estas películas fueron caracterizadas por espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), y voltamperometrías cíclicas (CV). El uso de melamina como dopante permite obtener un depósito de películas de carbono en frío, ya que se realiza en vacío, resultando en películas más lisas y uniformes, y con una mejor adherencia al sustrato comparadas con las obtenidas bajo una atmósfera de nitrógeno. Las películas de carbono obtenidas añadiendo melamina al blanco son amorfas. Este tipo de películas son de gran interés debido a que son químicamente inertes, presentan una amplia ventana de composición y debido a sus condiciones de síntesis las hace ideales para depositar en diferentes sustratos sensibles a la temperatura durante el proceso de depósito. La síntesis y depósito de dichas películas se realizó en sustratos de silicio y de un sustrato conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), para evaluar su respuesta electroquímica en medios acuosos mostrando en general un incremento en su capacitancia electroquímica. Por otra parte, también se experimentó obtener grafito dopado con melamina con un método alternativo por medio de un tratamiento con luz Flash, y se caracterizaron las muestras por SEM, espectroscopía Raman y difracción de rayos X. Comparando ambos métodos, ablación y tratamiento con flash, se concluye que es posible obtener películas de carbono dopadas con melamina por ablación láser y

que la incorporación de melamina al grafito por medio de flasheado no fue posible y solo se logró un depósito superficial de la melamina en el grafito.

ABSTRACT

This thesis work proposed the fabrication of nitrogen doped carbon materials by laser ablation from an organic source rich in nitrogen such as melamine, present in the ablation target. The pulsed laser ablation is based in the laser ablation of a target which provide material that can be deposited in a substrate. Previous research works generally use an atmosphere rich in nitrogen during the laser ablation to obtain a nitrogen doped carbon material, here we propose a different approach by the use of organic target. This technique contrasts with previous work that has doped carbon materials with nitrogen during ablation using the same gas and not an organic source of nitrogen. Two conditions were explored a) the deposition in vacuum and b) in nitrogen atmosphere. The conditions used for the deposition were as a laser of nanoseconds Nd: YAG with a wavelength of 1064 nm and an incident power of 7 J / cm^2 . For the two conditions studied these conditions remains the same. All the samples obtained were characterized by Raman spectroscopy, X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and cyclic voltammetry (CV). The use of melamine as a dopant allows to obtain a deposit of carbon thin films in cold, since it is performed in a vacuum. The carbon thin films obtained by adding melamine to the target are amorphous, which are of great interest because they are chemically inert, have a wide composition window and due to their synthesis conditions make them ideal for depositing in different temperature sensitive substrates during the deposition process. The films were deposited onto silicon substrates and of a conductive substrate of fluorine doped tin oxide (FTO), to evaluate their electrochemical response in aqueous media, generally showing an increase in their electrochemical capacitance. On the other hand, the possibility of doping graphite with melamine was also studied by means of a Flash light treatment, and the samples were

characterized by SEM, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Comparing both methods, ablation and flash treatment, it is concluded that it is possible to obtain carbon films doped with melamine by laser ablation and that the incorporation of melamine to the graphite by means of flashing was not possible and only a superficial deposit of the melamine in the graphite was achieved.

AGRADECIMIENTOS.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas con opción terminal en tecnología de materiales.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo a través del proyecto de Ciencia Básica I0003 fondo SEP-CONACYT 134593, el cuál fue transferido en su totalidad por el Dr. Rodolfo Cruz Silva al Dr. Pedro A. Márquez Aguilar.

Se agradece al laboratorio de fotofísica y películas delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM por las facilidades otorgadas durante la realización de una estancia de intercambio.

Quiero agradecer profundamente a los miembros de mi comité tutorial por sus aportaciones y seguimiento durante la realización de dicho proyecto de tesis.

Agradezco de antemano a mi comité revisor por su invaluable opinión y sugerencias para mejorar el presente trabajo.

Por otra parte, quiero agradecer profundamente a todas aquellas personas que me brindaron su apoyo, ayuda, consejos, conocimientos y experiencias para la realización de este proyecto de tesis.

En especial, quiero agradecer a mi codirector de tesis el Dr. Rodolfo Cruz Silva, quién me motivo a retomar mis estudios de posgrado, alentándome y aconsejando a seguir adelante a pesar de las adversidades, contando en todo momento con su valioso apoyo y conocimiento.

Agradezco a mi director de tesis Dr. Pedro A. Márquez Aguilar por permitirme realizar este trabajo de tesis en colaboración con el Dr. Rodolfo Cruz.

Mi más profundo agradecimiento al Dr. Mayo Villagrán Muniz por abrirme las puertas de su laboratorio y permitirme realizar una parte importante de este proyecto experimental, muchas gracias por su valioso tiempo, apoyo,

conocimientos y consejos durante la estancia realizada en su laboratorio de fotofísica y películas delgadas del ICAT de la UNAM.

Agradezco a la Dra. Citlali Sánchez Aké por sus valiosos consejos, experiencias y conocimientos compartidos durante el desarrollo experimental de la ablación láser.

Agradezco a la Dra. Beatriz de la Mora por su valioso apoyo y colaboración en la caracterización de los materiales obtenidos, muchas gracias por tu comprensión y deseos de ayudar y tu invaluable apoyo en todo momento.

Agradezco a la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán por su valioso apoyo y colaboración en la caracterización de los materiales obtenidos en este proyecto.

Agradezco al Dr. Daniel Bahena Uribe por su apoyo en la obtención de algunas micrografías de SEM de los materiales obtenidos en el presente proyecto.

Agradezco a la Dra. Nicho por su apoyo y disposición con equipo de su laboratorio.

Agradezco a la Dra. Carmina por su apoyo y disposición para el uso de algunos equipos de su laboratorio.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.

Los nanomateriales de carbono tales como los fullerenos, nanotubos, grafeno, nanofibras, nanodiamantes y nanografitos, exhiben notables propiedades ópticas, mecánicas y electrónicas que son de gran interés por sus potenciales aplicaciones en áreas como catálisis, electrónica, optoelectrónica y almacenamiento de energía. Aunado a esto, la posibilidad de obtener este tipo de nanomateriales en forma de películas delgadas es de suma importancia, ya que pueden recubrir diferentes tipos de materiales. Existen diferentes técnicas para la obtención de películas delgadas, entre las cuáles podemos destacar el depósito por láser pulsado (PLD), pulverización catódica y deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés). La técnica de deposición por láser pulsado (PLD), es un método prometedor para la obtención de dichos materiales en forma de película, porque puede ser llevada a cabo sobre sustratos no conductores y a bajas temperaturas de crecimiento. Además, los láseres les confieren propiedades únicas en la nanofabricación (S. B. Yang et al. 2011; Kabashin et al. 2010) tales como nuevas propiedades ópticas, efectos plasmónicos, y mejoramiento del campo eléctrico. En investigaciones recientes se han obtenido nanomateriales de carbono mediante ablación láser por diferentes métodos, como por ejemplo las obtenidas en nitrógeno líquido, (Tabatabaie and Dorrnian 2016), o bien las obtenidas en un medio gaseoso, bajo atmósfera inerte o en vacío (Maddi et al. 2018; Kazemizadeh, Malekfar, and Parvin 2017). En particular existen pocas investigaciones de la obtención de nanomateriales por ablación láser en vacío, esto se debe a que se opta por la obtención de nanomateriales en un medio líquido o gaseoso.

Gracias a la versatilidad de enlace y arreglo atómico, el carbono es capaz de formar múltiples alótopos y exhibir diversas propiedades (Hirsch 2010), entre las cuáles se destaca su uso como electrodos en sensores electroquímicos. Desafortunadamente la sensibilidad de estos es baja por lo que se opta por el dopado para mejorar su conductividad e inducir

actividad electrocatalítica. Los dopantes más utilizados son el boro, flúor, nitrógeno, silicio, y diferentes metales; los cuales afectan sus propiedades y éstas a su vez dependen fuertemente de los métodos de deposición utilizados. Como por ejemplo Kumar et al. (Sarath Kumar et al. 2013) quienes lograron crecer películas de grafeno tipo p y n in situ por deposición con láser pulsado, en presencia de argón y nitrógeno, mencionan que sus intentos de dopar con nitrógeno películas tipo-p, ya sea por recocido con gas de nitrógeno a altas temperaturas (500-800 ° C) o exposición del nitrógeno al plasma fueron infructuosos. Lo que indica que el dopaje con nitrógeno se produce solo durante el crecimiento de la película. (Sarath Kumar et al. 2013). Un ejemplo más es el obtenido por M. Pervolaraki et al. quienes obtuvieron materiales de carbono tipo cebolla mediante la ablación de un objetivo de grafito con un láser pulsado de 1064 nm a alta frecuencia de repetición (200 kHz), en un tren de pulsos de 10 ps a diferentes presiones de Ar (Pervolaraki et al. 2013). Las nanoestructuras de carbono tipo cebolla resultaron embebidas en una matriz de nanoespuma de carbón amorfo, dando mejores resultados bajo una presión de 300 Pa, por otra parte, la misma prueba en condiciones de vacío resultó en una película de carbón amorfo. La importancia de la nanoestructura es que puede ser explotada para la fabricación de supercapacitores que requieren rápida carga y descarga de energía, tiempo de vida largos y una capacidad de almacenamiento comercialmente competitivos. Por otra parte, también se ha sacado provecho de los depósitos obtenidos como carbón amorfo, ya que con la incorporación de dopantes se puede aprovechar sus propiedades como electrodos de carbono. Además, la técnica de deposición por láser promete depósitos de carbono de mayor adherencia. El uso de dopantes en las películas de carbón amorfo es un método para mejorar sus propiedades de recubrimiento ya que son benéficos para reducir la tensión residual en el recubrimiento sin comprometer el desgaste y la corrosión.

En cuanto a la aplicación de películas delgadas de carbono, algunas han sido por ejemplo su uso en la detección de diferentes biomoléculas. Los materiales de carbono amorfo tipo diamante (DLC) contienen un alto porcentaje de enlaces tipo sp^3 que les confieren propiedades benéficas para su uso como electrodos en biosensor electroquímicos. Con el fin de incrementar la sensibilidad de los electrodos de DLC se opta por el dopado para mejorar esta y otras propiedades como adhesión y estabilidad química. Laurila T. et al. demuestra que la introducción topográfica sobre la superficie de las DLC debida a la presencia de oxígeno y la variación del espesor de las capas incrementa significativamente la sensibilidad de las películas delgadas hacia la dopamina. (Laurila et al. 2014). La conductividad eléctrica de DLC puede ser ajustada por medio del dopaje. Estas características han llevado recientemente a investigar la electroquímica intrínseca de las películas de DLC y su dopaje. La baja conductividad eléctrica de las películas de DLC y su pobre adhesión a sustratos metálicos son de los principales inconvenientes para su uso como electrodo. Debido a esto se han realizado diversas investigaciones para mejorar las propiedades de las películas de DLC, como por ejemplo la introducción de Ti metálico por la técnica de plasma mejorado en deposición química de vapor dónde la película de Ti mejora la adhesión de la película de carbono al sustrato así como el recocido (Son et al. 2017).

Recientes estudios han demostrado que los materiales de carbono libres de metales y dopados con heteroátomos (ejem. N, B, P, S) también han mostrado un rendimiento electrocatalítico para reacciones de oxidoreducción (ORR) y son considerados para el reemplazamiento de electrodos de base platino.(Z. Yang et al. 2013)

El efecto de la inclusión de nitrógeno en las películas de carbono amorfo depositadas por ablación láser fue investigado por Miyajima Y. et al. 2008, quien encontró modificaciones en la estructura de bandas inducidas por el estrés y cambios asociados a las propiedades de transporte electrónico.

Los cambios microestructurales debido a la incorporación de nitrógeno fueron determinados usando microscopía electrónica de energías baja (EELS) y dispersión Raman. La estructura de bandas fue investigada usando datos de espectroscopía elipsométrica en el intervalo de 1.5-5 eV el cuál fue ajustado a la parametrización del modelo de Tauc-Lorentz y mediciones de transmitancia óptica.(J. M. Shannon 2008).

1.1 Planteamiento del problema

La multifacética aplicación de las películas de carbono amorfo dopadas con nitrógeno requiere un control de la cantidad y la incorporación de los átomos de N dentro de las películas. Además, es fundamental contar con procesos que permitan controlar el dopado.

1.2 Justificación.

En específico en la presente tesis se plantea sintetizar películas de carbón dopadas con nitrógeno por ablación láser, las cuales pueden ser un material interesante para usarse como electrodos basados en carbono. En general se ha encontrado que la incorporación de nitrógeno mejora las propiedades electroquímicas para su uso en este tipo de aplicaciones. Se plantea el uso de un material orgánico sólido como fuente de nitrógeno en lugar de una atmósfera de fondo, este material es la melamina.

La melamina tiene el potencial para mejorar la selectividad e inducir un dopado específico, que puede resultar en una mejor sensibilidad y selectividad de determinaciones electroquímicas. En estudios recientes se han modificado electrodos de carbón vitreo con nanoestructuras de carbono para mejorar su sensibilidad, tal es el caso de Saeed Shahrokhian et al. quienes las utilizaron para mejorar la determinación de un fármaco, la furazolidona, vía electroquímica. O bien una película de nanopartículas con melamina sobre electrodos de carbón vitreo para la determinación volumétrica de otro fármaco, el raloxifeno (Shahrokhian et al. 2016).

1.3 Hipótesis.

La síntesis de películas delgadas por ablación láser pulsado es un proceso donde se pueden producir diferentes tipos de materiales variando las condiciones de operación, y es relativamente fácil añadir dopantes a las películas, evitando el uso de disolventes y requiriendo menor energía de operación comparado con la deposición química de vapor (CVD).

1.4 Objetivo general

Depositar películas delgadas de carbono dopadas con melamina por ablación láser pulsado, y su caracterización espectroscópica y electroquímica para su uso como electrodo.

1.4.1 Objetivos particulares.

Uno de los principales objetivos de investigación es obtener películas de carbono de buena calidad con propiedades electroquímicas para su uso en electrodos, y el método por ablación láser es uno de los más adecuados para obtener este tipo de materiales.

- Realizando la síntesis de películas delgadas bajo condiciones sencillas y reproducibles.
- Depositando las películas en diferentes sustratos afines a la aplicación o caracterización.
- Llevar a cabo el dopaje de las películas a partir de una fuente orgánica rica en nitrógeno como la melamina.
- Evaluar características electroquímicas de las películas obtenidas.

CAPITULO 2. MARCO TEORICO

2.1 Láser

El láser (acrónimo del inglés, Light amplification by stimulated emission of radiation), es una de las más grandes innovaciones del siglo XX. El láser ha estado en continuo desarrollo desde su descubrimiento y ha tenido un alto impacto en la historia moderna de la ciencia, la ingeniería y la tecnología, pues al ser una fuente de energía altamente concentrada, surge como una atractiva herramienta de trabajo para la investigación, con aplicación potencial en el procesado de materiales debido a sus propiedades únicas como coherencia, monocromaticidad y colimación. Los láseres son llamados comúnmente de acuerdo con el estado o propiedades físicas del medio activo. Dependiendo del tipo de emisión láser requerido como su potencia, duración y longitud de onda emitida, el medio activo del láser podría ser sólido, líquido o gaseoso.

El láser Nd-YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet o granate de itrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio) es un dispositivo de emisión láser de estado sólido, que posee óxido de itrio y aluminio cristalino dopado con neodimio, el cuál emite en el infrarrojo a 1064 nm. Estos láseres pueden operar en modo continuo o pulsado y su longitud de emisión fundamental puede ser cambiada con el uso de armónicos.

En general es difícil alcanzar una ablación estable usando la longitud de onda fundamental debido a la débil absorción de la luz en la región infrarroja (Lu et al 2008). Recientemente láseres de picosegundos (Lau et al., 2014) y femtosegundos (Fischer et al., 2015) han sido aplicados para mejorar la eficiencia de absorción de fotones en la superficie del objetivo rompiendo enlaces químicos.

2.2 Deposito por ablación con láser pulsado (PLD)

El depósito de películas delgadas por ablación láser también conocido como PLD (pulsed Láser Deposition), nace a raíz de experimentos relacionados con la interacción entre la radiación láser y la materia. En 1965 Smith y Turner (Turner 1965) publican un primer trabajo sobre PLD y con el tiempo la técnica tomó auge y ahora es una de las mejores opciones para fabricar películas superconductoras.

El proceso de ablación láser consiste en la extracción de átomos, agregados e incluso gotas muy pequeñas de un material por interacción de un haz láser con la materia, generando la formación de un plasma luminoso. El plasma está constituido por una gran densidad de electrones libres, átomos neutros y especies ionizadas (Fig. 1). Los procesos de relajación electrónica dentro del plasma conducen a una emisión de radiación con información física y analítica de la composición de las muestras útil para llevar a cabo análisis espectrales de tipo cualitativo y cuantitativo (Cremers, D. A. y Radziemski 2013). El depósito de películas por láser pulsado es obtenido en un sustrato que se pone enfrente de la pluma de ablación ya que parte de las partículas golpean la superficie y otras permanecen ahí, formando gradualmente la película delgada.

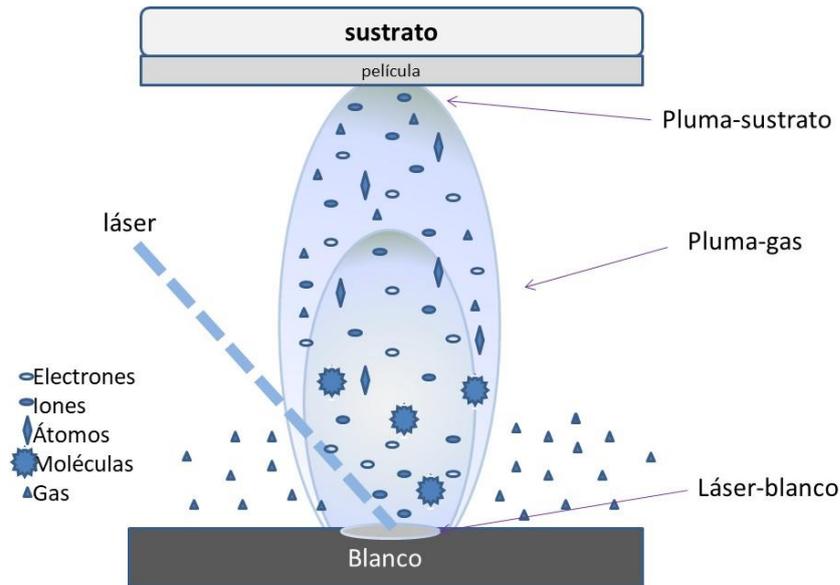


Figura 2.1 Interacciones fundamentales en el proceso de ablación y depósito de película sobre un sustrato.

El depósito por ablación láser es un proceso de depositación física de vapor llevado a cabo en vacío. Se puede llevar una transferencia estequiométrica del material de ablación, con la generación de especies energéticas, reacción hipertérmica entre los cationes ablacionados y el gas de fondo en el plasma de ablación y compatibilidad con presiones típicas de fondo en el intervalo de ultra alto vacío y a 1 Torr.

La formación del plasma depende de varios factores, tales como las características propias del láser que lo induce, es decir su longitud de onda, el ancho del pulso y la energía por pulso (Aguilera, Aragón, and Peñalba 1998). Además, las condiciones de focalización también afectan de forma significativa a la formación del plasma debido a la fluencia producida, la cual está definida como la energía incidente por unidad de área. Otro factor importante es la presión a la cual es sometido el plasma ya que está relacionado con los procesos de expansión del plasma y de la composición de la atmósfera de gas que confina al plasma y que da cabida a posibles reacciones químicas formando especies moleculares y en su evolución temporal y espacial (De Giacomo et al. 2012). Por último, un factor muy

importante en la formación del plasma es la composición de la muestra a ablacionar. La composición de la muestra, debido a efectos de la matriz, produce variaciones en la pluma del plasma pudiendo ocasionar efectos de ablación no estequiométrica y ablación selectiva (Zhigilei, Lin, and Ivanov 2009).

El umbral de ablación se define como la potencia mínima por unidad de área necesaria para producir la ablación de un material (Cremers, D. A. y Radziemski 2013). Cuando la energía del láser es suficientemente alta como para romper el umbral de ablación del material, este es rápidamente vaporizado, los enlaces químicos se rompen produciendo átomos e iones en estados excitados generando un plasma de alta temperatura, en torno a los 15000 K (Russo et al. 2004). Este cambio de temperatura ocurre a alta velocidad 1000 Km/s, lo cual provoca una diferencia de presión de unos 10^8 Pa entre el plasma y los alrededores, produciendo una onda de choque sonora apreciable por el usuario. Dicha onda de choque puede ser registrada y usada analíticamente, lo cual se conoce como “photoacoustic induced by laser ablation” (Ageev, Ponomarev, and Sapozhnikova 2010).

El láser es una fuente de energía versátil muy concentrada, siendo una atractiva herramienta con potencial aplicación en gran variedad de campos. La fuente láser más adecuada para obtener estructuras pequeñas y de alta calidad por PLA son los láseres de femtosegundos debido al reducido efecto térmico. Sin embargo, el alto costo de estos equipos limita su uso. Actualmente, la mayoría de los investigadores que trabajan en el campo de PLA usan láseres de nanosegundos y picosegundos tales como los Nd-YAG, los cuales son más confiables y eficientes. La desventaja del no-uniforme perfil Gaussiano de la intensidad láser es usualmente resuelto por el uso de homogeneizadores difractivos¹ mientras la longitud de onda fundamental IR es reducida con el uso de generadores armónicos.

¹ Una lente de campo plano actúa como homogeneizador de haz, consiguiendo que la densidad de potencia sea homogénea en el área de trabajo.

2.3 Carbono

El carbono es un elemento único, capaz de formar diferentes tipos de enlace debido a las hibridaciones sp^3 (tetraédrica), sp^2 (trigonal) y sp^1 (lineal). El diamante, grafito, fullereno, nanotubos de carbono (NTC) y carbón amorfo tipo diamante (DLC) se encuentran entre la gran variedad de formas naturales y sintéticas de carbono (Panda et al. 2016).

Las películas de carbono se pueden encontrar en la literatura con la denominación ta-C (carbón amorfo tetraédrico) para películas con más del 90 % de contenido de enlaces tipo sp^3 , a-C (carbón amorfo) para recubrimientos enlaces sp^3 entre 30 y 80%, y a-C:H (carbón amorfo hidrogenado) para muestras que contienen hidrogeno y una importante parte de enlaces sp^2 (Love et al. 2013; McKenzie, Muller, and Pailthorpe 1991). Películas crecidas mediante ablación láser con una longitud de onda de 1064 nm suelen ser más tipo grafiticas, mientras que películas de carbono amorfo con un mayor contenido de enlaces tipo sp^3 fueron obtenidas con láser de menor longitud de onda como el láser excímero (248 nm). Un estudio de la influencia de la longitud de onda utilizada para ablacionar un objetivo de grafito fue realizado por Peeler y Murray (Peeler and Murray 1994).

2.4 Modelo de subplantación de Lifshitz

De acuerdo con el modelo de subplantación de Lifshitz et al. (Lifshitz et al. 1990) la presión afecta la rugosidad de la superficie de las muestras. La energía de las especies (E_i), que chocan con la superficie del sustrato tiene un valor promedio directamente relacionado con la presión del gas de trabajo. La energía crítica para el desplazamiento atómico (E_d), es un valor umbral que limita la acomodación de las especies que chocan desde el gas dentro de la estructura de la película. Las especies que chocan con energía menor que E_d permanecen en la superficie, por lo tanto, ellas son responsables del fenómeno de difusión en la superficie, la cual conduce a

la generación de clusters de mayor tamaño con configuración sp^2 y aumentan la rugosidad de las muestras. Sin embargo, esta difusión se ve disminuida considerablemente cuando la temperatura del sustrato es baja, este es el caso cuando E_i es menor que E_d . En el caso contrario, cuando E_i es mayor que E_d , las especies que chocan son capaces de penetrar debajo de la superficie de la película. La abundancia de sitios gráficos con hibridación sp^2 disminuye y por lo tanto la superficie es más lisa (Peng, Barber, and Clyne 2001).

Los láseres ofrecen propiedades únicas y capacidades distintas a los demás métodos de nanofabricación (S. B. Yang et al. 2011; Kabashin et al. 2010). La interacción única láser-material puede llevar a cambios permanentes en el material los cuales no son fácilmente conseguidos por otros medios. Cuando se enfoca un láser sobre la superficie de un material, puede ser con precisión a potencias muy bajas (\sim mW) o extremadamente altas (\sim 100 kW), en regiones confinadas con un tamaño de punto preciso, dimensión y distribución espacial, causando una variedad de efectos como la ablación, el peeling por onda de choque, procesos fototérmicos y fotoquímicos. Un amplio espectro de láseres con diferentes longitudes de onda logra un suministro de energía intencional a un material objetivo a través de la excitación resonante proporcionando fotones de energía que interactúan con el material objetivo. Consecuentemente el láser puede romper enlaces y hacer reaccionar químicamente enlaces selectivos. La manipulación del haz láser estimula el desarrollo de la escritura láser de nanoestructuras libres de plantillas. Energía extremadamente intensa liberada a través del haz láser, produce un proceso térmico rápido en el punto focal del láser, que proporciona una incomparable técnica de procesamiento térmico rápido de pared fría.

Las propiedades de la interacción entre láser y material son fuertemente dependientes de los parámetros de radiación láser. Entre estos parámetros se encuentran: la longitud de onda y la longitud del pulso son especialmente

importantes para determinar la eficiencia de absorción de radiación, la dinámica de expansión de la pluma del plasma, y los nanoagregados. Los láseres ultravioleta, visible e infrarrojo cercano, son normalmente considerados como los más adecuados para los procesos de ablación. La razón es porque los materiales más importantes industrialmente absorben eficientemente la radiación en el intervalo espectral de 200-1000 nm produciendo la ablación y nanoestructuración del material. (Kabashin et al. 2010).

2.5 Espectroscopía de emisión óptica.

La calidad de las películas delgadas depende de las propiedades físicas y químicas de la dinámica de la pluma de las especies usadas como blanco. Además, para optimizar y caracterizar la película depositada es necesario escoger la presión ambiente apropiada de la cámara de depósito, la fluencia del láser, temperatura del sustrato y distancia blanco a sustrato. Es importante que el comportamiento cinético de las especies usadas como blanco sea sistemáticamente estudiado para entender la correlación entre la dinámica de la pluma y las películas depositadas. Existen diferentes técnicas de diagnóstico, tales como; espectroscopía de emisión óptica (OES), espectroscopía de masas, fluorescencia inducida por láser, sondas de Langmuir, deflexión del haz fototérmico, fotografía con dispositivo acoplado intensificador de carga rápida (ICCD), las cuales han sido usadas para el estudio dinámico de la pluma. De dichas técnicas se prefiere usar OES y ICCD fotografía debido a su capacidad de proveer evolución espacial y temporal de las especies usadas como blanco en la atmósfera ambiente, particularmente para observar dónde y cuándo se forman los enlaces químicos y el mecanismo hasta ser depositados en el sustrato. (Kushwaha, Mohanta, and Thareja 2009)

Para el caso del carbono las líneas de emisión características del carbono pueden corresponder a líneas espectroscópicas de la emisión de iones de C^+ y átomos de carbono neutro C. En vacío, las líneas de C^+ son visibles

durante pocos cientos de nanosegundos después de la interacción y las de C durante 1 μ s. En nitrógeno, estas emisiones desaparecen después de al menos 200ns. Las bandas de emisión observadas en vacío corresponden a las bien conocidas bandas de Swan emitidas por moléculas de C₂, principalmente a 466.8 nm, 516.5 nm, y 554.0 nm. Esto puede ser observado pocos μ s después de la interacción en vacío, y pocas decenas de μ s después de la interacción en nitrógeno inerte y en plasma de nitrógeno. En el caso de la ablación bajo atmósfera de nitrógeno se espera la formación de especies CN para el dopado de la película depositada. Estudios en dinámica molecular han demostrado que gran parte de la materia ablacionada de un blanco de grafito, permanece en forma de moléculas durante los primeros picosegundos después de la interacción del láser. Esto quiere decir que especies CN se formarían de la interacción entre N₂ y C₂ a altas temperaturas a través de $C_2 + N_2 \rightarrow 2CN$, esto se da cuando la pluma de ablación es ópticamente más caliente a pocos nanosegundos de expansión de la pluma (Voevodin et al. 2002).

La característica más notable de los espectros de ablación laser de carbono son tres bandas grandes a una región corta de longitud de onda, los cuales solo aparecen en ambiente de nitrógeno. Todos ellos pueden ser asociados a el sistema violeta emitido por transiciones de vibraciones de iones de CN (Bourquard et al. 2016). En los primeros estados de expansión del plasma, el espectro es predominantemente de emisión continua, mientras que, a mayores tiempos de expansión, dominan emisiones atómicas e iónicas.

El espectro de emisión de la ablación láser del carbono son predominadas por C, C⁺, C⁺⁺, y especies mayores, cercanas a la superficie del objetivo, sin embargo, con el incremento de la superficie del objetivo, la concentración de las especies de C₂, CN incrementa en consecuencia de un valor máximo y entonces disminuye debido a una disminución en especies iónicas y atómicas a mayores distancias de la superficie (Kushwaha, Mohanta, and Thareja 2009).

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se desarrolla la metodología experimental que se llevó a cabo durante la realización de dicho proyecto.

3.1 Reactivos

Las hojuelas de grafito (Malla +100, 99%), melamina (99%), ácido sulfúrico (98%) y cloruro de potasio fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. Obleas de silicio (tipo p, orientación <100> resistividad de $1-5 \Omega \text{ cm}^{-1}$) y vidrio recubierto con óxido de estaño dopado (FTO) (resistividad $7 \Omega / \text{cm}^2$). Para los experimentos llevados a cabo en atmósfera de nitrógeno se usó nitrógeno al 99.5 % de pureza de PRAXAIR.

3.2 Metodología experimental de ablación láser.

Se realizaron los depósitos de películas en una cámara de acero inoxidable de ultra alto vacío, la cual consta en su interior de un porta-blanco, que se encuentra conectado a un motor especial para hacer girar la muestra al momento de irradiar y de frente a este se encuentra el portasustrato, el cual se puede mover para ajustar la distancia al blanco. Dicha cámara cuenta con tres ventanas de cuarzo por donde entrará el láser de alta potencia que irradiará el blanco, así como las conexiones para entrada de gases y generación de vacío (Fig.3.1).

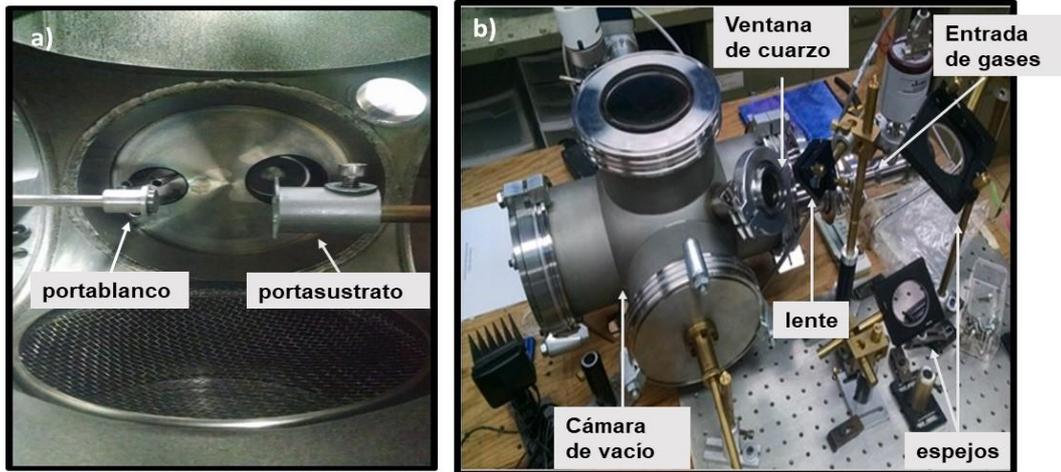


Figura 3.1 Fotografías del equipo utilizado para el depósito de las películas por ablación láser. a) interior de la cámara de vacío, b) exterior de la cámara de vacío.

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica y de una bomba difusora con la cual se logran vacíos de hasta 1×10^{-5} Torr. El sistema también cuenta con un medidor de presión tipo pirani y de cátodo frío.

El láser que se utilizó como fuente de energía para la realización de los depósitos fue un láser de Nd:YAG (continuo surelite III). Este láser opera en modo pulsado mediante un sistema que permite la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar (Q-Switch) permitiendo obtener potencias de salida mayores y pulsos muy cortos.

3.2.1 Elaboración de los blancos de ablación

En el presente trabajo se depositaron de películas delgadas de carbón amorfo dopadas con N a partir de blancos de ablación formados por hojuelas de grafito y melamina en diferentes proporciones. Primero, las hojuelas de grafito se sometieron a un tratamiento de molienda mecánica durante una hora. Después el polvo resultante fue mezclado con melamina en un mortero de acuerdo con la proporción requerida y para ser posteriormente prensado. Los blancos de ablación se realizaron en un dado de una pulgada de diámetro prensados a una presión de 4000 psi (2.7×10^7

N/m²). Las proporciones de melamina y grafito utilizadas para realizar los blancos se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición de los blancos de ablación en porcentaje peso de cada material.

Composición del blanco		
Blanco	Grafito (% Wt)	Melamina (%Wt)
Grafito (G)	100	----
Mel	-----	100
M2	98	2
M10	90	10
M50	50	50

En la figura 3.2 se muestran las pastillas obtenidas de a) 100% melamina, b) 50% melamina:50% grafito y c) 100% puro grafito.

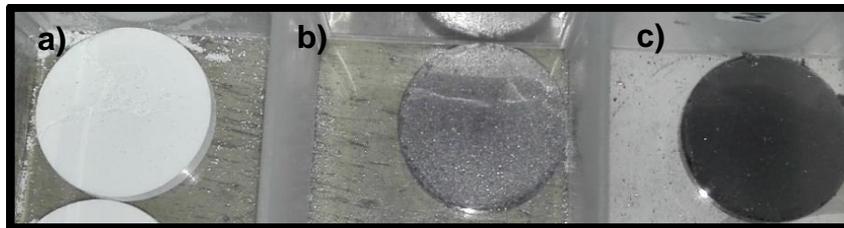


Figura 3.2 Imagen de los blancos prensados de a) 100% melamina, b) 50 % melamina-50% grafito, c) 100% grafito.

Se trataron térmicamente los blancos de ablación en vacío y bajo una atmósfera de nitrógeno. Pero debido a que la melamina se sublima a 250 ° C no se pudo conservar la proporción inicial de melamina en el blanco de ablación. Así que se decidió trabajar con los blancos prensados sin ningún tratamiento térmico. El blanco que consta de un 100% de melamina, no se utilizó para la ablación debido a que era frágil y se desmoronaba con la manipulación manual.

3.2.2 Condiciones de síntesis para la ablación láser.

Las películas de carbón amorfo se depositaron a temperatura ambiente por PLD de nanosegundos en vacío (4×10^{-5} Torr) y con atmósfera de nitrógeno (300 mTorr) sobre sustratos de silicio, Corning y óxido de estaño dopado con Fluor (FTO). Los sustratos fueron limpiados con acetona en un baño ultrasónico por 15 minutos, enjuagados con agua y secados con nitrógeno antes de introducirlos a la cámara de ablación. El sistema PLD (figura 3.3) consiste en un láser Nd: YAG ($\lambda=1064$ nm) con una duración de pulso de 7 ns y una frecuencia de 10 Hz. El haz del láser es enfocado a 45° del ángulo de incidencia de la superficie del objetivo. La distancia entre el objetivo y el sustrato se fijó a 45 cm. Para todas las condiciones de depósito se trabajó con una energía de 38 mJ, que nos da una fluencia láser de 7 J/cm^2 en el foco. Se realizó la ablación a diferentes composiciones de blanco. Las primeras pruebas se realizaron a un tiempo de depósito de 5 minutos y 10 minutos. Posteriormente se realizaron depósitos durante 15 minutos y 30 minutos. Las películas depositadas sobre FTO en vacío durante 30 minutos, sufrieron desprendimiento al momento de sacarlas de la cámara de ablación, así que se tomó como tiempo de depósito estándar 15 minutos para las pruebas realizadas en vacío.

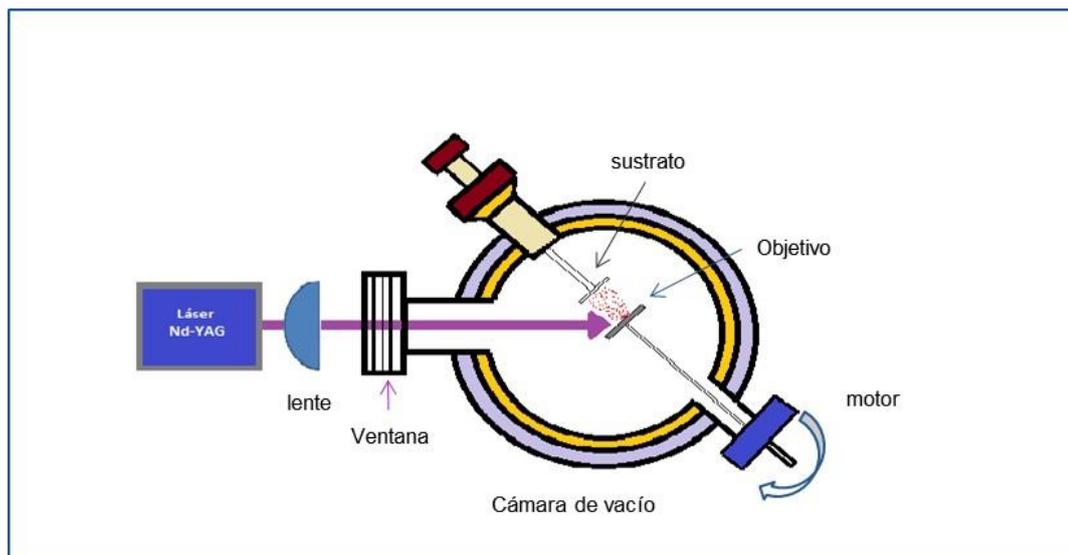


Figura 3.3 Representación esquemática del sistema de ablación.

Los depósitos sobre sustratos de FTO se utilizaron para realizar pruebas electroquímicas de voltametría cíclica en medio acuoso y a diferentes velocidades de barrido. Los depósitos sobre sustratos de silicio se utilizaron para caracterización Raman, SEM, TEM, FTIR y XPS.

3.3 Metodología experimental con el FLASH.

Se trabajó con un Flash fotográfico de Xenón como fuente de energía, con el objetivo de incorporar nitrógeno de la melamina por medio de destellos a una muestra de grafito molido.

1. primero se pesaron 250 mg de melamina y se disolvieron en 50 mL de agua destilada, a una temperatura de 50 ° C.
2. De esta solución se tomaron 10 mL y se agregaron a 1 g de grafito molido para obtener un 5% de melamina.
3. Posterior a esto se evapora el agua en un horno a 60 ° C por 24 horas.
4. La mezcla de grafito:melamina se incorporó en un matraz bola y se desgasificó y purgó con nitrógeno 5 veces.

Una vez hecho esto, se colocó el matraz bola en un soporte lo más cerca posible a la lámpara flash y se cubrió este con un cono de papel aluminio (véase figura 3.4). Se realizaron diversas pruebas modificando el número de destellos.

En la tabla 3.2 se resumen las condiciones experimentales que se utilizaron para el tratamiento con destellos (flash) a las muestras de grafito molido mecánicamente mezclado con melamina al 2%, 5% y 10% en peso. Se dió tratamiento a 90 destellos, 180 destellos, y 270 destellos.

Tabla 3. 2. Condiciones experimentales del tratamiento flash a muestras de grafito con melamina.

Prueba	% grafito	%melamina	Número de flashes	Distancia (cm)
Fs1	95.0	5.0	90	1.5
Fs2	95.0	5.0	180	0.7
Fs3	90.0	10.0	90	0.5
Fs4	95.0	5.0	180 x 2	0.5
Fs5	95.0	5.0	180	0.5
Fs6	95.0	5.0	270	0.5
Fs7	98.0	2.0	180 x2	0.5
Fs8	95.0	5.0	180 + luz de modelado	0.5
Fs9	95.0	5.0	270 + luz de modelado	0.5
FS10	100.0	0.0	270 + luz de modelado	0.5
Fs11	95.0	5.0	180 sin foco	0.5
Fs12	95.0	5.0	270 sin foco	0.5
Fs13	95.0	5.0	90 sin foco	0.5

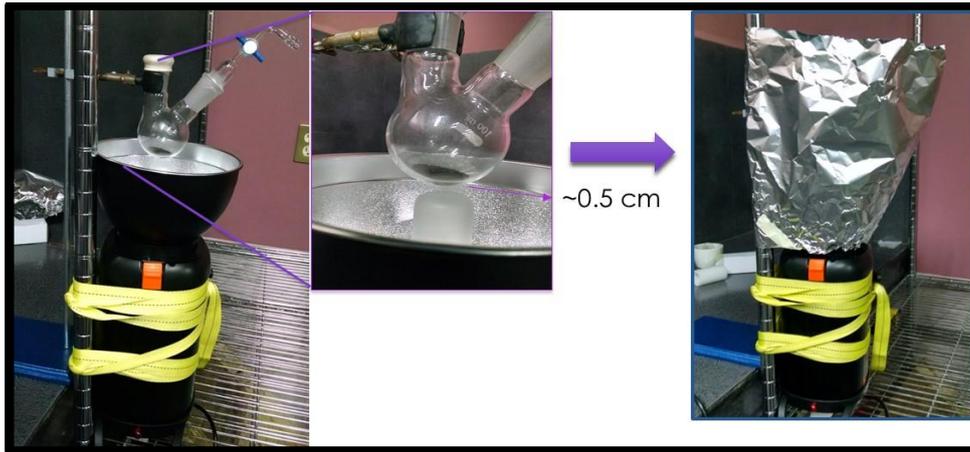


Figura 3.4 Fotografías del arreglo experimental de tratamiento con flash.

Una vez terminado el tratamiento con flash, se dejó enfriar por aproximadamente 10 minutos y se retiró el material del matraz bola. Se observó que en el fondo se forma una capa translúcida blancuzca sobre el matraz bola. Se retiró el material flasheado del matraz y se lavó con agua tibia.

Se utilizó un termopar y se midió la temperatura del matraz bola, antes de comenzar a ser flasheado con la lámpara de Xenón encendida y midió 90°C , y al apagar la lámpara bajo hasta 60°C . En otra prueba se encendió la lámpara de Xenón y se dejó por 5 minutos encendida previo al inicio del flasheado, la temperatura circundante en el matraz fue de 95°C , después se comenzó los destellos y se llegó a 270 destellos, alcanzando a medir una temperatura de 175°C alrededor de la lámpara de flash.

Después del tratamiento con destellos (flash) todas las muestras fueron lavadas 3 veces en agua tibia con la finalidad de eliminar la melamina residual.

3.4 Equipos y métodos de caracterización.

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante micrografías de SEM obtenidas a través de un SU5000 HITACHI FESEM se caracterizó la morfología de la superficie y espesor de algunas películas depositadas. Las muestras fueron colocadas sin recubrimientos. Para la medición del espesor las muestras fueron colocadas de canto en el portamuestras.

3.4.2 Espectroscopía RAMAN

La caracterización Raman de las películas obtenidas se realizó en un Alpha300R WITec. El espectrofotómetro Raman fue acoplado a un sistema de microscopio óptico confocal. La excitación fue llevada a cabo con 39 mW de energía incidente, a una longitud de onda de 532 nm. El láser fue enfocado a la muestra usando un objetivo de 50 X. Todos los espectros fueron corregidos usando como referencia el espectro de silicio medido durante la calibración del equipo. Los espectros Raman se deconvolucionaron mediante una combinación de una función asimétrica Breit-Wigner-Fano (BWF) para la banda G y una función lorentziana para la banda D, como se describe en Ferrari et al. (Ferrari A. C. 2000).

Los espectros de Raman se obtuvieron en un Raman Witec de $\lambda = 532$ nm acoplado a un microscopio confocal con una rejilla de 600 g/mm, con una potencia del láser de 39 mW. Todas las mediciones fueron enfocadas con un objetivo de 50x la adquisición de datos se obtuvo con 50 s de integración.

3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Microscopía electrónica de transmisión fue usada para investigar la microestructura de las películas obtenidas en un TEM (FEI Titan G2 80-300) operado a 300kV. Las películas analizadas por esta técnica fueron

despegadas del sustrato de silicio y posteriormente depositadas en una gradilla de TEM.

3.4.4 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

FTIR espectros son obtenidos de un espectrofotómetro FTIR-ATR Perkin Elmer LR64912C en el modo absorbancia.

3.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis químico de superficie fue llevado a cabo por espectroscopia foto electrónica de rayos X, empleando un monocromático Al-K α radiación de 1486.68 eV de energía (Thermo Scientific K-Alpha). El análisis se llevó a cabo adquiriendo espectros con una energía de 200 eV y espectros de alta resolución para C1s, N1s, y O1s usando un pase de energía de 30 eV. El efecto de carga fue corregido por ajuste de la señal de C1s a 284.6 eV la de convolución de C1s y N1s se realizó por contribuciones gaussianas manteniendo constante el ancho medio de la mitad del pico (FWHM) de las componentes resultantes. Los porcentajes atómicos de C1s y N1s se calcularon a partir del área total de las señales XPS correspondientes a los niveles centrales de C1s y N1s utilizando factores de sensibilidad C1s= 1.0, N1s=1.8 y O 1S= 2.93.

3.4.6 Espectroscopía del plasma de ablación.

El plasma de ablación generado por la incidencia del haz láser en el blanco de puro grafito y en el blanco de grafito con 50 % melamina en condiciones de vacío es analizado mediante la identificación de las especies en el plasma por espectroscopía de emisión óptica. Para el análisis del plasma se utilizó una rejilla de difracción de 1200 l/mm de un espectrómetro, para obtener una resolución de 0.25 nm y equipado con una cámara CCD acoplada a un computador. Para la detección de la luz emitida se usó una

fibra óptica (2mm de diámetro) acoplada, en uno de sus extremos a la ventana de la cámara de vacío y en el otro al espectrómetro. El espectro fue tomado a una distancia de 1 cm del objetivo. En la figura 3.5 se muestra un esquema del arreglo experimental.

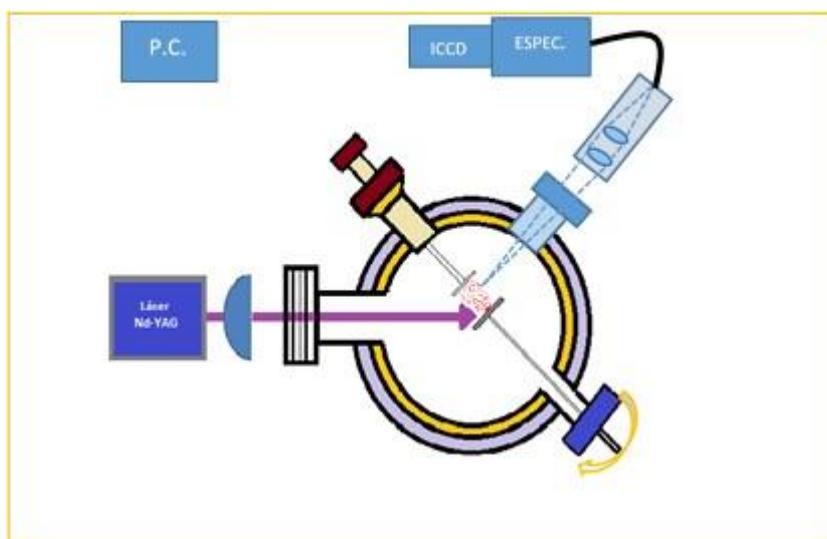


Figura. 3.5 Esquema del arreglo experimental para el análisis del plasma por espectroscopía de emisión óptica.

3.4.7 Potenciostato.

El comportamiento electroquímico de las películas fue caracterizado por voltametrías cíclicas en un potenciostato Bio-Logic USA-SP200.

Un arreglo de celda de tres electrodos fue usado con un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl, una malla de platino fue utilizado como contraelectrodo y una película de carbono depositada sobre FTO como electrodo de trabajo. Se trabajaron con dos medios acuosos: 0.1 M de KCl y 0.1 M de H₂SO₄. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente de 25 ° C.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los blancos de ablación.

Se tomaron micrografías de barrido a dos blancos de ablación, figura 4.1 a) pastilla formada de grafito molido, y figura 4.1 b) pastilla formada con un 10% en peso de melamina con grafito.

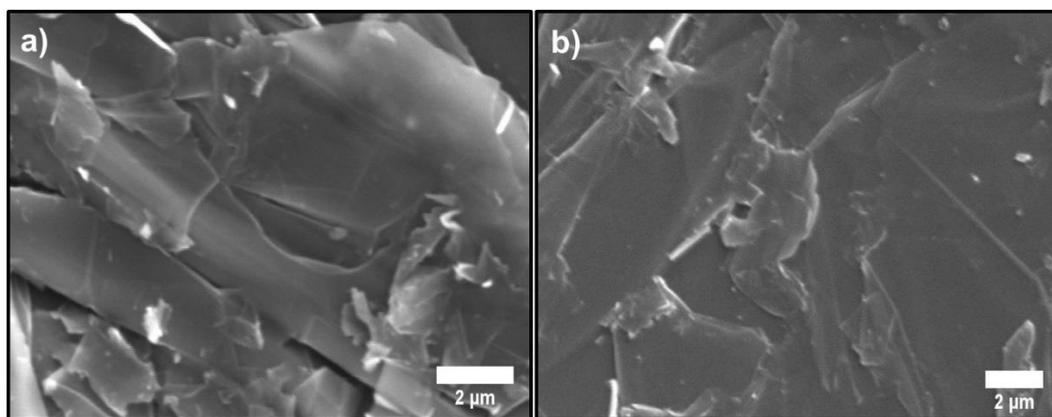


Figura 4.1 Micrografías de SEM de la pastilla de a) grafito y de la pastilla de b) grafito con un 10 % de melamina.

En las micrografías (figura 4.1 a) se observan las láminas características del grafito, y no se observa la presencia de la melamina.

Se tomaron micrografías de barrido por SEM y análisis de EDS a los blancos de ablación realizados con un 2% en peso de melamina (fig.4.2 a), con un 10% de melamina (fig. 4.2b) y con un 50 % de melamina(fig. 4.2 c) para conocer el porcentaje atómico de nitrógeno presente en la pastilla que

sera utilizado para el dopado de las películas depositadas durante la ablación de los mismos.

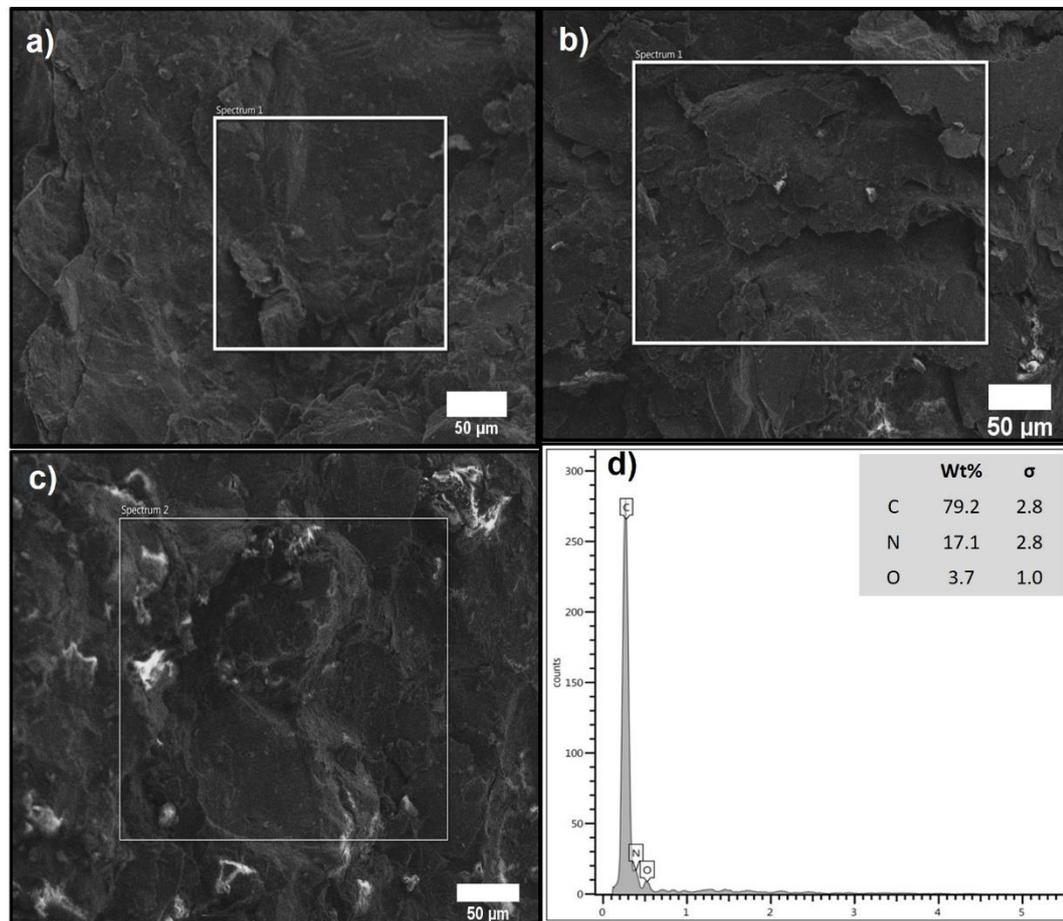


Figura 4.2 Micrografías de SEM de los blancos de ablación a) grafito con 2% de melamina (M2), b) grafito con 10% de melamina (M10), c) grafito con 50 % de melamina (M50), d) análisis de EDS de la pastilla M50.

En la tabla 4.1 se presentan los análisis de EDS obtenidos por SEM de las pastillas de ablación con la finalidad de saber el porcentaje superficial de nitrógeno en la pastilla de ablación. En dicho análisis se obtuvo que el blanco de ablación con 50% de melamina contenía un 17.0 % de nitrógeno atómico presente.

Tabla 4.1 Análisis de EDS de las pastillas de ablación.

Pastilla	%C	%N	%O
Grafito (G)	100.0	--	--
2% melamina (M2)	96.0	2.5	1.5
10% melamina (M10)	93.1	4.6	2.3
50 % melamina (M50)	79.3	17.0	3.7

En los espectros de XPS realizados a los blancos de ablación se corrobora la contribución del N en la pastilla de ablación (Figura 4.3). El porcentaje de contribución de nitrógeno es de 4% para la pastilla realizada con 10 % de melamina y del 1% para la pastilla realizada con 2 % de melamina, esto corrobora los análisis obtenidos por EDS.

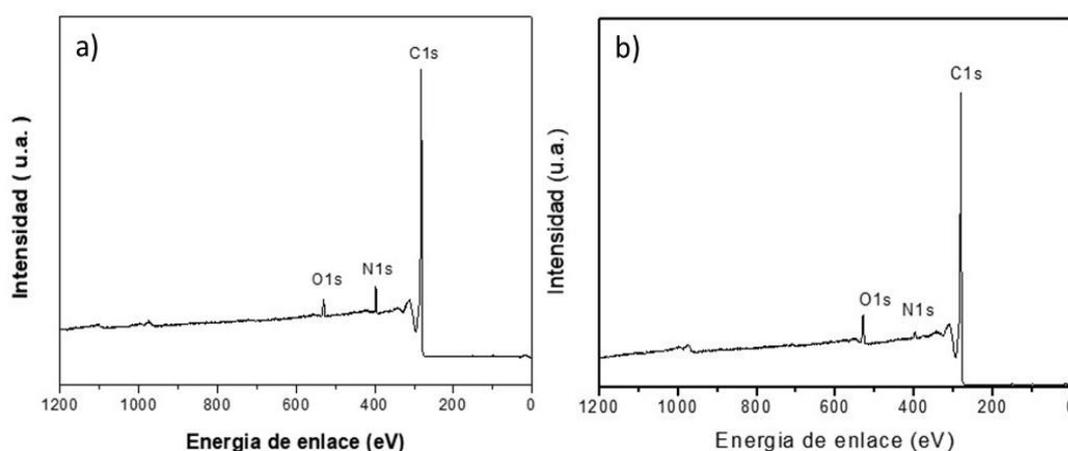


Figura 4.3 XPS de amplio espectro de las pastillas de ablación con a) 10 % de melamina (M10) y b) 2 % de melamina (M2).

4.2 Caracterización Raman de los blancos de ablación.

El espectro Raman del grafito cristalino es definido por la presencia de dos picos centrados a 1580 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} llamados bandas G y G' respectivamente. Llamado G porque viene del grafito característico de un estiramiento de primer orden C-C.

Los espectros Raman obtenidos de muestras con tamaño pequeño de cristal L_a ($<0.5 \mu\text{m}$) presentan un pico adicional centrado a 1350 cm^{-1} , el cual se atribuye a la presencia de defectos de una estructura infinita de grafitos, y se conoce como la banda D. La banda D está asociada a las fronteras e interfaces. También se ha demostrado que la relación entre intensidades de la banda del desorden inducido D y la banda de primer orden del grafito G (I_D/I_G) es inversamente proporcional del tamaño del cristal L_a .

$$I_D/I_G = A / L_a \quad (4.2.1)$$

Donde A es una constante fija para una frecuencia de excitación Raman utilizada. Esta relación puede ser aplicada cuando el tamaño del cristal es mayor a 20 Amstrongs y la relación I_D/I_G disminuye, esto fue propuesto en el 2000 por Ferrari y Robertson. (Ferrari A. C. 2000).

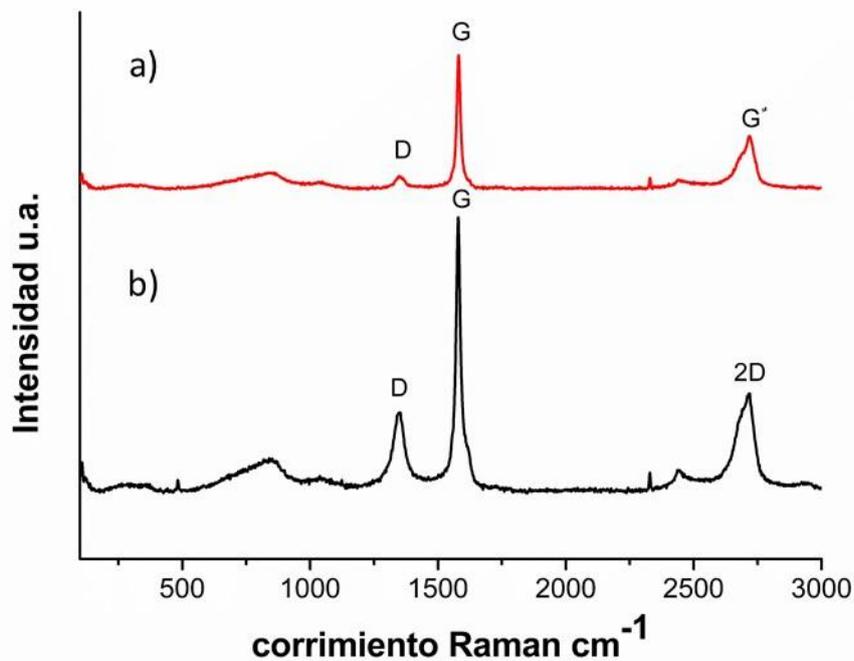


Figura 4.4 Espectroscopía Raman de las hojuelas de grafito a) sin moler y b) molidas.

En la figura 4.4 se presenta espectroscopía Raman del grafito a) previo al tratamiento mecánico de molido y b) después de una hora de molido, las señales más intensas son las G y 2D que son las bandas características del grafito, pero para el caso del grafito molido fig.4b existe un aumento en la banda D conocida como del desorden, lo cual quiere decir que perdimos cristalinidad y pureza en el grafito al momento de molerlo. El aumento de la banda D está relacionado también con la formación de bordes al reducir el tamaño de partícula del grafito.

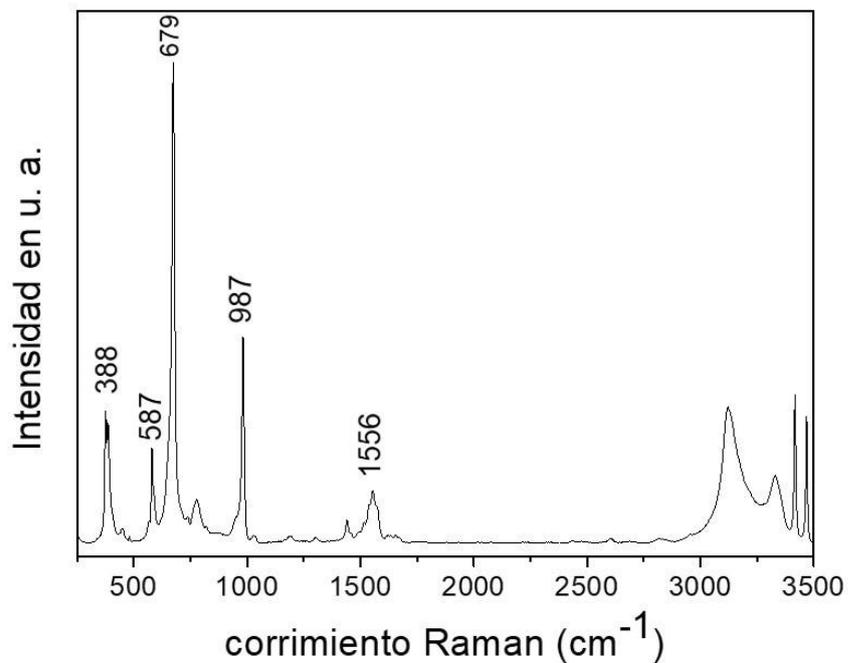


Figura 4.5 Espectroscopía Raman de la melamina.

Se realizó espectroscopía Raman de la melamina (figura 4.5) con la finalidad de conocer las señales características de este material e identificar su presencia en el blanco de ablación. Los picos de Raman característicos de la melamina son a 388 cm⁻¹, 587 cm⁻¹, 679 cm⁻¹ y 987 cm⁻¹ que corresponden a los modos de vibración de flexión del C-N, de vibración de torsión NH₂, a modos vibracionales de respiración del anillo y vibración de flexión de C-N-C o N-C-N (Mircescu et al. 2012). Los picos a 1445 cm⁻¹

corresponden a los modos vibracionales de estiramiento C-N y a 1556 cm^{-1} corresponde a flexión de NH_2 .

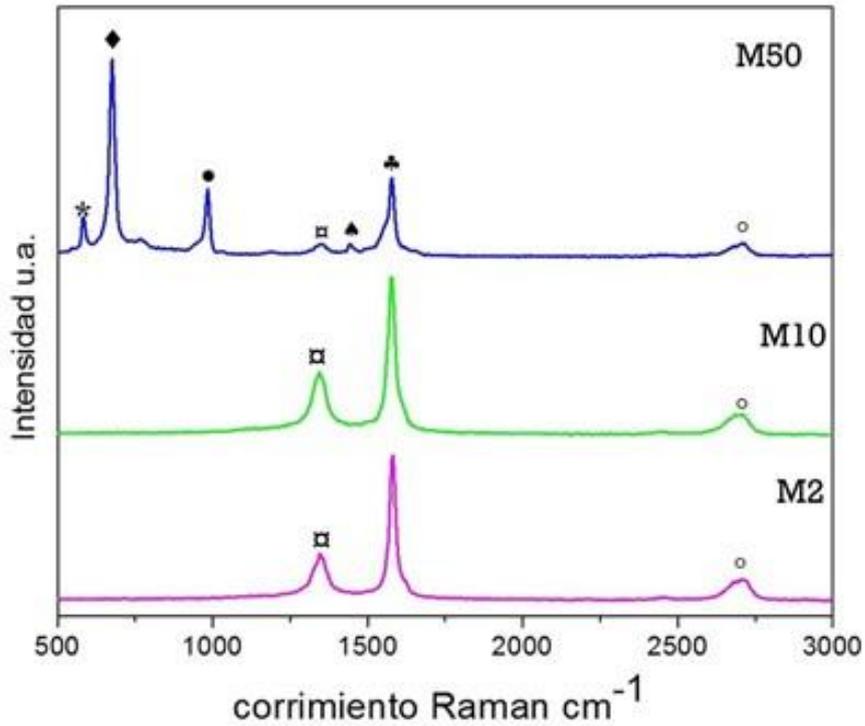


Figura 4.6 Espectroscopía Raman de los blancos de ablación con un 2% de melamina (M2), con un 10% de melamina (M10), y con un 50% de melamina (M50) en el blanco.

En la figura 4.6 se presentan las espectroscopías Raman de los blancos de ablación con tres diferentes concentraciones de melamina, tales como 50 % en peso de melamina (M50), 10% en peso de melamina (M10) y 2% en peso de melamina. Se puede observar que para la muestra M50 se presentan las contribuciones de los modos vibracionales a 584 cm^{-1} (*) del NH_2 , a 672 cm^{-1} (♦) modo vibracional de respiración del anillo, a 984 cm^{-1} (•) corresponde al modo vibracional de flexión de C-N-C, N-C-N, que son característicos de la melamina, con lo cual se puede esperar que al haber mayor presencia de melamina en el blanco de ablación mayor será la generación de átomos de nitrógeno en el plasma de ablación.

4.3 Caracterización por SEM de las películas obtenidas por PLD.

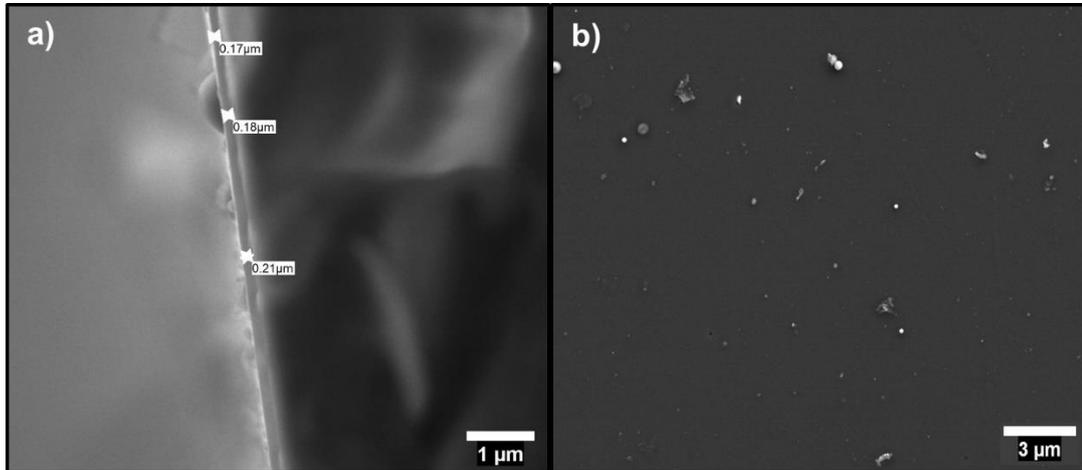


Figura 4.7 Micrografías de SEM de la película depositada de carbono en vacío a) lateral b) superficie.

En la figura 4.7 se observan las micrografías de SEM de la película depositada a partir de grafito durante 15 minutos y su sección transversal para determinar el espesor de la película. Se puede estimar el espesor promedio de la película en 200 nm y en la superficie se puede observar la presencia de partículas esféricas que son resultado del splashing al momento de la ablación. Se cree que partículas expulsadas de grafito del blanco de ablación son rápidamente enfriadas durante su tiempo de vuelo al sustrato.

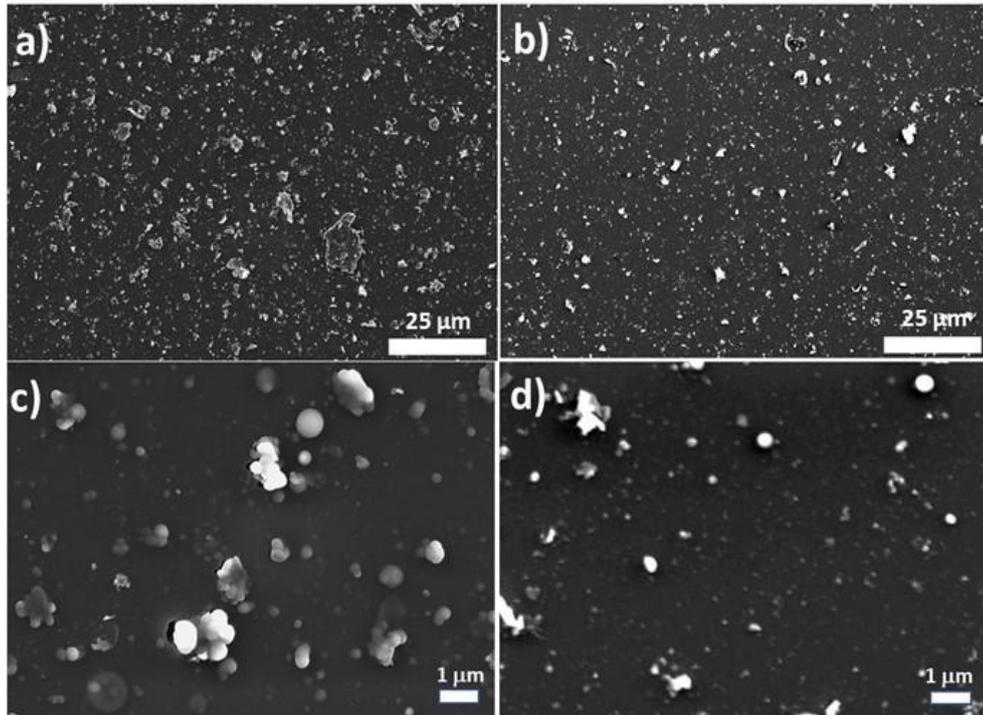


Figura 4.8 Micrografías SEM de las películas depositadas a partir de un blanco de ablación a) con 10% de melamina depositado durante 30 minutos, c) 10% melamina en grafito depositado durante 15 minutos, b) y d) 50% melamina.

En la fig. 4.8 se muestran micrografías de SEM de las películas depositadas a partir de un objetivo de ablación de 10% de melamina fig.4.8 a) depositada durante 30 minutos y la figura 4.8 b) es de la muestra obtenida de un objetivo de ablación de 50% melamina, donde la misma morfología de recubrimiento con material en forma de chips o bultos se encuentran en la superficie.

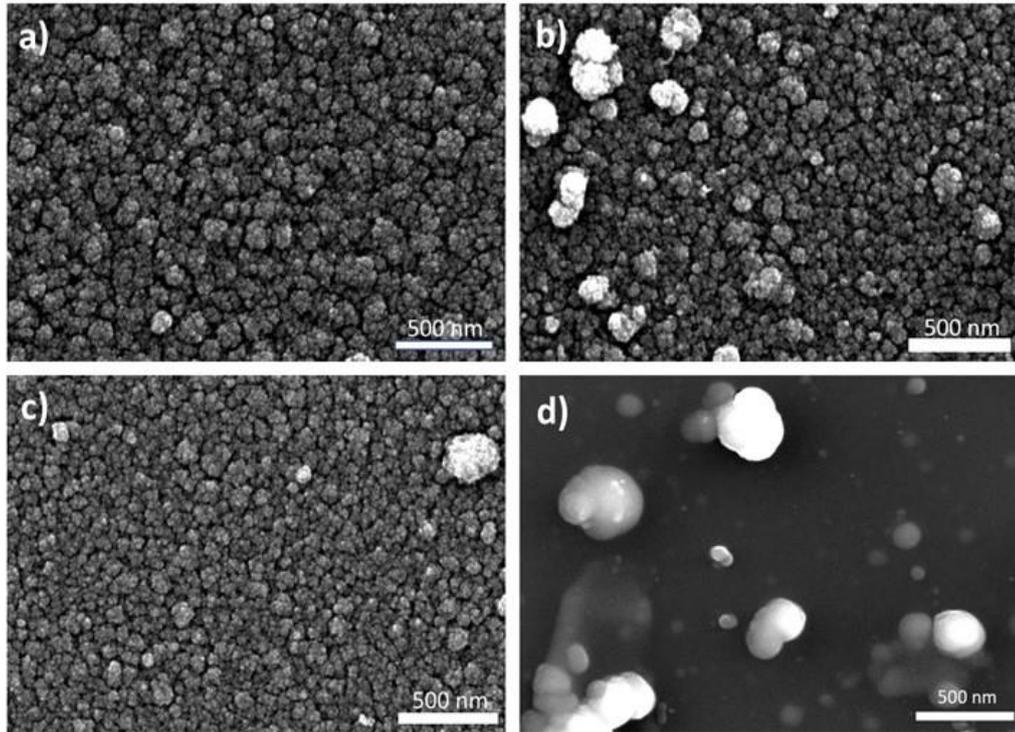


Figura 4.9 Micrograffías de FESEM de las películas depositadas bajo una atmósfera de nitrógeno a) grafito, b) 90:10 grafito melamina, c) 50:50 grafito melamina y d) 90:10 grafito:melamina en vacío.

En la figura 4.9 se muestran las micrograffías de SEM de las muestras obtenidas bajo atmósfera de nitrógeno, con un tiempo de depósito de 30 minutos, donde se puede observar la influencia del gas sobre la morfología de la película. Las frecuencias de colisión de partículas activas en la pluma de ablación con inclusión de algunas moléculas de N_2 y la producción de baja densidad, produce material inhomogéneo y rugoso, que es característico de películas granulares. Las películas bajo atmósfera de nitrógeno incrementan la rugosidad de su superficie, esto implica que algunas pequeñas partículas se fusionen dentro de una gran partícula debido al mejoramiento de la migración de superficies de las especies C-C depositadas, sugiriendo que hay una condensación del plasma debido a la adición de nitrógeno. En general la rugosidad de la superficie de las películas depende de varios parámetros, los principales son: la energía de las especies provenientes del blanco que chocan en la superficie del

sustrato, la temperatura del sustrato y la composición de la película (Peng, Barber, and Clyne 2001).

4.4 Microscopía electrónica de transmisión de las películas de carbono.

La estructura de dos películas de carbono representativas fue estudiada usando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Una sección de la película depositada a partir de un blanco de puro carbono en condiciones de vacío es mostrada en la figura 4.10 a) con su patrón de difracción de electrones (ED) en el recuadro. La magnificación del borde de la película es mostrada en la fig4.10 b, y revela detalles menores a $1\mu\text{m}$ donde se puede observar que las películas obtenidas son amorfas. Así también se presenta en la fig. 4.10 c) la película depositada a partir del blanco de ablación de grafito 50% melamina en condiciones de vacío, con su patrón de difracción de electrones recuadro con una magnificación del borde de la película, donde se puede apreciar que la película es amorfa y que tiene un patrón de crecimiento de capa por capa, probablemente debido al carácter pulsado del depósito.

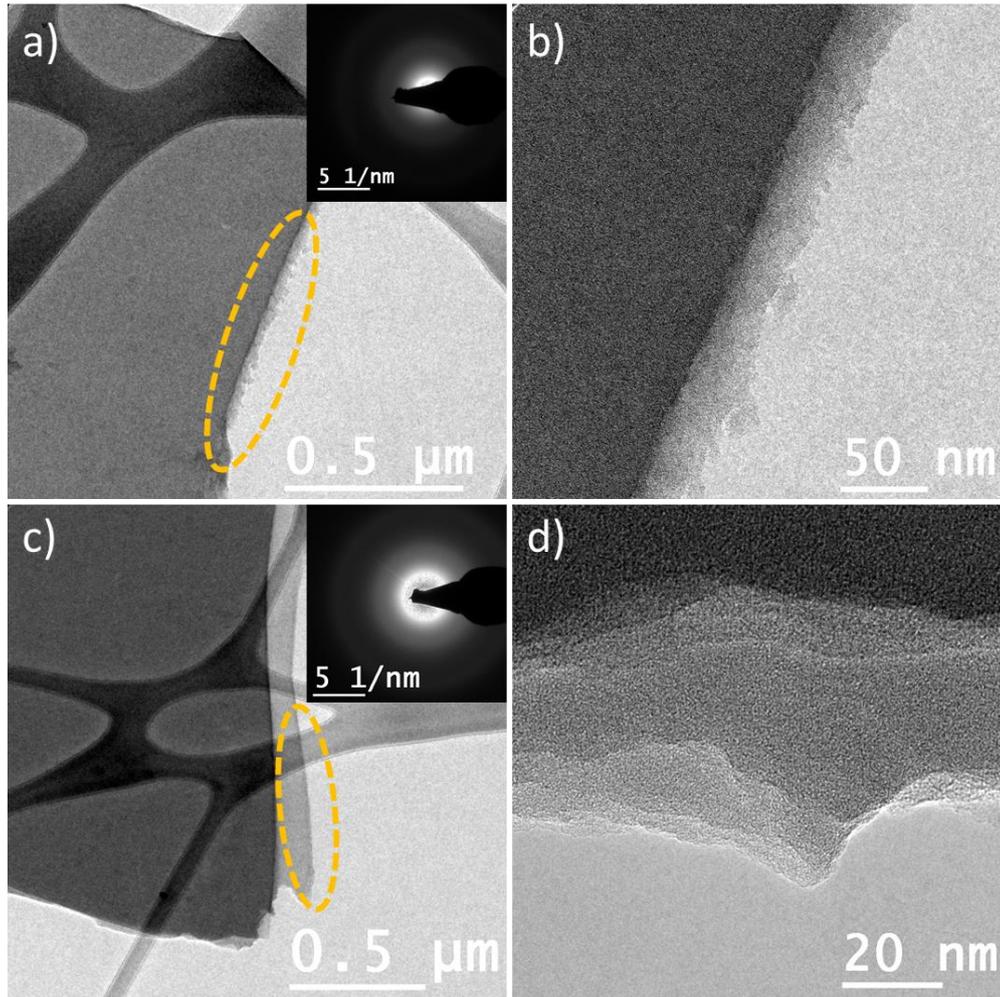


Figura 4.10 Microscopía de transmisión electrónica de a) película de carbono sin melamina con su patrón de difracción de electrones recuadro, b) magnificación del borde de la película de carbono, c) película de carbono con melamina con su patrón de difracción de electrones recuadro, d) magnificación del borde de la película con melamina, ambos depósitos se realizaron en vacío.

4.5 Espectroscopía Raman de las películas depositadas por PLD.

Los espectros Raman son muy sensibles a los cambios que modifican la simetría traslacional del material estudiado como ocurre en cristales de pequeña dimensión. Esta técnica es particularmente útil para estudiar el carbono ya que estos materiales pueden contener una amplia gama de cristales de diferente tamaño.

La figura 4.11 muestra la espectroscopía Raman de las películas depositadas a diferentes concentraciones de melamina en vacío y bajo una atmósfera de nitrógeno.

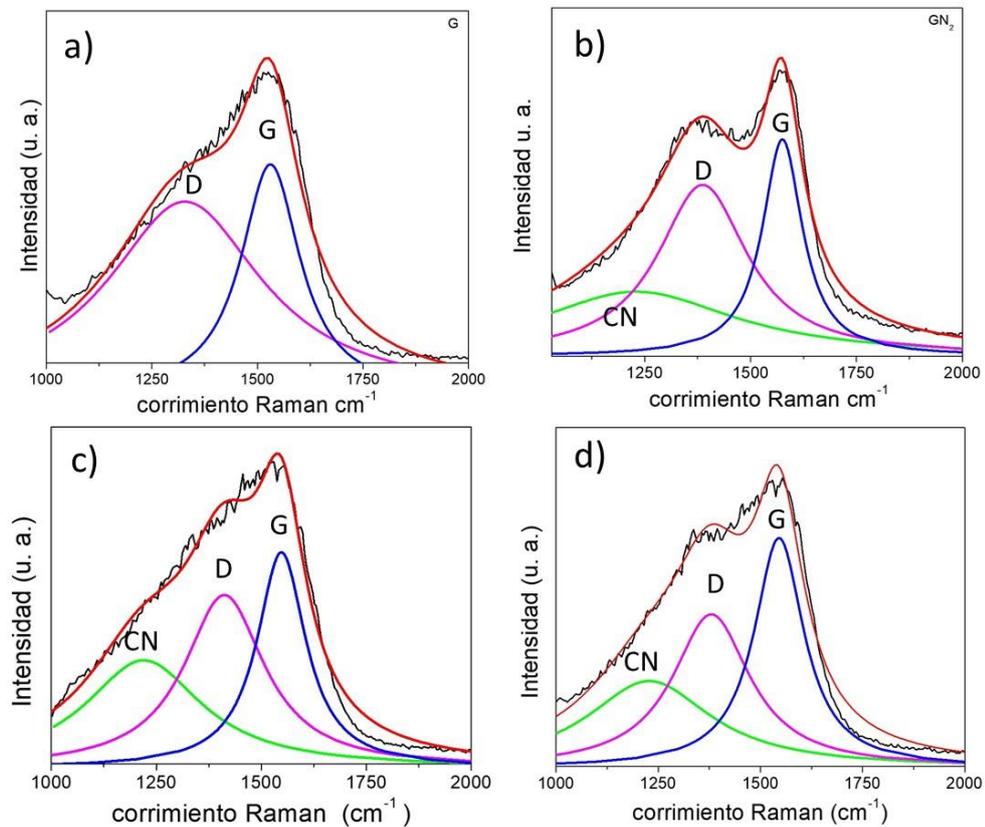


Figura 4.11 Espectros Raman de a) película de carbono sin dopar b) película de carbono amorfo bajo atmósfera de nitrógeno, c) película obtenida de M10 en vacío y d) película obtenida a partir de M50 en vacío. Depositadas sobre obleas de silicio con ajuste-Lorentziano. (— espectro experimental; — suma de las componentes CN, D y G).

Para las películas de carbono amorfo tipo diamante (DLC), la espectroscopía Raman obtenida con fotones en el intervalo visible, muestra una señal ancha que sobrelapa el pico G a 1550 cm^{-1} aproximadamente y el pico D o un hombro a 1350 cm^{-1} aproximadamente. La mayoría de los espectros Raman de películas de carbón nitrurado es similar que el de las películas tipo diamante. Además de los picos G y D, un pequeño pico a 2200 cm^{-1} puede ser observado para las películas que contienen un alto contenido de nitrógeno, en el cuál es asignado al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ (Vorlicek, V.,

Siroky, P., Sobota 1996), que en nuestro caso no está presente. Otro pico característico debido al enlace covalente de C-N se puede observar a 1248 cm^{-1} en el espectro Raman visible de películas de nitruro de carbono cristalino depositados por la técnica de haz ionizado. (Tang et al. 2004).

En la figura 4.11 se presentan los espectros Raman obtenidos para las diferentes películas depositadas, los cuales se encuentran deconvolucionados por un ajuste de Lorentzianas, con los picos característicos de las películas de carbono nitruradas para sacar la relación entre intensidades de los picos G y D, además de la tendencia del corrimiento de la posición del pico con el aumento de la incorporación de nitrógeno presente en la película. La relación de la posición I_D/I_G y el ancho medio del pico máximo de G son parámetros importantes en el estudio de la estructura de materiales de carbono por espectroscopía Raman.

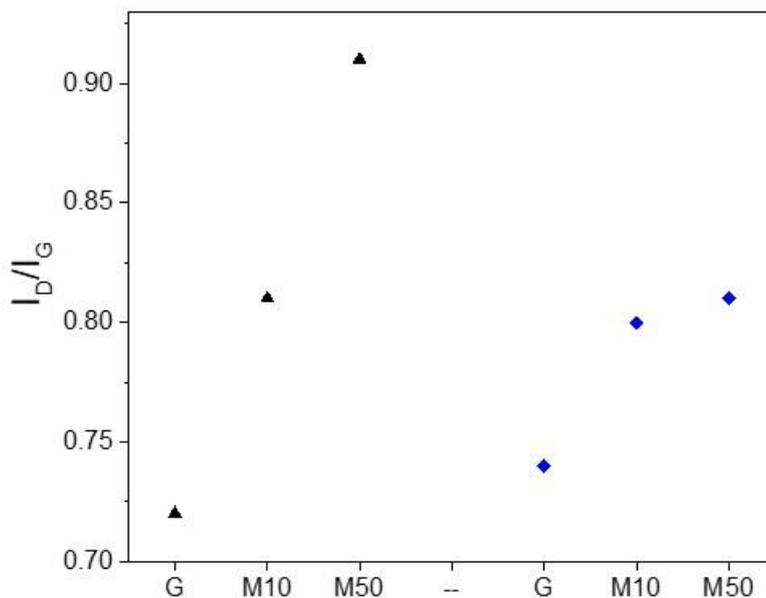


Figura 4.12 Tendencia de la relación de intensidad del pico D y el pico G de las películas obtenidas en vacío (▲) y de las obtenidas bajo atmósfera de nitrógeno (◆).

En la figura 4.12 se presenta la relación de intensidades de los picos característicos de materiales de carbono, donde se obtiene una relación ascendente entre más melamina adicionemos hay un aumento en la relación de intensidades I_D/I_G , estos datos son un promedio de las mediciones realizadas en 5 puntos de cada muestra.

Las películas de carbono depositadas en vacío y sin tratamiento térmico tienden al desorden, mientras que, bajo atmósfera de nitrógeno, tiende hacia lo grafítico. En lo que respecta a la posición de G, aumenta la amorfitización de la película a menores valores del pico G.

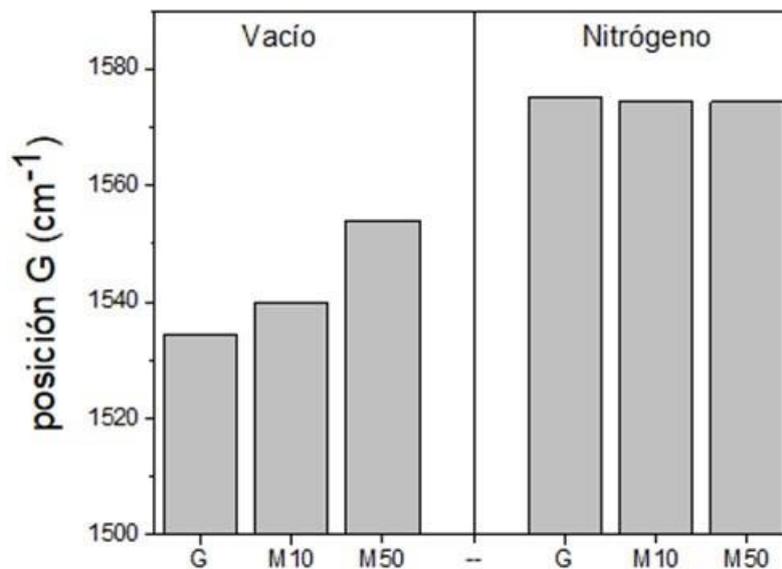


Figura 4.13 Posición del pico G en función del objetivo usado durante el depósito por ablación láser en vacío y en atmósfera de nitrógeno.

En la figura 4.13 se muestra un aumento en la posición del pico G, para la película obtenida de un mayor porcentaje de melamina, mientras que para las muestras obtenidas bajo atmósfera de nitrógeno permanece constante a una posición a mayor número de onda, cercana a 1580 cm^{-1} , lo cual quiere decir que si se tiene una inclusión favorable de nitrógeno proveniente de la pastilla de ablación ya que esta tendencia a mayores número de onda representa un incremento en el contenido de sp^2 .

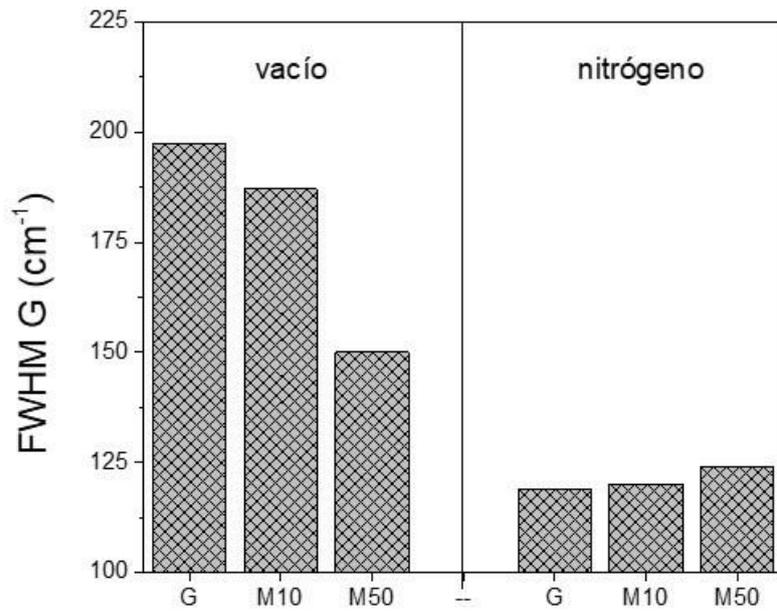


Figura 4.14 El ancho medio del pico G (FWHG) de las películas obtenidas en vacío y con atmósfera de nitrógeno.

En la figura 4.14 se presenta la tendencia del ancho medio del pico G, el cual se ve disminuido para las películas obtenidas de un blanco de 50% melamina (M50), lo cual de acuerdo con lo reportado por Ferrari et al. el ancho medio de la banda G disminuye continuamente cuando el tamaño del agregado incrementa.

4.6 Espectroscopía IR de las películas depositas por PLD.

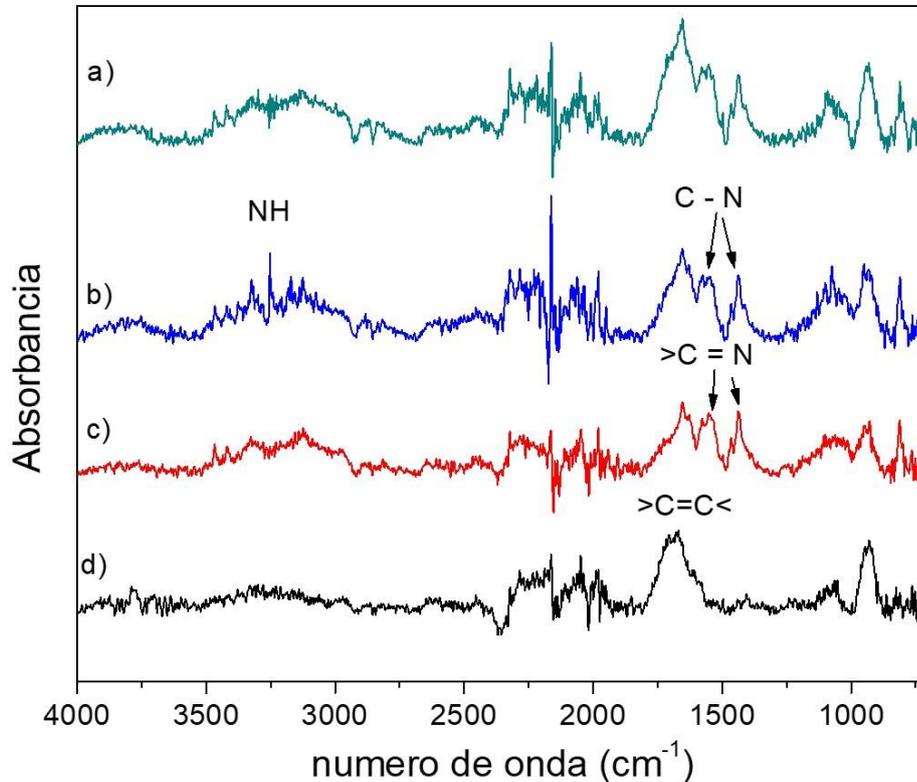


Figura 4.15 Espectros de absorción FTIR de las películas obtenidas de grafito en atmósfera de nitrógeno a) con 10% de melamina, b) puro grafito y películas obtenidas en vacío c) 10% de melamina y d) puro grafito en vacío.

Las características observadas en el presente espectro de FTIR mostradas en la figura 4.15 son las siguientes, la región entre 700 y 1050 cm^{-1} indica la presencia de grandes dominios de sp^2 . Los picos alrededor de 1400 y 1550 cm^{-1} corresponden a enlaces C-N, $>\text{C}=\text{C}<$, y $>\text{C}=\text{N}-$, respectivamente. La región entre 2900 y 3250 cm^{-1} corresponde a los modos vibracionales de CH_n ($n=1,2,3$) e incluso a enlaces NH_2 . Mientras que la región de entre 3200-3500 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de NH, y contribuciones a más alta energía ($>3500 \text{ cm}^{-1}$) se debe a la presencia de O_2 el cual puede ser contaminación ambiental. En el espectro de infrarrojo obtenido (figura 4.15 d), se puede observar que para la película obtenida a partir de puro grafito en vacío, no existen dos bandas entre 1430 cm^{-1} y

1550 cm^{-1} , las cuales si están presentes en la película obtenida bajo atmósfera de nitrógeno (figura 4.15 a y b) y la obtenida en vacío de la pastilla con 10% de melamina (figura 4.15 c), atribuyendo estas señales a la presencia de enlaces C-N en las películas obtenidas. Con estos resultados se corrobora la incorporación de nitrógeno en las películas a partir de la melamina en vacío.

4.7 Caracterización por XPS de las películas depositadas por PLD.

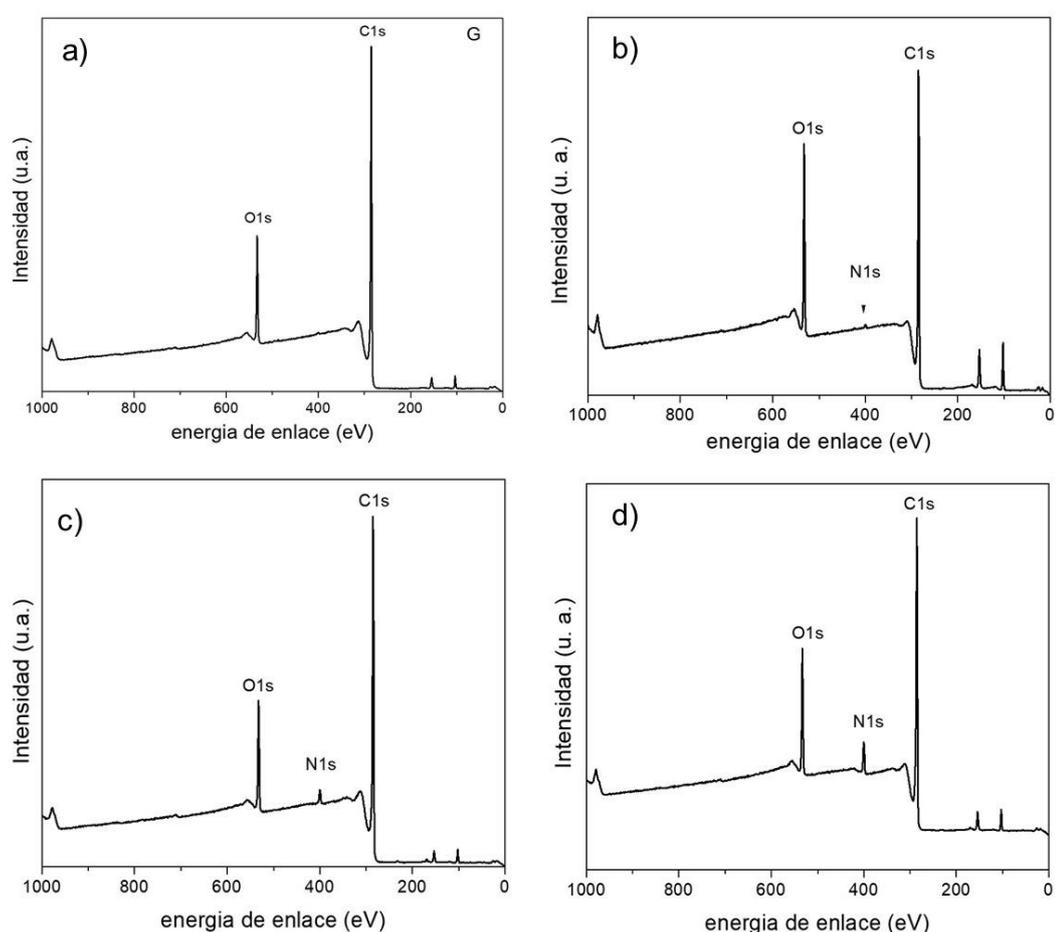


Figura 4.16 XPS de amplio espectro, de las películas depositadas por PLD de a) grafito en vacío, b) grafito bajo atmósfera de nitrógeno, c) película de 10% melamina en vacío, d) película de 50% melamina en vacío.

La técnica de XPS es frecuentemente utilizada para el análisis de las configuraciones de enlace presentes en las películas de carbono amorfo.

En la figura 4.16 se pueden observar los amplios espectros de XPS para las películas de carbono amorfo depositadas. En ellos se aprecia la presencia de picos correspondientes al C1s, N1s y O1s. Además, en el espectro de la muestra con atmósfera de N₂, se puede observar un pico más prominente para el O₂ y un pico menos intenso para el C1s, esto tal vez se le puede atribuir a que el depósito de esa película fue menor, debido a que como había un flujo de nitrógeno, evito que hubiera un mayor depósito sobre el sustrato, en el mismo tiempo de depósito que las otras que se realizaron en vacío. En las pruebas posteriores se determinó que el depósito para las películas bajo atmósfera de nitrógeno se realizará durante 30 minutos.

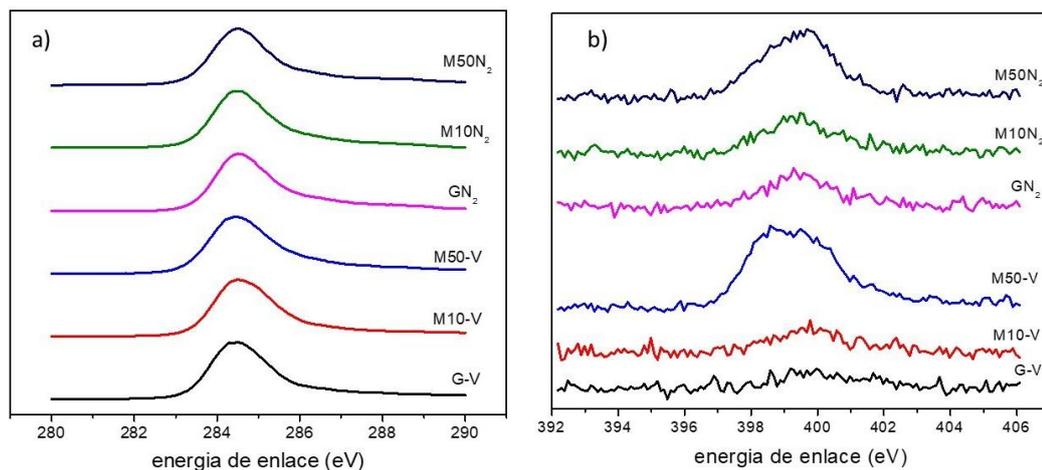


Figura 4.17. Espectros de XPS de alta resolución a) C1s y b) N1s de las películas de carbono depositadas por PLD en vacío (G-V, M10-V, M50-V) y bajo atmósfera de nitrógeno (GN₂, M10N₂, M50N₂).

La figura 4.17, muestra los espectros normalizados del C1s y del N1s de las películas depositadas a partir de grafito (G-V), con un 10% de melamina (M10-V) y con un 50% de melamina (M50-V) depositados en vacío por 15 minutos y las películas depositadas bajo atmósfera de nitrógeno depositadas durante 15 minutos a partir de las mismas concentraciones utilizadas en vacío. En los presentes espectros se puede observar que la posición del pico del C1s se encuentra corrida ligeramente a mayores

energías de enlace cuando se aumenta la presencia de melamina en el blanco de ablación, y son más amplios (mayor FWHM) y asimétricos. Mientras que en el espectro de N1s se revela que en la película de M50 en vacío hay una contribución de nitrógeno similar a la obtenida bajo atmósfera de nitrógeno.

En la tabla 4.2 se presenta el porcentaje atómico de contribución de carbono, nitrógeno y oxígeno, para las películas depositadas en vacío y en atmósfera de nitrógeno determinados por XPS de las primeras series realizadas. El oxígeno detectado en los espectros de XPS, puede ser debido a la presencia de oxígeno residual en la cámara durante el depósito, o bien debido a la oxidación de la superficie después del proceso de ablación al ser expuesta a la atmósfera ambiente.

Tabla 4.2. Composición atómica por XPS presente en las películas depositadas en vacío y bajo atmósfera de nitrógeno.

Muestra	XPS							
	Película en vacío				Película en atmósfera N ₂			
%	N/C	C	N	O	N/C	C	N	O
Grafito 100%	0.01	88.5	1.0	10.5	0.04	83.8	4.0	12.2
Grafito y 10% melamina	0.01	89.8	1.4	8.8	0.03	84.0	2.8	13.2
Grafito y 50% melamina	0.07	84.5	6.4	9.1	0.06	83.2	5.4	11.4

De acuerdo con la literatura (Das et al. 2002) usa tres picos para deconvolucionar la banda del C1s con máximos en 284.5, 286.5 y 289 eV que son asignados a enlaces de carbono del siguiente tipo C-C y C=C, el segundo a enlaces de carbono coordinados con nitrógeno C-N y C=N, y el

tercer pico localizado a 287.6-288 eV es atribuido a C=O. En el presente trabajo los espectros de XPS fueron deconvolucionados con cuatro Gaussianas respectivamente. Los 4 picos deconvolucionados se encuentran dentro del siguiente intervalo, el primero entre 284.4-284.7 eV, atribuido a enlaces de carbono C-C y C=C. El segundo pico crece entre 285.7-286.4 correspondiente a los enlaces coordinados del C-N (sp^2), el tercer pico crece entre 286.7-287.3 corresponde a enlaces C-N (sp^3) y el cuarto pico de 288-289 eV es atribuido al enlace C=O. Estos picos han sido denotados con C1, C2, C3, y C4, respectivamente.

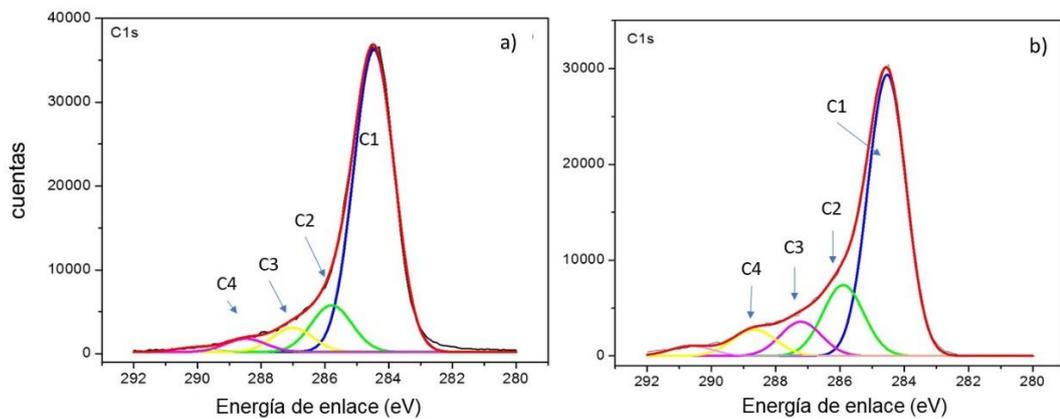


Figura 4.18 Espectros XPS de alta resolución de C1s de la película depositada a partir de a) puro grafito en vacío, b) puro grafito bajo atmósfera de nitrógeno.

En la figura 4.18 b) podemos observar como la contribución C2 que corresponde a los enlaces coordinados de C-N, C=N, aumenta cuando tenemos la presencia de la atmósfera de nitrógeno, lo cual se atribuye a que hay una incorporación de nitrógeno en la película depositada. Este es el método previamente reportado para el dopado de películas delgadas con nitrógeno por medio de una fuente de gas de nitrógeno durante el proceso de ablación de un blanco de grafito (McCann et al. 2005).

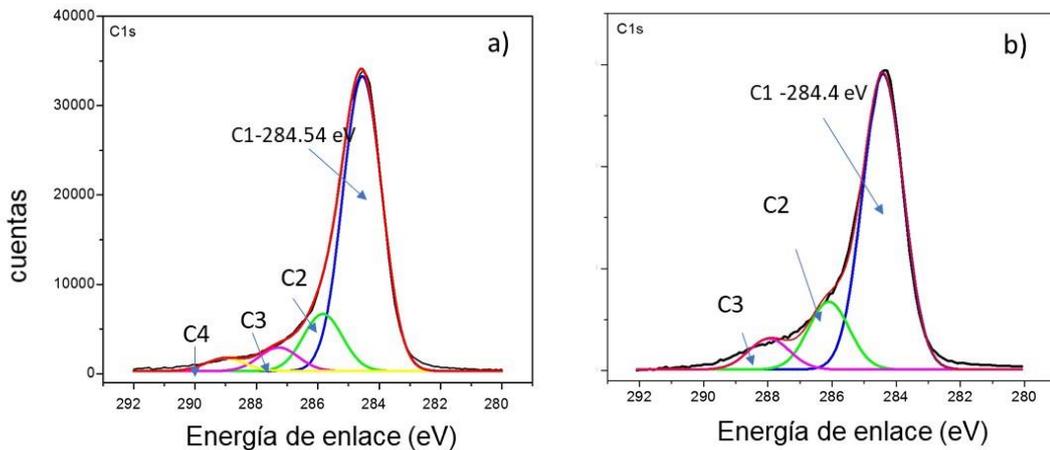


Figura 4.19 Espectro de alta resolución de C1s de XPS de las películas depositadas a partir del blanco con 10% de melamina en a) vacío y b) bajo atmósfera de nitrógeno.

En la gráfica 4.19 se presenta el espectro de alta resolución de XPS de la película depositada a partir de un blanco 90% grafito-10%melamina, fig.4.19 a) en condiciones de vacío y fig. 4.19 b) bajo atmósfera de nitrógeno, donde se puede observar que la contribución del pico C2 es similar en vacío y bajo atmósfera de nitrógeno, lo que sugiere que se tiene una contribución similar de enlaces coordinados tipo C-N o C=N en la muestra obtenida a partir de la ablación de la melamina mezclada con grafito a la muestra obtenida en atmósfera de nitrógeno.

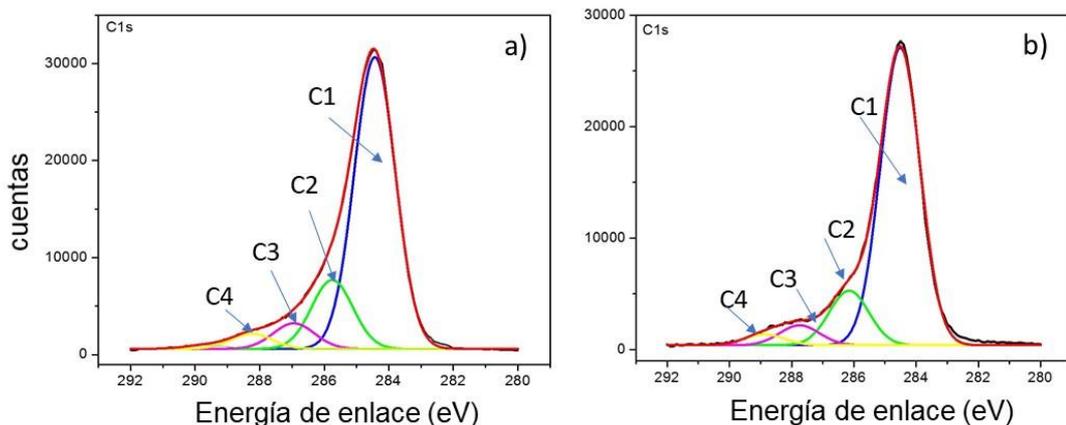


Figura 4.20 Espectros de XPS de alta resolución de C1s de las películas obtenidas de a) 50% de melamina en vacío y b) 50% de melamina bajo atmósfera de nitrógeno.

En la figura 4.20 se puede observar como la contribución del pico C2 que corresponde a los enlaces coordinados de C-N, C=N, es muy similar en las dos películas obtenidas a partir de 50% melamina en vacío y bajo atmósfera de nitrógeno, lo que sugiere que el método de dopado que se propone en el presente trabajo tiene una respuesta favorable en comparación al método de dopado con gas nitrógeno.

En la tabla 4.3 se muestran los porcentajes de contribución por áreas de cada tipo de enlace. En estos resultados se observa la mayor presencia de enlaces tipo C-N en la película obtenida del blanco de ablación con 50% de melamina, y una mayor contribución de enlaces de carbono tipo sp^2 en comparación con la película depositada a partir de puro grafito. El área del pico C2 (C-N), incrementa del 12% al 17% por incremento del contenido de melamina en el objetivo de ablación. Esto corrobora que es posible dopar la película de carbono a partir de la ablación de la melamina con el grafito. Esto también se ve reflejado por el incremento de la relación de intensidad de los picos C2 y C1 (I_{CN}/I_{CC}) de 0.15 a 0.23 para las muestras preparadas en vacío.

Tabla 4.3 Porcentaje en áreas de las de convoluciones de C1s, la relación N/C de las películas con un FWHM de 1.5 para todos los picos medidos por XPS.

			C1 284.5 eV	C2 285.8eV	C3 287 eV	C4 288.5 eV
	Película	I_{CN}/I_{CC}	Area (%)	Area (%)	Area (%)	Area (%)
Vacío	G-V	0.15	77.3	12.0	6.2	4.5
	M10-V	0.19	76.0	14.7	6.0	3.3
	M50-V	0.23	72.0	17.0	6.3	4.5
nitrógeno	GN ₂	0.25	64.6	17.5	9.4	8.1
	M10N ₂	0.23	75.0	17.2	7.8	--
	M50N ₂	0.18	77.7	14.3	5.2	2.8

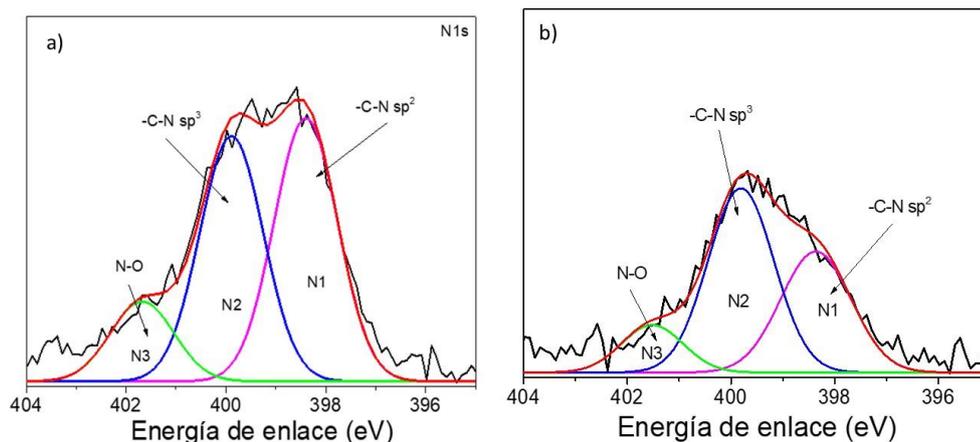


Figura 4.21. Espectros deconvolucionados de XPS de alta resolución de N1s, de las películas obtenidas a partir de a) melamina 50% en vacío (M50-V), y b) de melamina 50% en atmósfera de nitrógeno (M50N₂).

En la figura 4.21 se muestran las deconvoluciones obtenidas para el espectro N1s, donde se muestra el componente N1 asignado a una hibridación de enlace sp² C-N (398.3 eV), mientras que el pico N2 es asignado a las hibridaciones sp³ C-N (399.9 eV), y el pico N3 (401 eV) corresponde al enlace N-O. La tabla 4.4 revela que el área del pico N1 muestra un incremento del 15% al 44% al incrementar la cantidad de melamina en el blanco de ablación, mientras que el pico N2 muestra una tendencia opuesta, disminuyendo su contribución. Estos resultados indican que las películas comienzan a ser más amorfas a mayor cantidad de melamina incorporada en el blanco. Esto sugiere que la presencia de más nitrógeno afecta la estructura de la película.

Tabla 4.4. Contribución en áreas de los enlaces N1s mediante XPS.

		N1 397.4-398.4 eV	N2 399.5-399.9 eV	N3 400-402 eV
	I N ₁ /I N ₂	Area (%)	Area (%)	Area%
G-V	0.29	15.3	51.1	33.6
M10-V	0.53	26.8	49.8	23.4
M50-V	1.07	44.7	41.7	13.6
GN₂	0.43	23.7	54.2	22.1
M10N₂	0.52	26.5	50.4	23.1

M50N₂	0.65	36	51.6	12.4
-------------------------	------	----	------	------

Con estos resultados se corrobora que si se está llevando a cabo la incorporación de nitrógeno en la película de carbono depositada a partir de la ablación del blanco compuesto de grafito y melamina. Se llega a la conclusión de que la pastilla de ablación compuesta por 50% de melamina y 50% de grafito es la mejor propuesta para la síntesis de depósitos con una mayor incorporación de nitrógeno, así que esta fue la composición de la que se realizaron más depósitos, así como de puro grafito para comparación.

Nuevas películas fueron sintetizadas en vacío y atmósfera de nitrógeno con el procedimiento descrito previamente. Solo que ahora las muestras obtenidas bajo atmósfera de nitrógeno se depositaron durante 30 minutos. En la tabla 4.5 se presenta la composición atómica de las películas obtenida por XPS.

Tabla 4.5. Composición atómica caracterizada por XPS presente en las películas depositadas en vacío y bajo atmósfera de nitrógeno.

Muestra	XPS							
		Película en vacío				Película en atmósfera N ₂		
%	N/C	C	N	O	N/C	C	N	O
Grafito 100%	--	89.7	0	10.3	0.01	82.5	1.0	16.5
Grafito y 10% melamina	0.03	85.9	3	11.1	0.23	70.59	16.8	12.5
Grafito y 50% melamina	0.16	73.3	11.7	15	0.18	71.1	12.7	16.2

Se realizaron más depósitos de películas a partir del blanco de ablación de 50 % melamina:50% grafito. Durante el depósito se debe tener especial atención al alineado del haz láser en la pastilla de ablación, así como la corroboración de la energía entregada por el haz, ya que esto afecta la calidad de la película depositada.

4.8 Análisis espectroscópico del plasma de ablación.

Para el análisis espectroscópico del plasma se tomó sólo el presentado durante la ablación láser del grafito en vacío, del grafito con 50 % de melamina en vacío y la ablación láser del grafito en atmósfera de nitrógeno.

En los espectros de la figura 4.21 y la figura 4.22 se muestran los espectros de emisión óptica de las especies del plasma de grafito en vacío (G), grafito bajo atmósfera de nitrógeno (GN2) a una presión de 300 mTorr y de grafito con 50% melamina (M50) en vacío (3×10^{-5} Torr). El plasma de ablación se hace más luminoso con el aumento de la presión, esto es debido a que las especies del plasma están más confinadas y esto hace que haya mayor colisión entre ellas.

Las especies atómicas y moleculares se identificaron comparando con líneas espectrales de datos de líneas ya conocidas (Striganov and Sventiŕskii 1968; Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader 2017). Las bandas swan C₂ se identificaron a 466.8 nm, 516.5 nm y 554 nm.

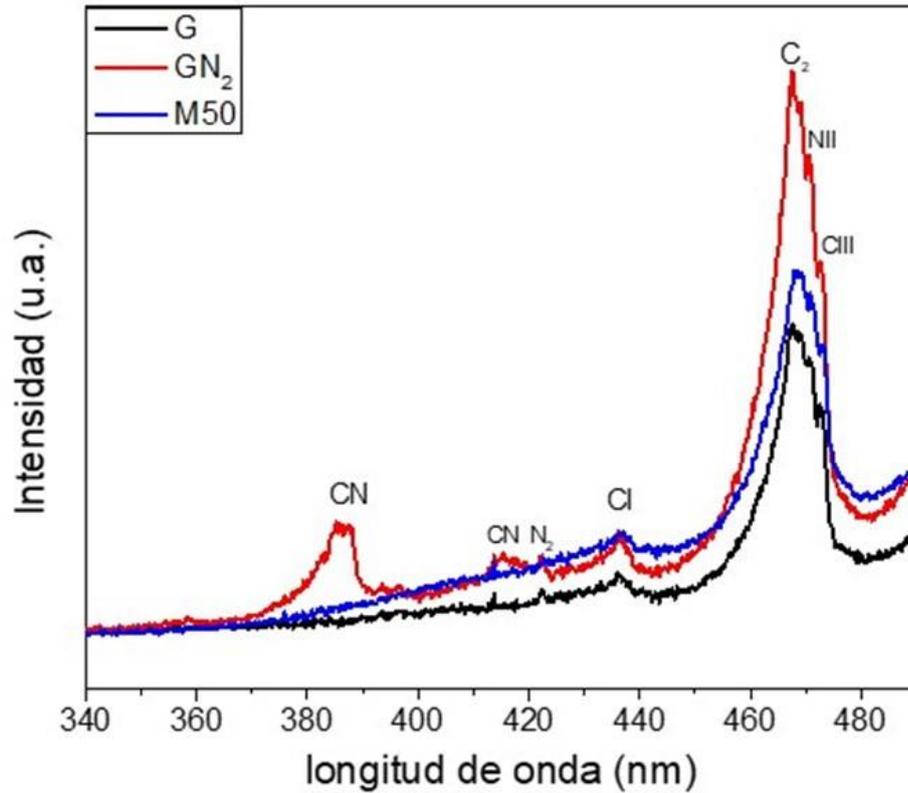


Figura 4.22 Espectros de emisión óptica. Especies identificadas en la pluma del plasma de ablación de grafito en una atmósfera de nitrógeno de 300 mTorr (GN_2), de puro grafito (G), y grafito con 50% de melamina en vacío (M50) en el intervalo de 340 nm a 490 nm.

En la figura 4.22 se presenta el espectro en el intervalo de 340 nm a 490 nm, donde se observan principalmente varias especies ionizadas de carbono, nitrógeno y algunas bandas moleculares del carbono. Las líneas de emisión identificadas son CN (385.47 nm, 393.42 nm, 418.1 nm), N_2 (427.8 nm), CI (396.14 nm), C_2 (467.5 nm), NII (470.64 nm), CIII (472.54 nm), las últimas tres bandas se encuentran traslapadas. Se puede observar que en el espectro del plasma obtenido del blanco con 50 % de melamina (M50), que no hay líneas de emisión característicos de CN. Las cuales solo están presentes en el espectro obtenido bajo atmósfera de nitrógeno.

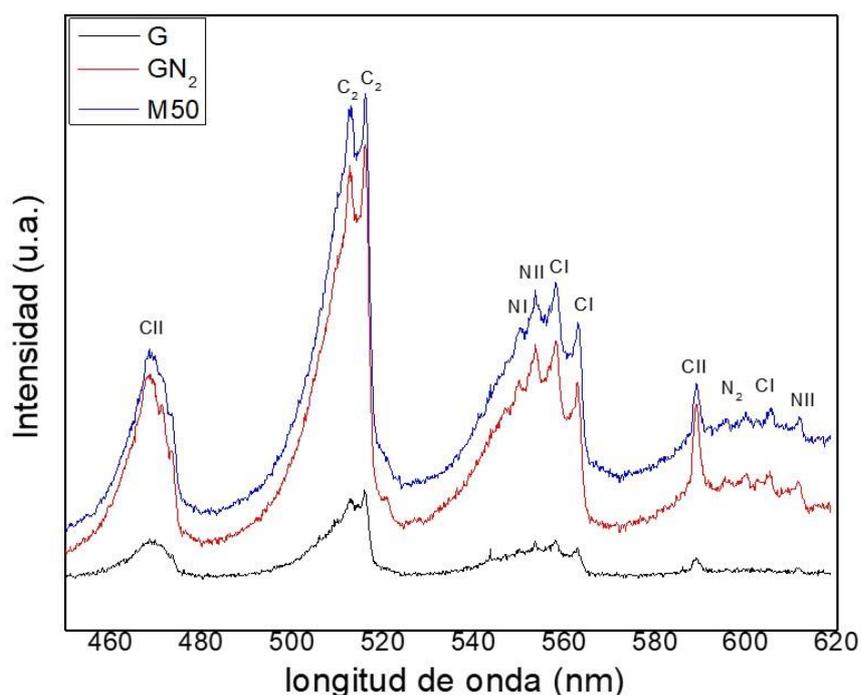


Figura 4.23 Espectros de emisión óptica. Especies identificadas en la pluma del plasma de ablación de grafito con una atmósfera de nitrógeno de 300 mTorr (GN_2), de puro grafito en vacío (G), y grafito con 50% de melamina en vacío (M50).

En la figura 4.23 se identificaron las siguientes líneas de emisión: carbono neutro CI (555.1 nm), carbono ionizado CII (464.66 nm, 512.69 nm, 553.53 nm) y CIII (517.34 nm) y nitrógeno ionizado NII (469.69 nm, 502.87 nm, 511.42 nm), NIII (595.36 nm). Donde se observa que las emisiones provenientes de los iones NII y CII presentes en el espectro bajo atmósfera de nitrógeno también están presentes en el espectro obtenido a partir de melamina con grafito en vacío (M50).

4.9 Perfilometría mecánica y óptica de las películas depositadas.

Se realizaron perfilometrías óptica a las películas obtenidas para determinar su espesor en la figura 4.24 se muestra una imagen de una de las películas obtenidas.

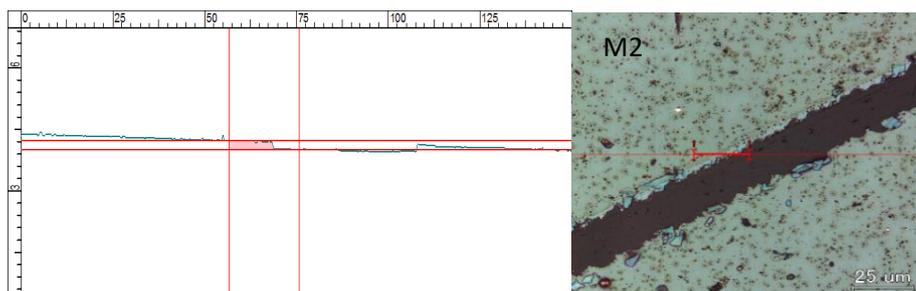


Figura 4.24 Imagen de una película depositada en un microscopio óptico con focal, con medición de perfilómetro óptico.

En la tabla 4.6 se muestran los resultados de los espesores de las películas obtenidas a partir de un blanco de ablación de grafito con melamina al 10% (GM10), grafito con melamina al 2% en peso (GM2), y de puro grafito con ferroceno al 2% en peso (GFe). Estos depósitos se realizaron durante 5 minutos. Solo la muestra GFeM2-2 se realizó el depósito durante 10 minutos. Estos resultados fueron de las primeras pruebas de depósito que se realizaron, donde se incluía al ferroceno al 2% en las pastillas de ablación para propiciar la formación de nanotubos de carbono en la película depositada, ya que este funcionaría como catalizador metálico.

Tabla 4.6 Espesores de las películas depositadas en vacío medidos por perfilometría óptica.

Muestra	Espesor (nm)
GFeM10	100
GFeM2	90
GFe	100
GFeM2-2	200
G	90

En se muestra una imagen de microscopio óptico de la película obtenida a partir de puro grafito que tiene un grosor de 100 nm.

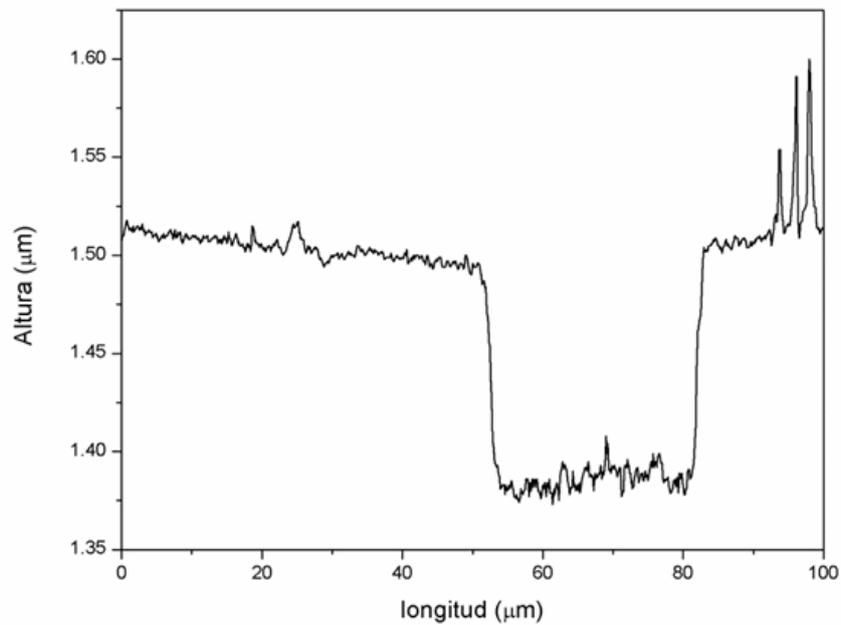
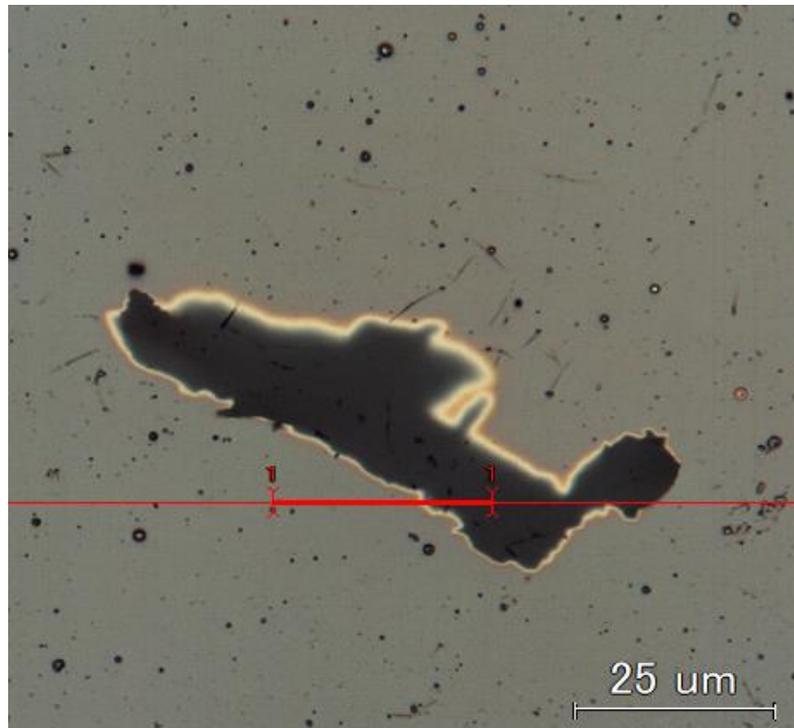


Figura 4.25 Perfilometría óptica de la película depositada a partir de un blanco de puro grafito.

Para las películas depositadas posteriormente, se realizó la medición del espesor en un perfilómetro mecánico ICAT, algunas muestras fueron corroboradas por medición en el perfilómetro óptico. En la tabla 4.7 se muestran los resultados del espesor promedio obtenido de las películas depositadas.

Tabla 4.7. Espesor promedio de las películas obtenidas en vacío y bajo atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr.

Atmósfera	Película	Espesor (nm)	Tiempo deposito
	100% grafito	245 ± 9	15 min
Vacío	10%melamina:90%grafito	160 ± 8	15 min
	50%melamina:50%grafito	220 ± 8	15 min
	100% grafito	260 ±7	30 min
Nitrógeno	10%melamina:90%grafito	160 ± 30	30 min
	50%melamina:50%grafito	220 ± 50	30 min

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se decidió trabajar más con la realización de películas a partir del blanco de ablación de 50% grafito:50% melamina ya que fue el que mayor contribución de nitrógeno presento en los resultados de XPS.

4.10 Respuesta electroquímica de las películas depositadas.

Las películas obtenidas por el depósito de ablación láser de los blancos de grafito con melamina sobre sustratos de FTO, se usaron para evaluar sus propiedades electroquímicas por voltametría cíclica (CV). Para estos análisis las películas depositadas sobre un sustrato de vidrio recubierto con oxido de estaño dopado con Flúor (FTO) fueron usadas. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos. Los electrodos utilizados fue una malla de platino y un electrodo saturado de Ag/AgCl como referencia.

Primero se estudió el comportamiento electroquímico en condiciones de equilibrio (es decir solo en la presencia del electrolito) para dar seguimiento

a la evolución de hidrógeno y oxígeno. Las películas fueron primero probadas por voltametría cíclica en un electrolito neutro de 0.1M KCl con un potencial de oxidación de -0.2 V a 1.2 V contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La velocidad de barrido fue de 20mV/s (figura 4.26).

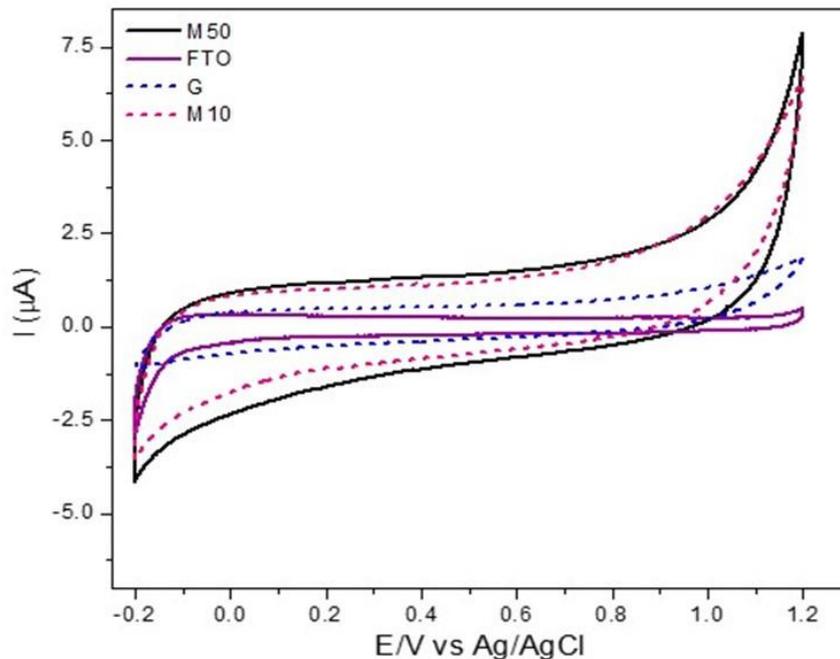


Figura 4.26 Voltametría cíclica en 0.1 M KCl vs Ag/AgCl en películas de grafito (G), 10% melamina (M10) en vacío, 50% de melamina en vacío (M50) y FTO puro, velocidad de barrido 20mV/s.

La evolución cinética del oxígeno e hidrógeno es significativamente lenta sobre el carbono que la mayoría comúnmente utiliza electrodos de metales. La amplia ventana de potencial resultante es una de las razones del extenso uso de materiales de carbono para electrodos. La posibilidad de poder usar potenciales mayores permite el uso de este tipo de películas de carbono como electrodos de electrolisis.

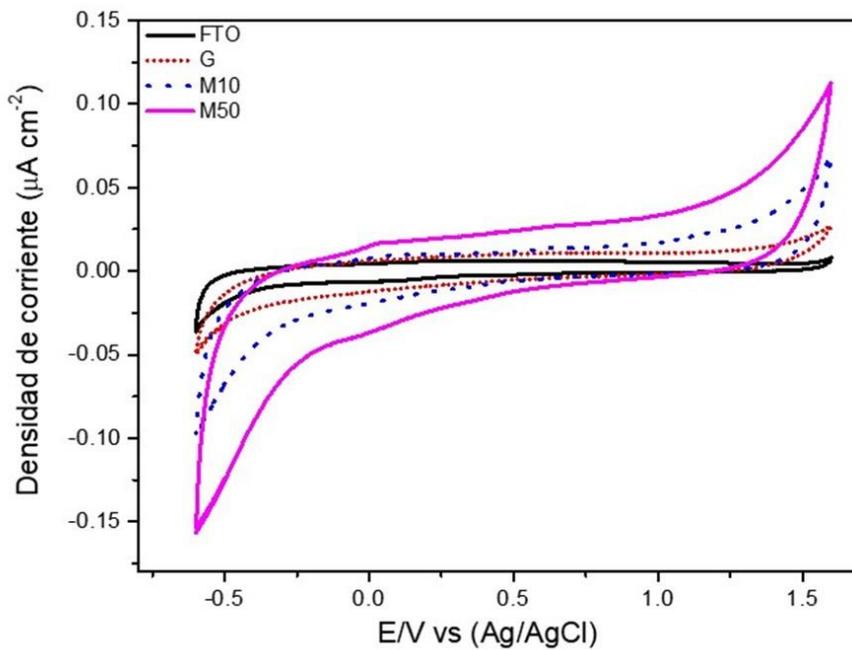


Figura 4. 27 Voltametría cíclica en 0.1 M de H_2SO_4 vs Ag/AgCl de las películas depositadas a partir de grafito (G), 10% de melamina (M10), y 50% de melamina (M50) en vacío y la respuesta voltamperométrica del sustrato (FTO) sin película depositada.

En la figura 4.27 se presentan los voltamperogramas obtenidos de las películas depositadas por ablación a partir de diferentes concentraciones de melamina en grafito y la respuesta obtenida del puro sustrato de FTO sin película depositada, donde se observa que hay una mayor densidad de corriente promedio para la película depositada a partir de un 50 % de melamina (M50) comparado con el puro FTO. La respuesta de la película depositada de puro grafito (FTO) es casi similar al obtenido con el FTO limpio. La película de carbono depositada es estable en una ventana de potencial hasta 0.8 V vs Ag/AgCl.

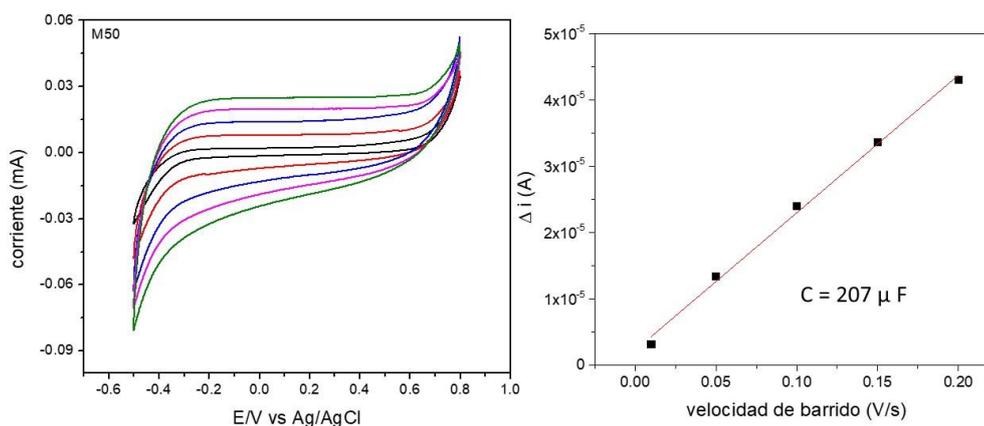


Figura 4.28 voltamperometría cíclica de la película depositada con 50% de melamina sobre FTO a diferentes velocidades de barrido de 10 a 200 mV/s en 0.1 M de NaOH.

En la figura 4.28 se presenta la voltametría cíclica de la película depositada en vacío a partir del blanco de 50% de melamina (M50-V), realizada en 0.1 M de NaOH. La respuesta capacitiva de la película se determinó a través de la pendiente de la gráfica de la velocidad de barrido contra la diferencia de corriente anódica menos corriente catódica, de la cual se obtuvo un valor de $207 \mu F$ como respuesta capacitiva en este medio. Durante el depósito se dejó solo expuesta un área de 1 cm^2 del electrodo de FTO para el depósito de la película a evaluar electroquímicamente, por lo que la capacitancia específica de la película se podría definir de $207 \mu F/\text{cm}^2$.

En particular el mejoramiento de la capacitancia específica es debido a la contribución pseudo-capacitiva de el nitrógeno piridinico y la conductividad eléctrica del nitrógeno grafítico.

Se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido en medio ácido 0.1 M de H_2SO_4 , a la película depositada a partir de puro grafito y del blanco de grafito con 50% de melamina, de donde se graficó la diferencia de corrientes anódica a catódica contra velocidad de barrido. Se realiza un ajuste lineal y el resultado de la pendiente de dicha respuesta lineal es el valor de la capacitancia.

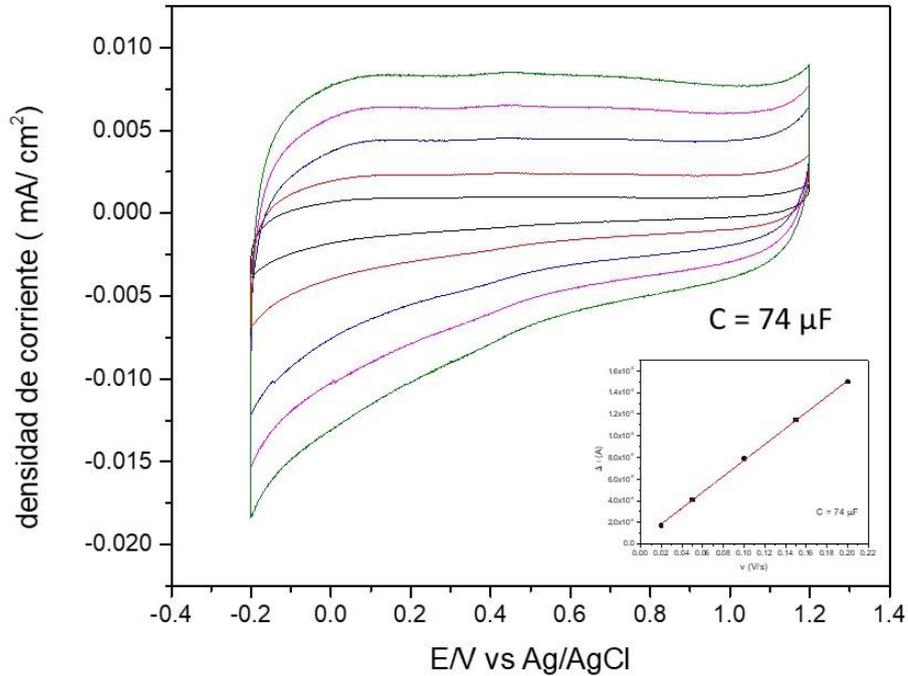


Figura 4.29 Voltametría cíclica en medio ácido 0.1M de H₂SO₄ vs Ag/AgCl de la película de grafito depositada en vacío por PLD.

En la figura 4.29 se presenta la voltametría cíclica a diferentes velocidades de potencial, de la película obtenida por PLD en vacío a partir de puro grafito, la prueba se llevó a cabo en medio ácido 0.1 M de H₂SO₄, la capacitancia de las películas se determinó por la pendiente de la velocidad de barrido contra la diferencia de corriente anódica y catódica.

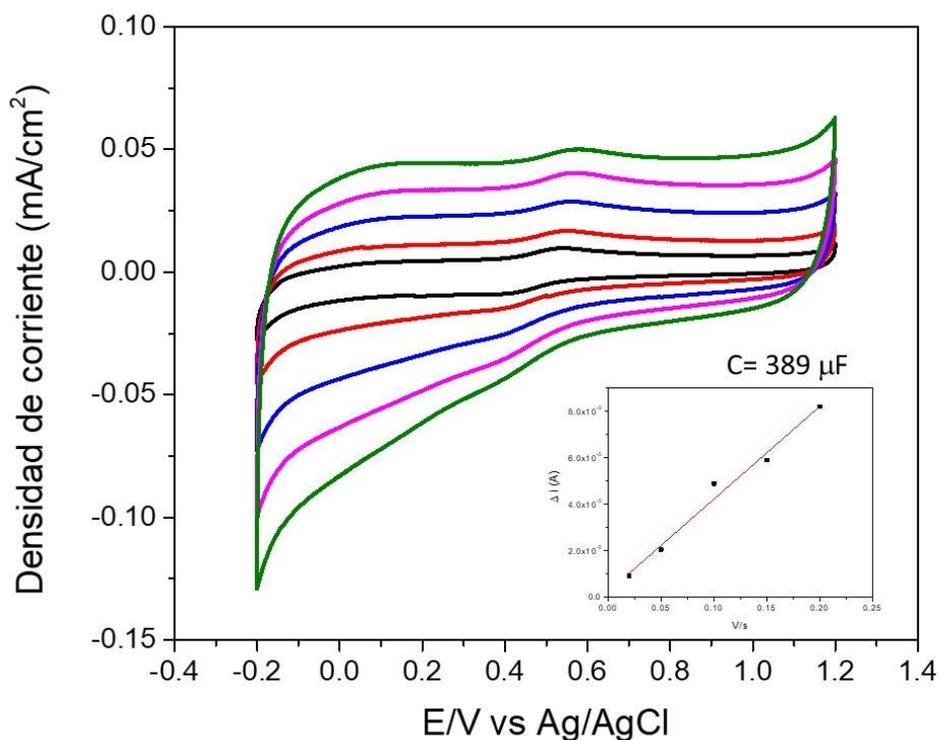


Figura 4.30 Voltametría cíclica en medio ácido 0.1M de H₂SO₄ vs Ag/AgCl de la película de grafito:50% melamina depositada en vacío por PLD.

En la figura 4.30 se presenta la voltametría cíclica de la película de carbono dopada a partir de 50% de melamina depositada en FTO por PLD en vacío. Para la película de puro grafito en vacío se obtuvo una capacitancia de 74.0 μF y para la película dopada con melamina se obtuvo una capacitancia de 389.0 μF, en base a los resultados anteriores podemos determinar que el dopaje con melamina aumenta la respuesta capacitiva de la película. Debido a la introducción de porosidad y de sitios de interacción con los iones del electrolito. También se puede determinar que hay una mayor respuesta capacitiva en un medio ácido que en un medio alcalino.

El nitrógeno es el mejor dopante tipo N de materiales de carbono porque tiene un similar tamaño al carbón y su inclusión en la matriz del carbono es relacionada a dos roles principales en lo que respecta a capacitores electroquímicos. El primero, los átomos de nitrógeno actúan como donadores en la estructura, porque cada átomo tiene 5 electrones en su

capa externa, y se ajustan a niveles de energía de fermi más bajos en la banda de valencia de la estructura de carbono. Segundo, la introducción de nitrógeno y el oxígeno funcionalizado alteran el mecanismo de almacenamiento de cargas. En todos los electrodos durante el proceso electroquímico se establece una región que incluye la interfaz electrodo-solución donde se genera una distribución de cargas conocida como la doble capa eléctrica. De acuerdo con la teoría de Stern la doble capa eléctrica consiste en la suma de caída lineal de potencial en la doble capa de Helmholtz y caída exponencial de potencial de la doble capa difusa. Esta capa se conoce como capa compacta de Helmholtz o de Stern, donde los iones se encuentran específicamente adsorbidos. La estructura de la doble capa puede afectar la velocidad de los procesos electroquímicos que se producen en el electrodo.

4.11 Resultados tratamiento por FLASH del grafito con melamina.

De las pruebas realizadas por tratamiento Flash al grafito con melamina, se obtuvieron los siguientes resultados. Para las primeras tres pruebas realizadas con destellos de forma lateral, no se observó ningún cambio en el matraz bola. A partir de la prueba 4 (Fs4) se realizaron los destellos desde el fondo del matraz bola. En la figura 4.31 se puede observar que después de un tratamiento doble de 180 flash, las paredes del matraz bola se cubrieron de una capa blancuzca que es probablemente melamina sublimada.

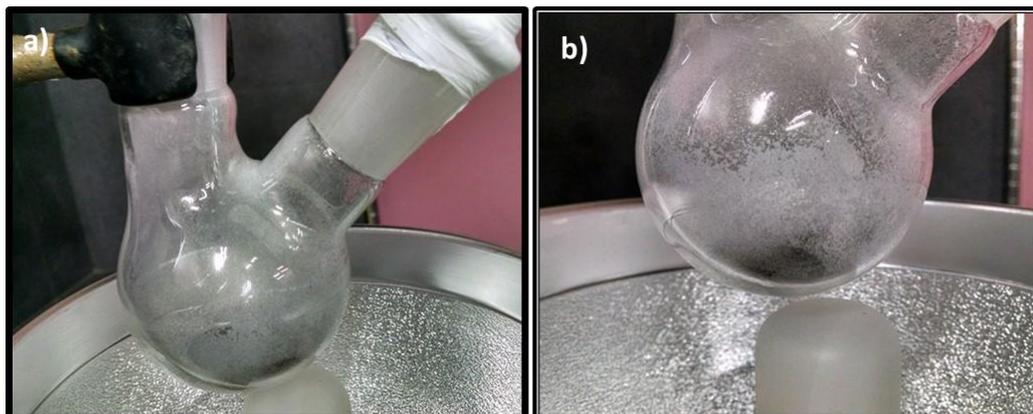


Figura 4.31. a) Fotografía del matraz bola después de recibir 2 series de 180 destellos. b) fotografía del fondo del matraz bola de la misma prueba.

En la prueba Fs5 (fig.4.32 a) solo se flasheo 180 veces y se utilizó un collarín o clip metálico para sujetar la llave de paso y no cerró bien, pues en esta prueba no se observo la capa semitransparente en las paredes del matraz bola.

En la siguiente prueba Fs6 se aplicaron 270 flashes y en este caso se tuvo precaución de sellar bien matraz. En esta ocasión se volvió a presentar en las paredes del matraz bola una capa semitransparente a blanca. En las pruebas siguientes se mantuvo un flasheo de 180 y 270 veces en las cuales se observa la capa blancuzca en las paredes del matraz bola. Solo para la prueba realizada para puro grafito, no se formó deposito blanquecino en las paredes del matraz bola.

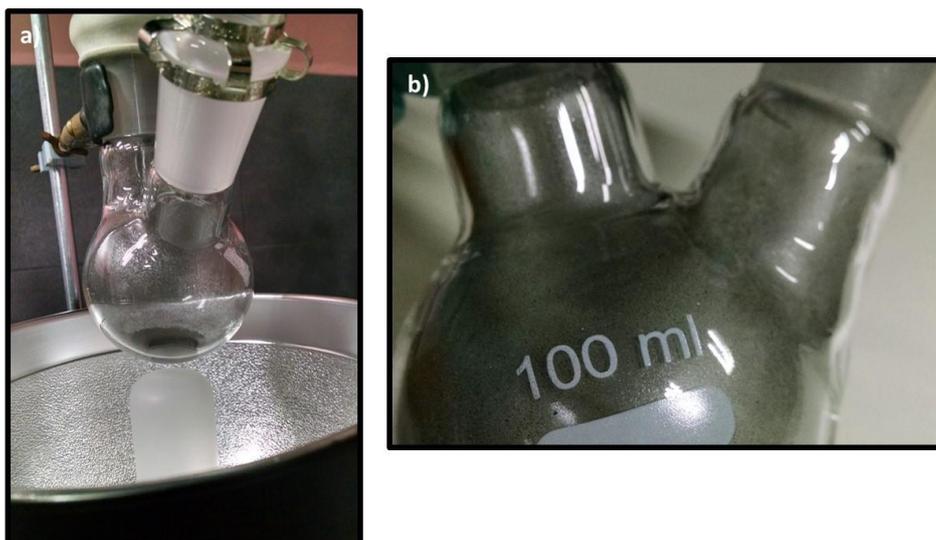


Figura 4.32 a) Fotografía de la prueba Fs5, b) fotografía de la prueba Fs10 de puro grafito y 270 flash.

Después de haber tratado el material con flashes a las muestras de grafito molido con melamina se les realizó un lavado con agua tibia, para eliminar la melamina residual de la muestra de grafito. Estos lavados se realizaron tres veces, y se observó que la muestra Fs6 que se realizó con el mayor número de Flashes, formó una suspensión con el agua mientras que las otras muestras se sedimentó el grafito. (véase fig.4.33)

Se realizó la prueba de tratamiento con 270 flashes de nuevo y se obtuvo un resultado similar al de la muestra Fs6 ya que también formó una suspensión en el agua. (véase fig. 4.33)

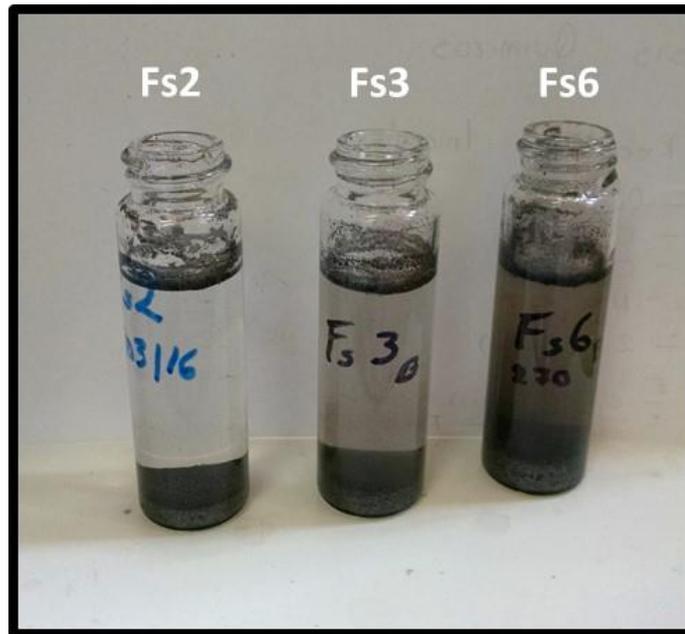


Figura 4.33 Fotografía de las muestras Fs2 (180 flashes lateral), Fs3 (90 flashes de fondo) y Fs6 (270 flashes de fondo) después de los tres lavados con agua tibia.



Figura 4.34 Fotografías de la muestra Fs9 a) material lavado de las paredes del matraz b) material lavado después del tratamiento con 270 flash.

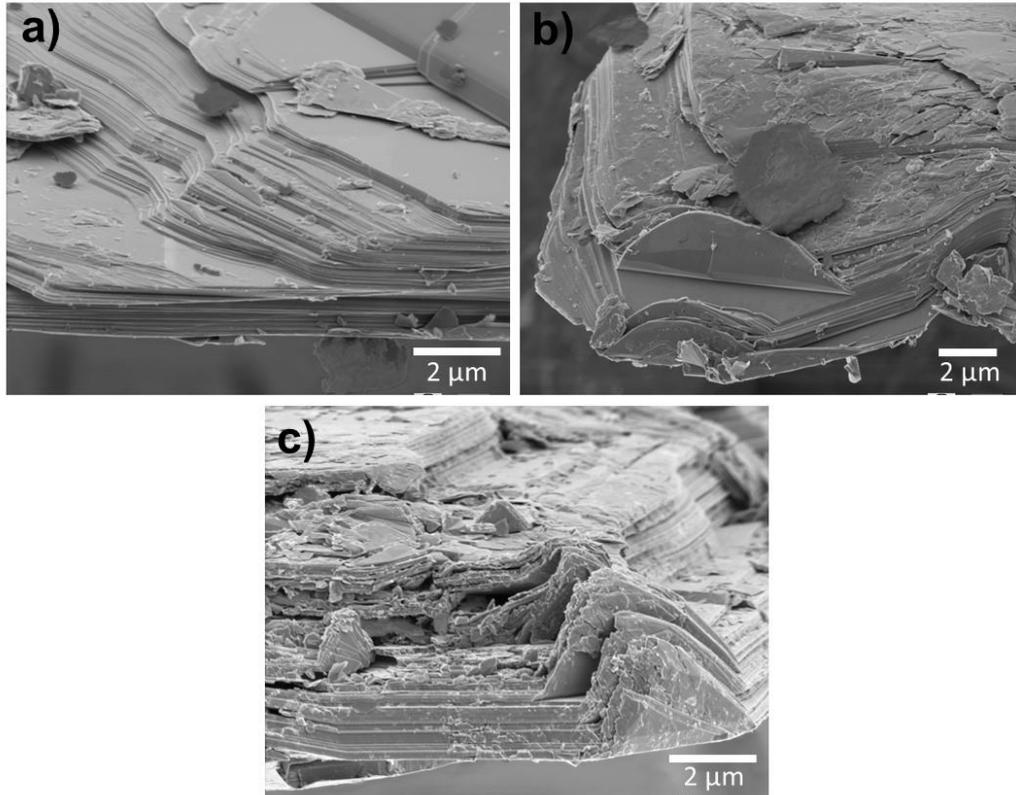


Figura 4.35 Micrografías de SEM de la muestra de 95%grafito:5%melamina a) sin tratamiento flash, b) 90 destellos y c) 270 destellos.

En la figura 4.35 se muestran las micrografías de barrido electrónico (SEM) de las muestras de grafito con un 5% de melamina 4.35 a) es sin tratamiento Flash, 4.35 b) después de 90 destellos, 4.35 c) después de 270 destellos. Se aprecia que, con el mayor número de destellos, las láminas del grafito se encuentran recubiertas por un material blanquizco que puede ser atribuido a la melamina ya que en la primera micrografía donde aún no se le da el tratamiento se observan las láminas sin la presencia de esas pequeñas arrugas blancas.

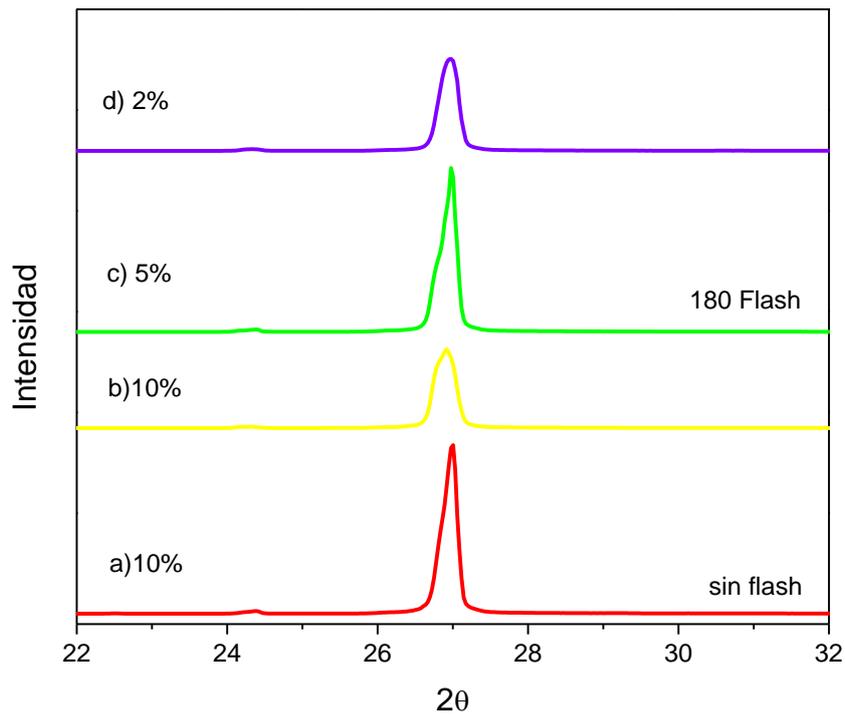


Figura 4.36 Difractograma de rayos X de las muestras con diferente concentración de melamina a) sin tratamiento flash, b) 180 destellos al 10 % de melamina, c) 180 destellos al 5 % de melamina y d) 180 destellos al 2% de melamina.

Se realizaron análisis de RX a las muestras de grafito con melamina antes de ser irradiado (fig. 4.36 a) y después de ser irradiado por 180 destellos (Fig. 4.36 b) donde se puede observar que el ancho del pico característico del grafito es más ancho al ser irradiado por el flash. Lo cual nos indica que el tamaño de los cristales de la muestra se ven disminuidos por el tratamiento con Flash. Así como, la disminución de la distancia interplanar de la muestra debido a un ligero aumento en el ángulo de difracción.

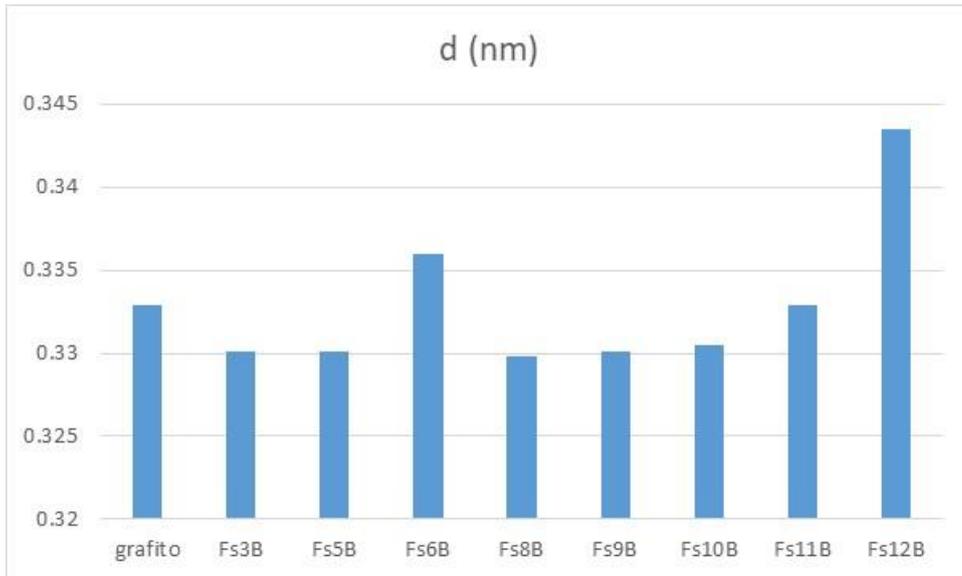


Figura 4.37 Gráfico de la distancia interplanar presente en las muestras de grafito dopadas con melamina por tratamiento flash.

En la figura 4.37 se presenta una gráfica con la distancia interplanar presente en las muestras de grafito con melamina irradiadas con flash, que comparadas a la distancia interplanar del grafito sin irradiar (0.332 nm), en su mayoría de las pruebas disminuye la distancia interplanar, pero para el caso dónde aplicamos 270 flashes (Fs6B, Fs12B), hay un ligero aumento en la distancia interplanar del grafito a 0.336 nm y 0.343 nm respectivamente.

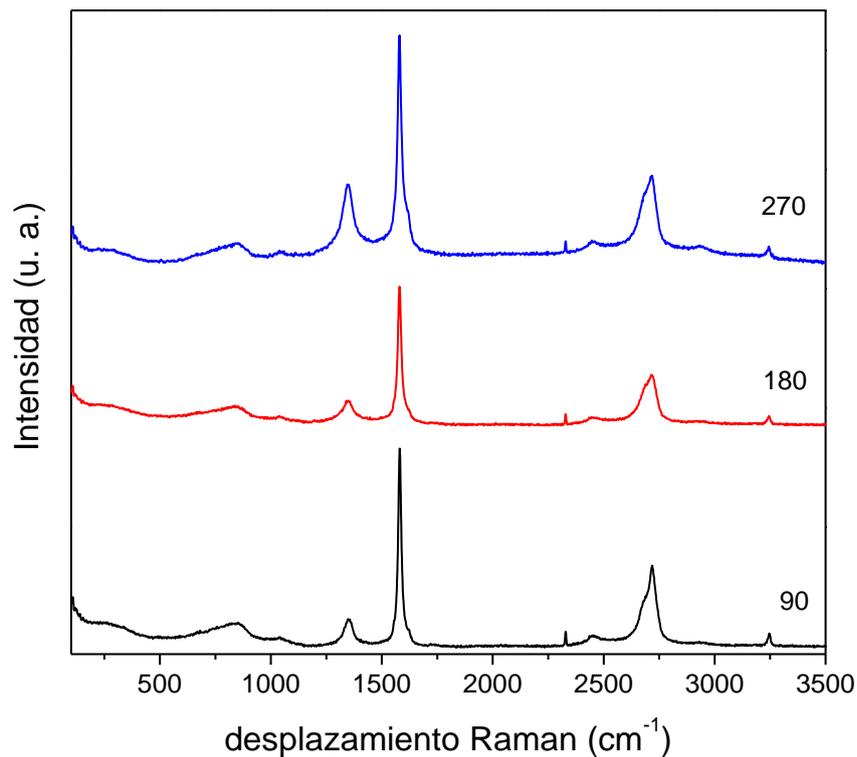
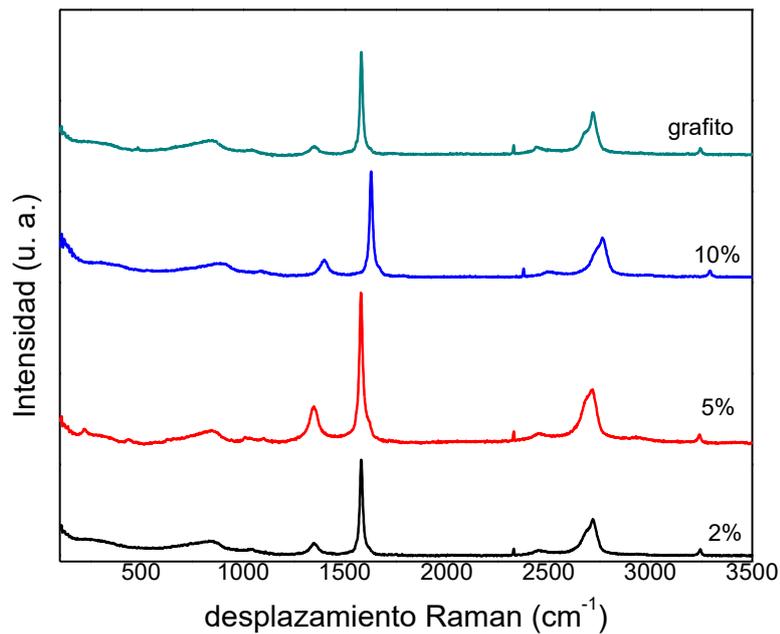


Figura 4.38 Espectroscopía Raman de las muestras de grafito al 5% de melamina dopadas por tratamiento a 90 destellos, 180 destellos y 270 destellos.

Espectroscopía Raman fue realizada a las muestras de grafito con melamina irradiado por luz Flash. Se observaron los tres picos característicos de las especies de carbono. La banda D alrededor de 1350 cm^{-1} , la banda G a 1582 cm^{-1} y la banda 2D, alrededor de 2700 cm^{-1} . En los espectros Raman de la figura 4.38 se observa que hay aumento en la banda D para la muestra tratada con 270 destellos. Lo que indica que hay un aumento en los defectos y desorden presentes en el grafito tratado, y esto es debido a la incorporación de la melamina en el grafito por irradiación Flash.

Una importante contribución a la investigación sobre el tratamiento con Flash se ha realizado recientemente, dónde se llevó a cabo el dopado con melamina a el grafeno exfoliado químicamente, este se realizó por calentamiento con intensos pulsos de luz de una lámpara de Xenón la cual

tiene un rango de longitud de onda de 0.7 μm a 14 μm . Las muestras se trataron con multipulsos con una variación de voltaje de 200 V a 1000 V (Yoo et al. 2019). La espectroscopía fotoelectrónica de luz ultravioleta revela un alto contenido de nitrógeno después del calentamiento con Flash a 1500 ° C.



4.39 Espectroscopía Raman de las muestras a diferentes concentraciones de melamina presente durante el tratamiento Flash (180 Destellos) y espectro Raman del grafito sin tratamiento Flash.

En la figura 4.39 se presentan los espectros Raman obtenidos para las muestras de grafito a diferentes concentraciones de melamina flasheadas 180 veces y de una muestra de grafito sin tratamiento de los cuáles no se observan cambios significativos en los picos Raman de las muestras flasheadas, sólo un ligero aumento en la banda D del espectro con un 5% de melamina lo cual indica un aumento en los defectos presentes en el grafito que se podría atribuir a la presencia de melamina en la muestra.

5.1 CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis se propone el uso de un láser pulsado de nanosegundos para ablacionar un blanco compuesto de melamina con grafito como un método de obtención de películas delgadas con nitrógeno donde la concentración de nitrógeno puede ser controlado por la composición del objetivo de ablación. El depósito por ablación láser nos brinda una alta pureza en las películas obtenidas, controlando el espesor y la rugosidad en base a los parámetros láser como la energía, la distancia entre el blanco y el sustrato y la composición del objetivo de ablación. Las películas dopadas en vacío pueden ser preparadas más fácilmente y los experimentos obtenidos en el plasma en vacío son fríos así que se evita la refundición durante el depósito, el cual es clave para obtener superficies suaves como las observadas en mediciones de SEM. También se ha notado que después de varios días las películas delgadas obtenidas a partir del compuesto no presentan desprendimiento mientras que otras películas exhiben ese comportamiento en algunas secciones de las películas.

Las películas de carbón amorfo dopadas con melamina en vacío mostraron propiedades capacitivas similares a las obtenidas bajo atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, la caracterización por XPS y Raman muestra que el alto contenido de nitrógeno en las películas es consistente con el incremento del carácter sp^2 , altamente relacionado con la longitud de agregados grafiticos.

Las películas dopadas exhiben un comportamiento electroquímico que puede ser útil para almacenamiento de energía, con esto probamos que la técnica de deposición por láser pulsado es prometedora para obtener películas delgadas dopadas con N (a-C:N) con propiedades de acuerdo a la variación de la composición.

El tratamiento realizado al grafito con un porcentaje de melamina por irradiación Flash se realizó como alternativa de obtención de un material de carbono dopado, se propuso probar si la energía del flash era capaz de modificar el carbono para incorporar la melamina, y al parecer si hubo una

modificación en el material sobre todo en la melamina ya que se observa que hay una adsorción superficial en las láminas del grafito. Se propone usar como alternativa grafito con mayor número de defectos, pues el grafito cristalino tiene una alta estabilidad termodinámica que aumenta la energía de activación necesaria para modificarlo químicamente.

APÉNDICE A. Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica muy ampliamente utilizada para analizar complejos que involucran reacciones electroquímicas consecutivas, reacciones en fase homogénea de especies electroactivas, procesos de pasivación, fenómenos de adsorción, etc. Es una técnica muy sensible a cambios de concentración del electrolito, temperatura, limpieza del electrodo y cambios de la estructura de la doble capa que debido a esta sensibilidad la hace muy útil para estudiar procesos electroquímicos complejos (A. J. Bard 2001). La voltamperometría cíclica ofrece una ubicación rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox.

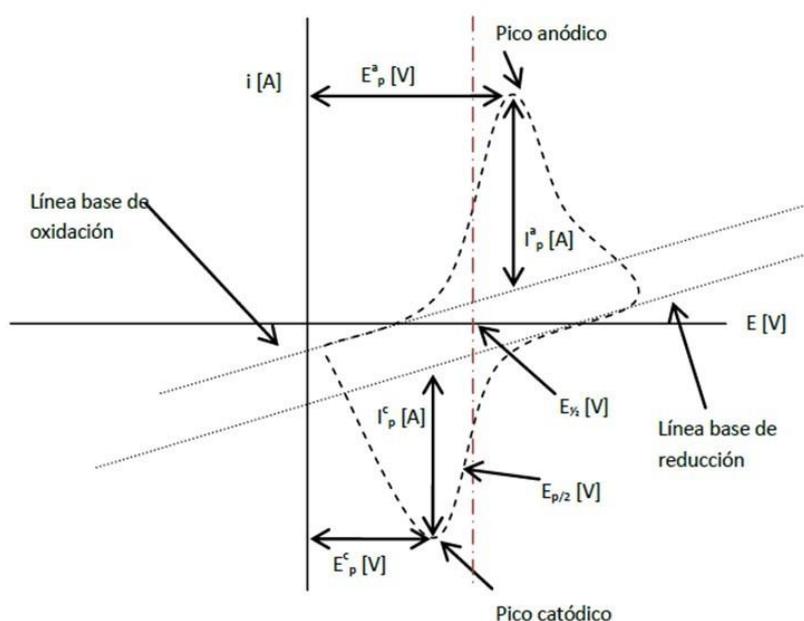


Figura A.1 Datos característicos de un voltamperograma cíclico de acuerdo con el convenio planteado por la IUPAC. (Fogg, Arnold G. y Wang 1999)

En la figura A.1 se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:

- E_p^c = potencial de pico catódico

- E_p^a = potencial de pico anódico
- i_p^c = intensidad de corriente de pico catódico
- i_p^a = intensidad de corriente de pico anódico

Esta técnica consiste en aplicar un barrido de potencial lineal a un electrodo de trabajo de una manera cíclica desde un extremo de potencial (E_i) hasta otro (E_f) a una velocidad de barrido constante (v), que es dada en voltios por segundo (Vs^{-1}). De este modo el potencial (E) en función del tiempo (t) estará dado por las siguientes ecuaciones:

$$E = E_i - v t \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

Durante el barrido catódico y

$$E = E_f + v t \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

Durante el barrido anódico.

Estos límites de potencial pueden tomar como valor máximo los límites de estabilidad del agua (en medios acuosos) es decir el desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno. Dichos valores dependen del material electrodico, el pH de la disolución, y de la temperatura. En disolventes no acuosos los potenciales inicial y final vienen impuestos por el potencial de descarga de los iones del electrolito de fondo.

Si un proceso es reversible, es decir que la transferencia de electrones es más rápida que los otros procesos, tales como la difusión, la separación de los potenciales de pico, potencial anódico (E_{pa}) y potencial catódico (E_{pc}) deben cumplir con la relación:

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303 \frac{RT}{nF} \dots\dots\dots (A.3)$$

Es decir que a 25°C la separación de picos debería ser aproximadamente de 60 mV por electrón intercambiado. A mayor separación de picos se tendrá un proceso cada vez más irreversible.

El potencial formal de reducción para un par reversible está dado por la relación de la ecuación A.4.

$$E = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \dots\dots\dots (A.4)$$

En la figura A.2 se muestra un voltamperograma típico en medio acuoso, para el par redox Fe^(II)/Fe^(III). En el cual se observa la reducción del Fe^(III)(CN)³⁻⁶ a Fe^(II)(CN)⁴⁻⁶. Primero se realiza un barrido de potencial desde un valor donde no ocurre la electrólisis (punto A) y se llega a un valor donde ocurre la electrólisis (punto B), la corriente (*i*_{catódica}) crece exponencialmente en este punto (punto C). conforme sigue el barrido de potencial la concentración de la especie en disolución disminuye cerca de la superficie del electrodo y como se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión y ésta última es el paso determinante, por lo tanto la concentración Fe^(III)(CN)³⁻⁶ se agota y es cuando la corriente llega a un máximo (punto D). Posteriormente, al pasar el máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión la corriente disminuye debido a que no hay más compuesto que pueda llegar a la superficie del electrodo en este punto la corriente es proporcional a t.

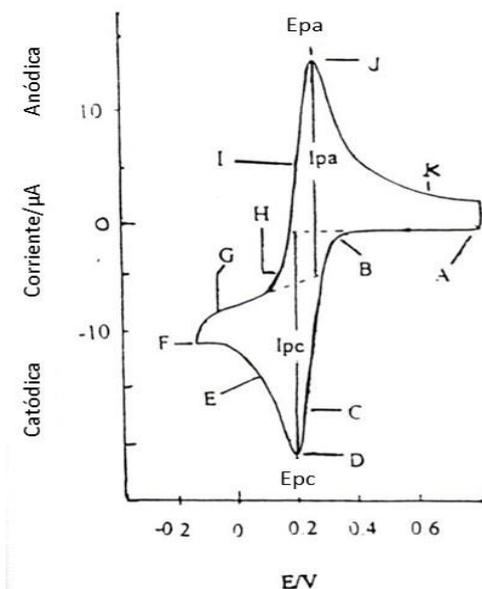


Figura A.2 Voltamperograma cíclico de la reducción de $\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6^{4-}$, en medio acuoso a partir de una disolución de $\text{K}_4 [\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]$ 6 mmol L^{-1} en KNO_3 1 mol L^{-1} . E vs ECS, 50 mV s^{-1} . (Kissinger, Peter T. y Heineman 1983).

Una ventaja de la voltamperometría cíclica es que se genera una cantidad significativa de producto cerca del electrodo al hacer el barrido de potencial E_i a E_f . Cuando el barrido se invierte (punto F) la corriente sigue siendo catódica (punto G) porque está en valores en donde aún puede reducir a $\text{Fe}^{(\text{III})}$, posteriormente se llega a valores donde comienza la oxidación de $\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{CN})_6^{4-}$ (punto H a punto I) produciendo el compuesto inicial. La corriente se registra hasta que también llega a un máximo (punto J) y la corriente disminuye (punto K) conforme la cantidad de $\text{Fe}^{(\text{II})}$ disminuye cerca del electrodo.

Otra relación importante para un proceso reversible es la relación, entre el pico de corriente, la concentración de las especies que reaccionan y la velocidad de barrido dado por la ecuación A.5 conocida como la ecuación de Randles-Sevcik. (Shahrokhian, Naderi, and Ghalkhani 2016)

$$i_p = 2.69 \times \frac{10^5 n^3}{2} A \frac{D^1}{2} C \frac{V^1}{2} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \dots\dots\dots (\text{A.5})$$

i_p = corriente de pico en Amper

A = área del electrodo en cm^2

D = coeficiente de difusión en cm^2s^{-1}

C = concentración en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

v = velocidad de barrido en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$

Para un sistema reversible la gráfica de $i_p = f(v^{1/2})$ presenta el perfil de una línea recta, cuya pendiente permite extraer información analítica importante, como el número de electrones intercambiados o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Cuanto más rápida es la velocidad de barrido, mayor es la intensidad de corriente de pico mientras el sistema continúe siendo reversible; sin embargo, si la especie electroactiva se está adsorbiendo en las inmediaciones del electrodo, la intensidad de corriente de pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de su raíz cuadrada.

Para analizar la reversibilidad de un sistema es posible realizar barridos a distinta velocidad y observar si se obtiene una línea recta cuando se gráfica i_p vs $V^{1/2}$.

REFERENCIAS

- A. J. Bard, L.R. Faulkner. 2001. "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications." In , segunda ed. New York.
- Ageev, Boris, Yurii Ponomarev, and Valeria Sapozhnikova. 2010. "Laser Photoacoustic Detection of CO₂ in Old Disc Tree-Rings." *Sensors (Basel, Switzerland)* 10 (4): 3305–13.
<https://doi.org/10.3390/s100403305>.
- Aguilera, J A, C Aragón, and F Peñalba. 1998. "Plasma Shielding Effect in Laser Ablation of Metallic Samples and Its Influence on LIBS Analysis." *Applied Surface Science* 127–129: 309–14.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00648-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00648-X).
- Bourquard, F., C. Maddi, C. Donnet, A. S. Loir, V. Barnier, K. Wolski, and F. Garrelie. 2016. "Effect of Nitrogen Surrounding Gas and Plasma Assistance on Nitrogen Incorporation in A-C:N Films by Femtosecond Pulsed Laser Deposition." *Applied Surface Science* 374: 104–11.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.039>.
- Cremers, D. A. y Radziemski, L. J. 2013. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Edited by Jhon Wiley. 2nd ed. Chichester, U. K.
- Das, Debajyoti, K H Chen, S Chattopadhyay, and L C Chen. 2002. "Spectroscopic Studies of Nitrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by Ion Beam Sputtering Spectroscopic Studies of Nitrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by Ion Beam Sputtering" 4944. <https://doi.org/10.1063/1.1459610>.
- Ferrari A. C., and Robertson J. 2000. "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon." *Physical Review* 61 (20): 14095–107. <https://doi.org/10.1007/BF02543692>.
- Fogg, Arnold G. y Wang, Joseph. 1999. "Terminology and Convention for Electrochemical Stripping Analysis (Technical Report)." *Pure Applied Chemical* 71: 891–97.
- Giacomo, A De, M Dell'Aglio, R Gaudiuso, S Amoruso, and O De Pascale. 2012. "Effects of the Background Environment on Formation,

- Evolution and Emission Spectra of Laser-Induced Plasmas.”
Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 78: 1–19.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.10.003>.
- Hirsch, Andreas. 2010. “The Era of Carbon Allotropes.” *Nature Materials* 9 (October): 868. <https://doi.org/10.1038/nmat2885>.
- J. M. Shannon, and S. R. P. Silva. Miyajima Y. G. Adamopoulos S. J. Henley V. Stolojan Y. Tison E. Garcia- Caurel B. Drévilion. 2008. “Electronic State Modification in Laser Deposited Amorphous Carbon Films by the Inclusion of Nitrogen.” *Journal of Applied Physics* 104 (063701): 1–9.
- Kabashin, Av, Ph Delaporte, A Pereira, D Grojo, R Torres, Th Sarnet, and M Sentis. 2010. “Nanofabrication with Pulsed Lasers.” *Nanoscale Research Letters* 5 (3): 454–63. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9543-z>.
- Kazemizadeh, Fatemeh, Rasoul Malekfar, and Parviz Parvin. 2017. “Pulsed Laser Ablation Synthesis of Carbon Nanoparticles in Vacuum.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 104: 252–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2017.01.015>.
- Kissinger, Peter T. y Heineman, William R. 1983. “Cyclic Voltammetry.” *Journal of Chemical Education* 60: 702–6.
- Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. and NIST ASD Team (2017). 2017. “NIST ASD Team, Atomic Spectra Data Base Version.” <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4W30F>.
- Kushwaha, Archana, Antaryami Mohanta, and Raj K. Thareja. 2009. “C2 and CN Dynamics and Pulsed Laser Deposition of CN_x Films.” *Journal of Applied Physics* 105 (4). <https://doi.org/10.1063/1.3078078>.
- Laurila, Tomi, Vera Protopopova, Sneha Rhode, Sami Sainio, Tommi Palomäki, Michelle Moram, Juan M. Feliu, and Jari Koskinen. 2014. “New Electrochemically Improved Tetrahedral Amorphous Carbon Films for Biological Applications.” *Diamond and Related Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.08.007>.
- Lifshitz, Y ., S R Kasi, J . W. Rabalais, and W Eckstein. 1990.

- “Subplantation Model for Film Growth from Hyperthermal Species.”
Physical Review B 41 (15): 10468–80.
<https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.41.10468>.
- Love, C A, R B Cook, T J Harvey, P A Dearnley, and R. J.K. Wood. 2013.
“Diamond like Carbon Coatings for Potential Application in Biological
Implants - A Review.” In *Tribology International*, 63:141–50.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.09.006>.
- Maddi, Chiranjeevi, Florent Bourquard, Vincent Barnier, José Avila, Maria
Carmen Asensio, Teddy Tite, Christophe Donnet, and Florence
Garrelie. 2018. “Nano-Architecture of Nitrogen-Doped Graphene
Films Synthesized from a Solid CN Source.” *Scientific Reports* 8 (1):
1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21639-9>.
- McCann, R., S. S. Roy, P. Papakonstantinou, J. A. McLaughlin, and S. C.
Ray. 2005. “Spectroscopic Analysis of a -C and a-CN_x Films
Prepared by Ultrafast High Repetition Rate Pulsed Laser Deposition.”
Journal of Applied Physics 97 (7). <https://doi.org/10.1063/1.1874300>.
- McKenzie, D R, D Muller, and B A Pailthorpe. 1991. “Compressive-Stress-
Induced Formation of Thin-Film Tetrahedral Amorphous Carbon.”
Physical Review Letters 67 (6): 773–76.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.773>.
- Mircescu, Nicoleta E., Mircea Oltean, Vasile Chis, and Nicolae Leopold.
2012. “FTIR, FT-Raman, SERS and DFT Study on Melamine.”
Vibrational Spectroscopy 62: 165–71.
<https://doi.org/10.1109/APUSNCURSINRSM.2017.8073236>.
- Panda, Madhusmita, G. Mangamma, R. Krishnan, Kishore K. Madapu, D.
Nanda Gopala Krishna, S. Dash, and A. K. Tyagi. 2016. “Nano Scale
Investigation of Particulate Contribution to Diamond like Carbon Film
by Pulsed Laser Deposition.” *RSC Advances* 6 (8): 6016–28.
<https://doi.org/10.1039/c5ra21361d>.
- Peeler, D T, and P T Murray. 1994. “Dynamics of Amorphous Carbon Film
Growth by Pulsed Laser Deposition: Kinetic Energy of the Incident
Particles.” *Diamond and Related Materials* 3 (8): 1124–27.

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90105-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90105-8).
- Peng, X L, Z H Barber, and T W Clyne. 2001. "Surface Roughness of Diamond-like Carbon Films Prepared Using Various Techniques." *Surface and Coatings Technology* 138 (1): 23–32.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)01139-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01139-7).
- Pervolaraki, M., Ph Komninou, J. Kioseoglou, A. Othonos, and J. Giapintzakis. 2013. "Ultrafast Pulsed Laser Deposition of Carbon Nanostructures: Structural and Optical Characterization." *Applied Surface Science* 278: 101–5.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.015>.
- Russo, R E, X L Mao, C Liu, and J Gonzalez. 2004. "Laser Assisted Plasma Spectrochemistry: Laser Ablation." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (9): 1084–89.
<https://doi.org/10.1039/B403368J>.
- Sarath Kumar, S. R., Pradipta K. Nayak, M. N. Hedhili, M. A. Khan, and H. N. Alshareef. 2013. "In Situ Growth of p and N-Type Graphene Thin Films and Diodes by Pulsed Laser Deposition." *Applied Physics Letters* 103 (19). <https://doi.org/10.1063/1.4829356>.
- Shahrokhian, Saeed, Masoumeh Ghalkhani, Hamed Balotf, and Razieh Salimian. 2016. "Application of Glassy Carbon Electrode Modified with a Carbon Nanoparticle/Melamine Thin Film for Voltammetric Determination of Raloxifene." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 780: 126–33. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.09.012>.
- Shahrokhian, Saeed, Leila Naderi, and Masoumeh Ghalkhani. 2016. "Modified Glassy Carbon Electrodes Based on Carbon Nanostructures for Ultrasensitive Electrochemical Determination of Furazolidone." *Materials Science & Engineering C* 61: 842–50.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.025>.
- Son, Myoung Jun, Teng Fei Zhang, Yeong Ju Jo, and Kwang Ho Kim. 2017. "Enhanced Electrochemical Properties of the DLC Films with an Arc Interlayer, Nitrogen Doping and Annealing." <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.025>.

- Striganov, A R, and N S Sventitskiĭ. 1968. *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. IFI/Plenum.
<https://books.google.com.mx/books?id=HtJEAAAIAAJ>.
- Tabatabaie, Nushin, and Davoud Dorrnian. 2016. "Effect of Fluence on Carbon Nanostructures Produced by Laser Ablation in Liquid Nitrogen." *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 122 (5): 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0091-y>.
- Tang, Chengchun, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, and Fangfang Xu. 2004. "Structure and Nitrogen Incorporation of Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Pyrolysis of Dimethylformamide." *Carbon* 42 (12–13): 2625–33. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.047>.
- Turner, H. M. Smith y A. F. 1965. "No Title." *Applied Opt.* 4: 147–48.
- Voevodin, A A, J G Jones, J S Zabinski, and L Hultman. 2002. "Plasma Characterization during Laser Ablation of Graphite in Nitrogen for the Growth of Fullerene-like CN_x Films." *Journal of Applied Physics* 92 (2): 724–35. <https://doi.org/10.1063/1.1481972>.
- Vorlicek, V., Siroky, P., Sobota, J. 1996. "No Title." *Diamond & Related Materials* 5: 570.
- Yang, Seung Bo, Byung-Seon Kong, Dae-Hwan Jung, Youn-Kyoung Baek, Chang-Soo Han, Sang-Keun Oh, and Hee-Tae Jung. 2011. "Recent Advances in Hybrids of Carbon Nanotube Network Films and Nanomaterials for Their Potential Applications as Transparent Conducting Films." *Nanoscale* 3 (4): 1361–73.
<https://doi.org/10.1039/C0NR00855A>.
- Yang, Zhi, Huagui Nie, Xi'An Chen, Xiaohua Chen, and Shaoming Huang. 2013. "Recent Progress in Doped Carbon Nanomaterials as Effective Cathode Catalysts for Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction." *Journal of Power Sources* 236: 238–49.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.057>.
- Yoo, Seol, Soo Yeon, Jae-won Lee, Jong Hwan, Doo-won Kim, Hee Jin, Joong Tark, Geon-woong Lee, and Seung Yol. 2019. "Heavily Nitrogen Doped Chemically Exfoliated Graphene by FI Ash Heating."

Carbon 144: 675–83. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.090>.
Zhigilei, Leonid V., Zhibin Lin, and Dmitriy S. Ivanov. 2009. “Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion.” *Journal of Physical Chemistry C* 113 (27): 11892–906.
<https://doi.org/10.1021/jp902294m>.