

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



**PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ**

Estudio de las propiedades optoelectrónicas en multicapas de óxidos de grafeno (MOG) y multicapas óxidos de grafeno reducidos (MOGR)

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE
MAGÍSTER EN FÍSICA**

Adela Aurora Pérez Carreño

Asesor: Dra. María Elena López Herrera

Co-Asesor: María Ana Champi Farfan

Lima, 2019

RESUMEN

En estas hojuelas fue utilizada la técnica química modificada de Hummer- Offmman para la obtención de óxidos de grafito OG. A partir de estas matrices utilizamos la exfoliación micro mecánica para obtener multicapas de óxido de grafeno (MOG) las cuales son depositadas sobre substratos de Si/SiO₂. Posteriormente fue construido un dispositivo para inducir variaciones controladas de la temperatura sobre la muestra para reducir las multicapas de óxidos de grafeno (MGOR) y de esta forma hacer un estudio sistemático de los espectros Raman para cada temperatura estudiada y así, evaluar la influencia de estas temperaturas en el material oxidado y exfoliado.

Usamos la espectroscopia Raman para estudiar las propiedades optoelectrónicas en estos sistemas, como, la distancia entre los defectos y el ancho de banda, permitiendo así evaluar la calidad y propiedades del óxido de grafito. De esta forma, estudiamos la influencia del proceso de oxidación y la reducción térmica sobre estos parámetros en las multicapas de grafenos. Finalmente, estudiaremos la influencia de la potencia del láser del espectrómetro Raman, sobre las propiedades optoelectrónicas de forma sistemática en estos sistemas, utilizando un láser semiconductor bombeado ópticamente (OPSL), de longitud de onda igual a 532nm.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi madre, por formarme con valores y ser la fortaleza de mi vida

A mis hijos por ser el aire que respiro, la motivación para avanzar cada día.

AUTORA



AGRADECIMIENTO

Agradezco a la Dra. María Elena López por su notable asesoría y apoyo constante en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a la Dra. Ana Champi por ser mi guía permanente y por brindarme sus conocimientos, sus recomendaciones los cuales han sido esenciales para culminar este trabajo.

Agradezco a la Sociedad Brasileira de Física, que mediante su programa PLAF, me permitió tener la estancia en Brasil.

Agradezco a la Universidad Federal ABC, Santo André, Brasil, por el apoyo brindado durante mi estadía en dicho país.

Quedo muy agradecida con mis amigos en Brasil: Jose Castañeda, Angela Rojas, Renán Silva, Gabriela Poma, Edcarls Rodrigues, Larisa Akashi y Thais Fernandez, su apoyo fue de mucho valor moral y académico durante mi estadía en Brasil.

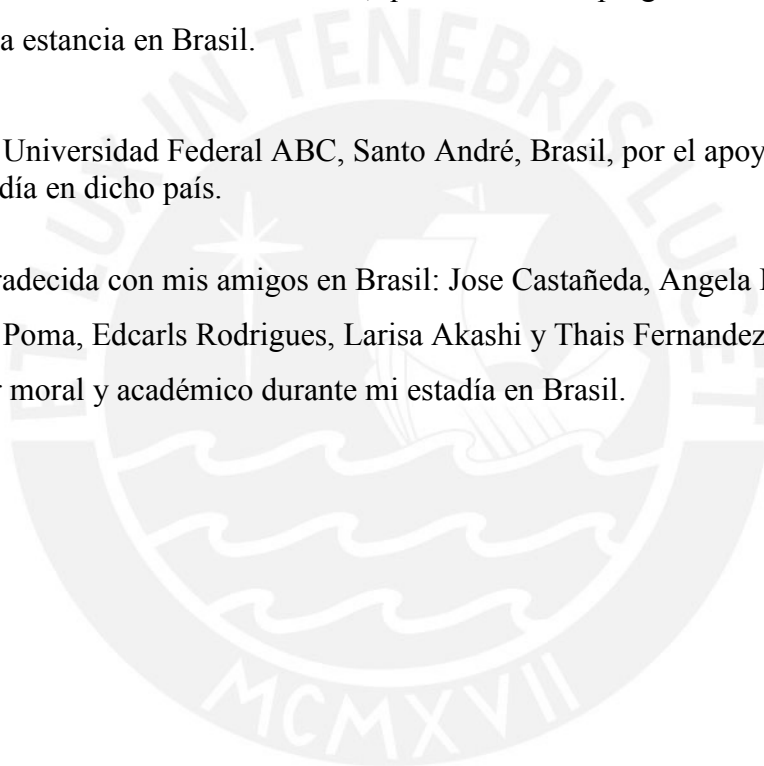


TABLA DE CONTENIDO

PRÓLOGO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El Carbono	1
1.2. El Grafito.....	2
1.2.1. Propiedades electrónicas.....	4
1.2.2. Propiedades mecánicas.....	4
1.3. El Grafeno.	5
1.3.1. Multicapa de Grafeno (MG)	6
1.3.2. Óxidos de Grafeno (MG)	7
1.3.3. Propiedades del óxido de grafeno	7
1.4. Óxidos de Grafeno Reducidos (OGR)	8
1.4.1. Reducción química	8
1.4.2. Reducción térmica	9
2. Espectroscopia Raman	13
2.1. Teoría.....	13
2.2. Descripción clásica teórica de la espectroscopia Raman	14
2.3. Descripción cuántica teórica de la espectroscopia Raman.....	16
2.4. Espectroscopia Raman en estructuras de carbono	18
2.4.1 Origen de la banda D.....	20
2.4.2 Origen de la banda G.....	21
2.4.3 Origen de la banda 2D	22
2.5. Propiedades optoelectrónicas	23
2.5.1. Propiedades optoelectrónicas en las Multicapas de Grafeno.....	23
2.5.2. Propiedades optoelectrónicas en los Grafenos	24
2.6. Importancia de la razón de ID/IG	24
2.7. Ancho de banda	25
2.8. Distancia entre defectos L_D (Tamaño del cristalito L_a)	26

3. Parte experiment	27
3.1. Síntesis de los Óxidos de Grafeno	27
3.2. Método de Hummer modificado	28
3.3. Exfoliación micro-mecánica: Síntesis de las multicapas de grafenos, OG e OGR.	31
3.4. Reducción térmica en multicapas de grafeno (OGR)	32
3.5. Caracterización de las muestras microscopia óptica	33
3.6. Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	34
3.7. Caracterización por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	34
3.8. Caracterización por espectroscopia Raman	35
3.9. Difracción de rayos X	35
4. Resultados y Discusión	38
4.1. Resultados de Microscopia óptica.....	38
4.1.1. Multicapas de grafeno (MG)	38
4.1.2. Multicapas de óxido de Grafeno (MOG)	39
4.1.3. Multicapas de óxido de grafeno reducido (MOGR)	39
4.2. Resultado de Microscopia electrónica de barrido	39
4.2.1. SEM del Grafito	39
4.2.2. SEM Oxido de Grafeno	40
4.3. Resultado de espectroscopia Infraroja (FTIR)	41
4.4. Resultados de espectroscopia Raman	41
4.4.1. Multicapa de Grafeno	42
4.4.2. Multicapas de Oxido de Grafeno (MOG)	47
4.4.3. Multicapas de Oxido de Grafeno Reducido (MOGR)... ..	51
Multicapa de Oxido de Grafeno – Multicapa de Oxido de Grafeno Reducido y Multicapa de Grafeno	53
5. Conclusiones	61
5.1. Conclusiones.	63

6. Bibliografía.....65
7. ANEXOS.....69



PRÓLOGO

Índice de figuras

1	Hibridaciones de carbono	2
2	La estructura cristalina del grafito	4
3	Estructura hexagonal de la red del grafeno	6
4	Los orbitales híbridos.....	7
5	Principales modelos de la estructura del óxido de grafeno	9
6	Grafito , Oxido de grafito y Oxido de grafeno reducido	13
7	La dispersión de Rayleigh y b) dispersión Stokes	13
8	La dispersión de Raman Anti -Stokes	16
9	Bandas G y 2D del Grafito y Grafeno respectivamente.....	19
10	Ejemplo de los picos D y G, en el OG y OG. Grafica extraída de.....	19
11	Estructura de bandas lineal dispersa en el punto de grafito K	20
12	Proceso de activación de la banda D. Doble resonancia Raman. E_L , corresponde a la energía del láser.	21
13	Estructura de bandas linealmente dispersas en un punto K del grafito	21
14	Diferentes estructuras de bandas entre metal, grafeno, semiconductor y aislante	23
15	Espectroscopia Raman de cinco mediciones de SLG	24
3.1	Proceso de Oxidación	27
3.2	Proceso de lavado.	28
3.3	limpieza de los sustratos.	29
3.4	Muestra de óxido de grafito depositado sobre la cinta	30
3.5	Circuito del dispositivo utilizado para la reducción de la MOG.	31
3.6	Microscopio óptico, de la Central Multiusuario de la UFABC	33
3.7	FTIR	33
3.8	Espectrómetro Micro-Raman Triplo, de la Central Multiusuario de la UFABC	34
3.9	Difractograma de rayos X	35
4.1	Imagen de la muestra de multicapa de grafeno sobre un sustrato de Silicio	51

4.2	Imagen de una muestra de la multicapa de óxido de grafeno	51
4.3	Microscopia óptica de la multicapa de óxido de grafeno reducido	52
4.4	SEM del Grafito	37
4.5	SEM del Oxido de Grafeno	38
4.6	Espectro de FTIR, del Óxido de Grafeno y Grafito	39
4.7	Banda 2D del espectro Raman de la MG Ajuste de la Lorentziana)	40
4.8	Posición de la banda G correspondiente a la MG de número de 5.	41
4.9	Espectro del corrimiento Raman para Multicapas de Grafeno	42
4.10	Ancho a media altura de borde de la Banda 2D para las multicapas de grafeno, en función de la potencia.	43
4.11	Variación del ancho a media altura de borde de la Banda G	44
4.12	Grafica de la posición de la Banda G del grafito en función de la potencia	44
4.13	Grafica de los espectros de la MOG	46
4.14	La razón de I_D/I_G en función de las potencias	46
4.15	Ancho a media altura de la banda 2D, de la MGO en función de las potencias	47
4.16	Posición de la banda G en función de las potencias en la muestra MOG	
4.17	Posición de la banda 2D en función de la potencia	49
4.18	Espectro Raman de la banda G del MOGR	49
4.19	Posición del pico de la banda G de la MOGR	50
4.20	Razón de las intensidades de la banda D y G para la MGOR	50
4.21	Grafica de la razón de las intensidades de la banda D y G de la MOG y MOGR	52
4.22	Grafica de la variación de ancho a media altura de la banda G,	53
4.23	Gráfica de la posición de los picos de la banda G, en función de la potencia Gráfica de la posición de los picos de la banda G, en función de la potencia	54
4.24	Espectros Raman de la banda D y G en MG, OG y MOGR	55
4.25	Distancia de defectos L_D o tamaño del cristalito L_a o para la MOG y MO	56
4.26	Ancho de banda óptico (E_g) de la MOG y MOGR	57

1. Capítulo 1: Introducción

1.1 El carbono

El carbono es la base de la química orgánica y de la vida por la extraordinaria capacidad que tiene de combinarse con otro carbono y con otros elementos [1]. El carbono es el elemento de número atómico 6 y peso atómico 12 una [2]. Es un elemento con propiedades físicas y químicas muy interesantes para el desarrollo de tecnologías actualizadas. Este elemento se encuentra en la naturaleza en dos formas alotrópicas principales (aunque se han caracterizado hasta 7 formas cristalográficas distintas), el diamante y el grafito [1] [2]. Las formas cristalinas más comunes de carbono, el diamante cúbico y grafito hexagonal grafito, son ejemplos clásicos de alotropía.

En este capítulo introductorio hablaremos sobre el carbono y una de sus formas alotrópicas: el grafito, que es la matriz del presente trabajo de investigación. Además describiremos las propiedades y características del grafeno, óxido de grafeno y las multicapas respectivas.

El carbono es uno de los elementos más abundantes que existen en la naturaleza, es un material sólido a temperatura ambiente, dependiendo de las condiciones en que se encuentre puede encontrar como amorfo o cristal, existiendo en distintas formas alotrópicas caracterizadas por sus 3 tipos de hibridaciones, como el grafito el diamante y los polímeros de carbono [3].

Es una de las formas alotrópicas del carbono, también abundante en la naturaleza, con estructura en capas plana [75]

“En el grafito, cada átomo de carbono está vinculado a tres átomos de carbono y en el diamante cada átomo de carbono está vinculado a otros cuatro átomos de carbono” [3].

Su configuración electrónica es $1s^1, 2s^2, 2p^2$, esta configuración electrónica le permite poder enlazarse de muchas maneras, formando así múltiples materiales sólidos, por medio de estos enlaces, estos pueden ser tanto moleculares como cristalinos. Estos enlaces, se dan por medio de hibridaciones. Las principales hibridaciones son: sp^1, sp^2, sp^3 como se muestra en la figura [3].

La hibridación sp^1 , resulta de combinar un orbital s con un orbital p , resultando una cadena de átomos de carbono, unidos por un enlace triple además de un enlace simple. Un ejemplo de este tipo de enlace son los que presentan los carbinos, que pueden tener una estructura lineal o polimérica [3].

“La hibridación sp^2 , donde se combina orbital s con dos orbitales p , para formar tres orbitales moleculares. En este caso cuando cada átomo de carbono se une covalentemente a otros tres átomos de carbono mediante orbitales híbridos sp^2 se forma una red plana hexagonal” [4]. Las estructuras gráficas, se caracteriza por su estabilidad, esto debido a que presentan este tipo de enlaces. La hibridación sp^3 , combina un orbital s con tres orbitales p , resultando cuatro orbitales conformando una estructura tetraédrica, como resultado se tiene a sólidos con estructuras tridimensionales rígidas e isotópicas, un ejemplo muy conocido, es el diamante [4].

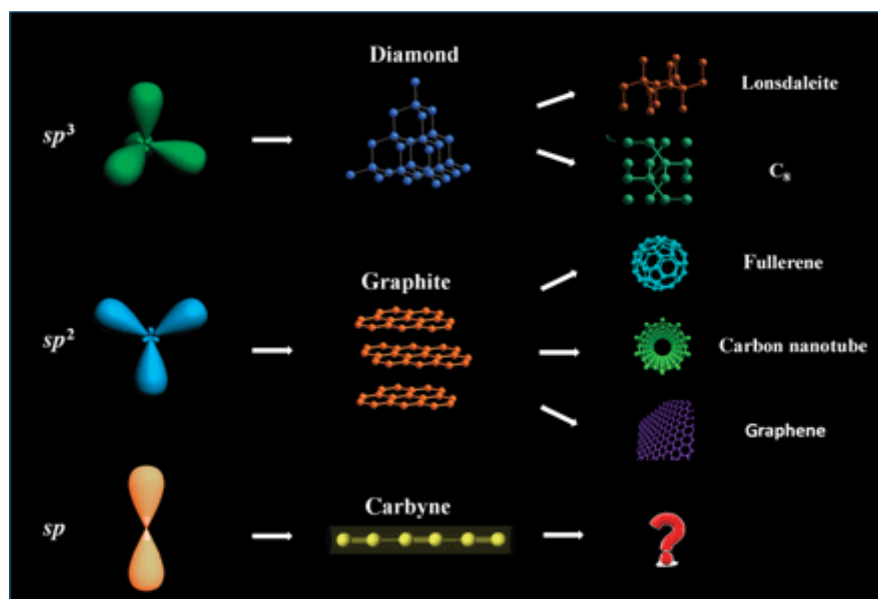


Figura 1. Ilustración esquemática de las hibridaciones de carbono, mostrando los respectivos enlaces electrónicos, estructurales (en sus formas cristalinas), estos son sus correspondientes sub-productos [3].

1.2 El Grafito:

El grafito tiene una estructura que consiste en capas apiladas paralelas, con átomos de carbono distribuidos hexagonalmente, cuya celda unitaria tiene dimensiones de 6.70 Å. Cada lámina de grafeno se encuentra arreglada en el grafito en la secuencia ABAB, esto se muestra en la Fig. 1, donde la lámina A es colineal con otra lámina A, y la lámina B es colineal con otra lamina B. La distancia entre átomos (a) es 1.42 Å y las distancias entre las capas (d) es de 3.35 Å y la magnitud de la diagonal entre dos átomos en el plano hexagonal es 2.46 Å. [4] [5] [6].

La configuración electrónica del grafito es sp^2 , por lo que forma tres enlaces covalentes C-C de tipo sigma (σ) y un enlace deslocalizado, por encima π y por debajo del plano de hexágonos.

Cada lamina de grafito es eléctricamente neutra y está unida a dos laminas inmediatas, unidas por la fuerza de Van der Waals, debido a esto es que la exfoliación es fácil (según los planos paralelos a las láminas). Como el enlace de Van der Waals, no es dirigido, “las láminas de grafito pueden desplazarse entre sí, por lo que es untuoso al tacto y deja marca en el papel, dando lugar a pequeñas partículas (formadas por paquetes de láminas)”. La existencia en las láminas de grafito, de una banda de energía parcialmente ocupada, le confiere movilidad de portadores de carga de un sólido bidimensional, por lo que los electrones, pueden moverse dentro de cada lámina, pero no de una lámina a otra, por ello es un muy buen conductor, en la dirección de las láminas y aislante en la dirección perpendicular a ellas [6].

Las capas que constituyen el grafito, son eléctricamente neutra, estas están unidas a capas inmediatas, por la fuerza de Van der Waals, esta fuerza es débil, motivo por el cual, la exfoliación no es complicada. Como el enlace de Van der Waals, no es dirigido, “las láminas de grafito pueden desplazarse entre sí, por lo que es untuoso al tacto y deja marca en el papel, dando lugar a pequeñas partículas (formadas por paquetes de láminas)” [6]. Las capas de grafito contienen una banda de energía, la cual está parcialmente ocupada, es por esto, los portadores de cargas pueden moverse libremente en la red bidimensional. Por otro lado los electrones pueden moverse dentro de cada capa, mas no de una capa a otra [5] [6].

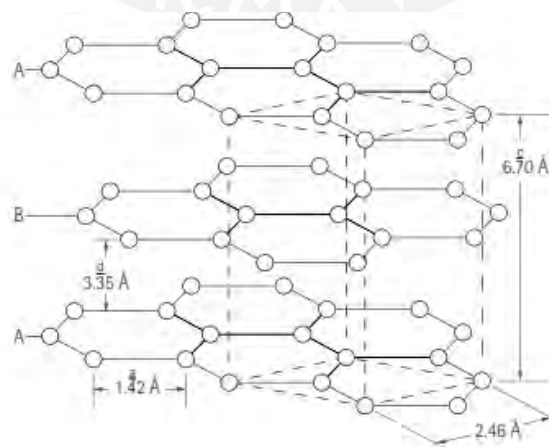


Figura 2. La estructura cristalina del grafito [5].

El grafito es uno de los materiales químicamente más inertes, es resistente a la mayoría de los ácidos, medios alcalinos y gases corrosivos. “Por transferencia parcial de los electrones de la banda de conducción, puede formar enlaces con orbitales sp^3 , mediante la correspondiente modificación de las láminas” [6] [7].

1.2.1 Propiedades electrónicas

Las propiedades del grafito dependen de las imperfecciones que presenten en su estructura, los cuales son relativamente frecuentes en el grafito natural. Eléctricamente el grafito puede considerarse como un semi-metal, por su distribución electrónica, es un buen conductor en el plano basal e aislante en el plano normal. La resistividad eléctrica tiene un valor de 30000×10^{-6} ohm.m en la dirección basal y $2.5 - 5.0 \times 10^{-6}$ en el plano normal [7].

1.2.2 Propiedades físicas

La densidad aproximada del grafito es de 2.26 g/cm^3 , es menor en comparación con la densidad del diamante (3.52 g/cm^3), esto justifica la formación del diamante a altas presiones.

El resumen de las propiedades físicas del grafito se muestra en la tabla N°1.

Crystalline form: hexagonal
Lattice parameters: $a_0 = 0.246 \text{ nm}$ $c_0 = 0.671 \text{ nm}$
Color: Black
Density at 300 K, 1 atm: 2.26 g/cm^3 (see below)
Atomic volume: $5.315 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Sublimation point at 1 atm (estimated): 4000 K (see below)
Triple point (estimated): 4200 K (see below)
Boiling point (estimated): 4560 K
Heat of fusion: 46.84 kJ/mol
Heat of vaporization to monoatomic gas (estimated): 716.9 kJ/mol (see below)
Pauling electronegativity: 2.5

Tabla N° 1: Propiedades físicas del grafito: a_0 (distancia entre átomos) y c_0 (tamaño de la celda) [7].

1.3 Grafeno

Se llama grafeno a una monocapa de átomos de carbono enlazado con simetría hexagonal. El grafeno es una estructura bidimensional (2D) de espesor aproximado $\sim 4 \text{ \AA}$, de apariencia similar al de un panal de abejas debido a que los átomos de carbono están distribuidos de forma hexagonal, estos átomos están unidos por enlaces covalentes con hibridación sp^2 , donde los orbitales híbridos $2s$ se conjugan con los orbitales $p(2p_x \text{ y } 2p_y)$, estos son los enlaces σ , los electrones del orbital $2p_z$, los cuales se encuentran distribuidos por encima y por debajo del plano del grafeno, que quedan sin hibridar, forman los enlaces π con los otros átomos, dichas bandas, debido a la ausencia de más capas atómicas sobre y por debajo de la red de átomos de carbono, generan una nube electrónica (bandas π) a lo largo del plano del grafeno, estos enlaces son débiles comparados con los enlaces σ (dureza de 1TPa) [76]. Las bandas de energía alrededor del nivel de Fermi, se describe mediante una relación de dispersión, donde se considera la masa efectiva es cero (esto los convierte en cuasipartículas). La ecuación de Dirac correspondiente, utilizando el modelo Tight-binding [75].

Debido a la configuración atómica hexagonal que tienen, se puede caracterizar como una red de Bravais. La estructura de la red hexagonal del grafeno puede verse como una red triangular con una base de dos átomos por celda unitaria. Figura 3 [8].

La red del grafeno puede escribirse como:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{y} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$$

Donde $a = \sqrt{3}a_{c-c}$; $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$

Los vectores de la red recíproca están dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$$

Los tres vectores del átomo con los átomos vecinos vienen dados por:

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \boldsymbol{\delta}_3 = -a(1, 0)$$

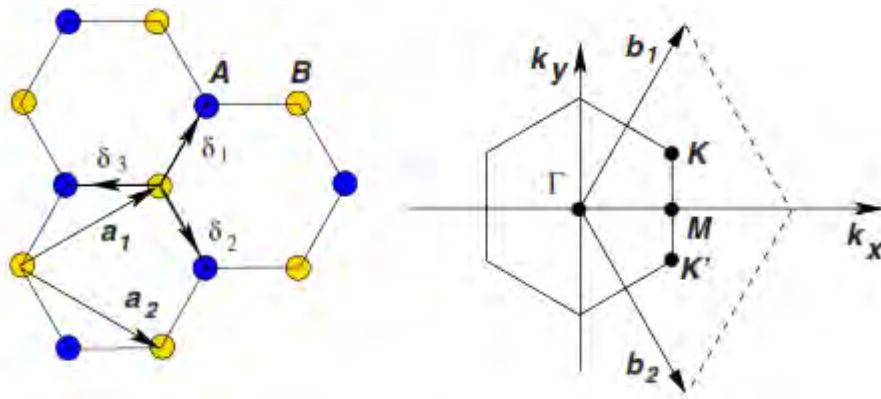


Figura 3. Izquierda: Estructura hexagonal de la red del grafeno, fuera de la interpretación triangular (a_1 y a_2 son vectores unitarios de la red y δ_i , $i = 1, 2, 3$ son vectores vecinos cercanos) [8].

1.3.1 Propiedades electrónicas

Debido a la estructura electrónica del grafeno, este es considerado como un semimetal, posee un gap cero, con la particularidad, de que, la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula. Figura 4, esto los convierte en cuasi partículas, que se describen mediante la ecuación de Dirac, en lugar de la ecuación de Schrödinger [9]. Esta peculiaridad llevo a estudiar casos como, el fenómeno como el efecto Hall cuántico anómalo [10], la demostración práctica de la paradoja de Klein [11].

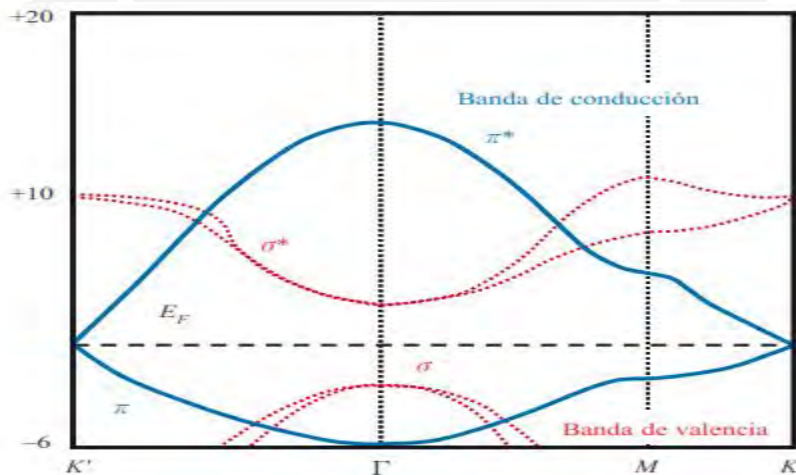


Figura 4. Los orbitales híbridos, dan lugar a las bandas σ (en rojo) se encuentra lejos del nivel de Fermi, solo la banda π (en azul) lo cruza y en sus alrededores presenta una dispersión lineal. Imagen extraída de [12] [12].

En los primeros estudios realizados, utilizando el sustrato de silicio, crearon un transistor, demostrando que es posible controlar, el número y el tipo de portadores de carga

(electrones o huecos). Fue la primera vez que el efecto campo había sido medido, en un conductor de una sola capa atómica de espesor. También descubrieron que los electrones poseían una movilidad alta ($104\text{cm}^2/\text{Vs}$), comparada con movilidad en el silicio. La cifra más alta de la movilidad alcanzada hasta ahora es de $250000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [13].

1.3.2 Propiedades Mecánicas

Una de las propiedades más destacadas del grafeno es su elevado Modulo de Young ($Y_{\text{grafeno}} = 1.0 \pm 0.1\text{TPa} = 1 \times 10^{12}\text{ Pa}$). [15] Recientemente se ha comprobado que su módulo de Young es mayor que el diamante. La fractura frágil de grafeno se produce a una tensión crítica igual a su fuerza intrínseca $\sigma_{\text{int}} = 130\text{ GPa}$, este es un valor alto, jamás medido en materiales reales [14].

1.3.3 Aplicaciones

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, electrónicas, ópticas y térmicas, el grafeno es un material de vanguardia, abriendo campo en diferentes áreas de la ciencia.

Una de las investigaciones en el área de la electrónica es, en desarrollo de dispositivos electrónicos, como es el caso de los dispositivos de radiofrecuencia, que se construyen con semiconductores, son costosos de producir. Los grafenos por ser un material puramente bidimensional, es un material prometedor para su aplicación en este tipo de dispositivos. Actualmente se considera al grafeno como uno de los materiales candidato a sustituir la tecnología del silicio. Otra de las aplicaciones interesantes que se da al grafeno es en la producción de tintas conductoras utilizando grafenos, estas tintas, se usan para construir pantallas planas ultrafinas, flexibles y transparentes, lo cual contribuye como desarrollo tecnológico de última generación en fabricación la teléfonos móvil y pantallas táctiles [15]. En la informática se está creando prototipos de grafeno para transistores de microprocesadores. En el área de la telecomunicaciones, se están desarrollando foto-detectores y antenas que sean ultrarrápidos, comparando con las actuales y así mejorar las conexiones de internet, esto porque en los grafenos los electrones se movilizan a gran velocidad. En todos estos casos se utiliza grafeno de alta calidad. Sin vacantes ni grupos funcionales [15].

El grafeno se aplica en la fabricación de baterías y supercondensadores (almacenamiento de energía) y sensores [15].

1.4 Multicapas de Grafeno

Los grafenos de una sola capa tienen alta movilidad y transparencia óptica, así como flexibilidad, resistencia, estabilidad ambiental. La multicapa de grafeno (constituida por varias capas de grafeno), mantiene las propiedades que tienen los grafenos, lo cual sugiere a la multicapa de grafeno como un material muy interesante, sin embargo el hecho de estar unidas por varias capas, hace que presente ciertos defectos en la alineación, debido a que la interacción entre capas es débil, disminuye la rigidez de alineación entre ellas, esto pueda dar como resultado la presencia de defectos (defectos de apilamiento), llamados solitones, los cuales interfieren en las propiedades elásticas y electrónicas del material [16]. Una de las grandes ventajas de utilizar las multicapas de grafeno además de poseer similares propiedades físicas que la monocapa de grafeno, es que posee ancho de banda, lo cual permite tener un control sobre un dispositivo, además de ser más fácil la obtención de multicapas en grande escala, a diferencia del grafeno que, no puede ser manipulado directamente para la fabricación de un dispositivo electrónico.

Las capas se pueden apilar como en el grafito, y tener cualquier orientación. Esto da lugar a una gran cantidad de propiedades electrónicas, tales como la aparición del espectro de Dirac, incluso también en grafenos de pocas capas (few layer grafeno, FLG). Los FLG, con menos de diez capas muestran una estructura de banda distinta, por lo tanto, se ha aumentado el interés en la física, su aplicación en los dispositivos es de gran utilidad, por ejemplo, el grafeno de una sola capa, absorbe el 2,3% de la luz incidente, el FLG se puede utilizar para superar esa trasmittancia en el óxido de indio y estaño [17].

1.5 Oxido de Grafeno

El óxido de grafeno (OG) es una de las formas de obtener grafenos en mayor escala, este consiste de una capa de grafeno que contiene diferentes grupos oxigenados, el óxido de grafeno se puede utilizar como precursor del grafeno o como también lo llaman, material grafénico. Una de las propiedades interesantes de este material es por ser un aislante higroscópico, además es hidrofílico, esto es por su alto contenido de oxígeno. Usualmente se prepara por la oxidación de “flakes” naturales o en polvo. Los grupos funcionales de oxígeno en el GO, mejoran notablemente la resistencia mecánica. La presencia de grupos funcionales, en el material, también implica la modificación de la estructura electrónica del grafeno, por lo tanto dicha composición química permite mejorar la capacidad de las propiedades optoelectrónicas [18].

Algunos de los principales modelos propuestos de la estructura del OG, se muestran en la figura 5, el modelo de Hofmann, Ruess, Scholz- Boehm y Lerf- Klinowski.

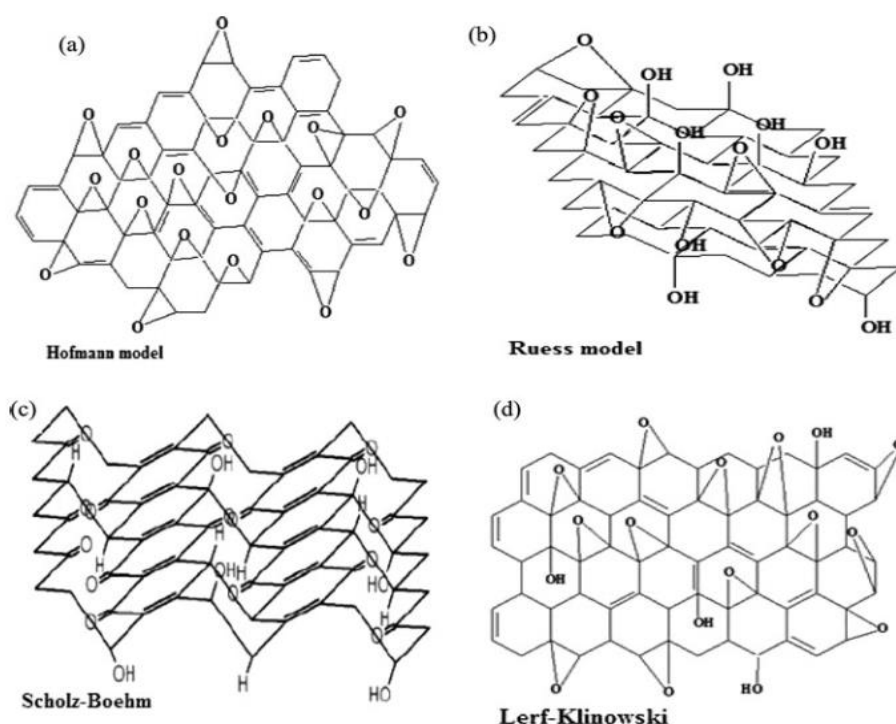


Figura 5. Principales modelos de la estructura del óxido de grafeno [19].

1.5.1 Propiedades del óxido de grafeno

Las terminaciones de las láminas de óxido de grafeno tienen influencia en las densidades de estado de energía [20].

Una de las propiedades interesantes en el en el óxido de grafeno y en el óxido de grafeno reducido, es la conductividad eléctrica, sus valores corresponden a 0,5 s/m y 2.02×10^{-4} m/s respectivamente [21].

En que en el caso de grafeno con grupos epóxidos (C-O-C), la presencia de estos átomos distorsiona la red, rompiendo la simetría del sistema, e induciendo un band gap [22]

El módulo de Young en el OG, toma un valor de 5.9 a 32 GPa, dependiendo de las condiciones de la prueba [23].

Las posibles aplicaciones con los OG, son diversas. Últimamente se obtuvo papel basado en grafeno, inspirado en origami. Utilizando capas de óxido de grafeno-polydopamine

(GO-PDA) se espera usar esto a gran escala, dando una serie de aplicaciones tales como como detección, músculos artificiales, y robots [24].

Los óxidos de grafeno se puede emplear para eliminar residuos radiactivos de aguas [25] [30], “en la construcción de sensores moleculares” [26], sensores de gas [27], y en bio sensores [28], en la síntesis de membranas para la desalinización [29], la selectividad gaseosa [30] [31], o bien se pueden aplicar en transistores de película delgada [32], películas transparentes conductoras [33] [34], en diferentes materiales compuestos y en resonadores [34]. Los óxidos de grafito, más allá de la obtención de óxidos de grafeno, se pueden aplicar en compuestos polimérico para aumentar la resistencia mecánica [35], en super condensadores [36] y en sensores moleculares que son más fáciles de fabricar que los que utilizan óxidos de grafeno [37].

1.6 Oxido de Grafeno Reducido :

La reducción térmica de OG, se obtiene a partir del grafito por dos rutas: oxidación química (Brodie, 1859; Hummers y Offerman, 1958; Hirata et al. 2004). El OG a traído considerable atención como una potencial material para su uso en diversas aplicaciones industriales, tales como células fotovoltaicas, condensadores, sensores y electrodos transparentes [38]. Sin embargo, la reducción térmica de GO es un fenómeno muy complejo de energía térmica inducida debido a los procesos de eliminación de moléculas de H₂O y grupos oxígenos de –COOH (grupo carboxilo), –OH (grupo hidroxilo) y –O (grupo epoxilo).

El GO al ser reducido para obtener OGr (u multicapas de OGr), pasa de ser un aislante a semiconductor, mediante la restauración de los enlaces sp², llegando a ser incluso un semimetal, como el grafeno. La reducción térmica ha probado una mayor eficiencia en cuanto a la desoxigenación del OG, existen dos tipos de reducción más frecuentes en el OG, que son la reducción química [39] y la reducción térmica [40].

1.6.1. Reducción Química

La reducción química utiliza agentes químicos, como por ejemplo la hidracina, que a su vez por ser toxico, no es apropiado usarlo en la reducción. Existen otros agentes reductores como el borohidruro de sodio (NaBH₄), ácido yodhídrico (HI), la hidroquinona, la hidroxilamina, y otros más [39].

1.6.2 Reducción Térmica

La reducción térmica del óxido de grafeno (OG) es un proceso que se realiza a distintas temperaturas, siendo las más comunes las temperaturas de 1000 °C y 1200 °C, a estas temperaturas se puede restaurar los enlaces sp² (figura 6), obteniendo así un óxido de grafeno reducido con una conductividad del orden de 2300 Sm⁻¹ [41].

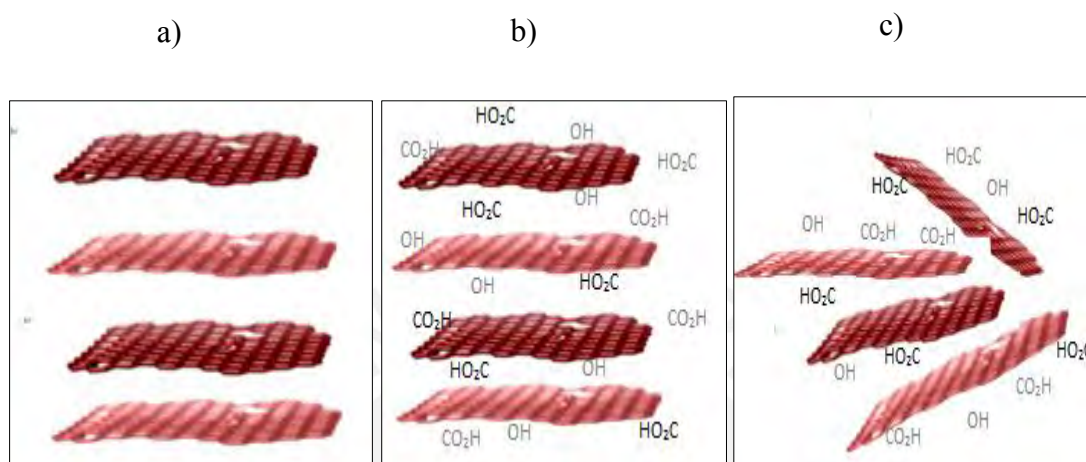


Figura 6. a) Grafito b) Óxido de grafito c) Óxido de grafeno reducido

1.6.3 Aplicaciones y la importancia de la Reducción

Los defectos y funcionalidades oxigenadas presentadas sobre la red del grafeno, generalmente se han considerado perjudicial para la mayoría de aplicaciones tecnológicas sin embargo, estas imperfecciones puede ser altamente beneficiosas en la tecnología de adsorción de gases. Si tales imperfecciones son de un tipo y tamaño adecuados, pueden actuar en sitios específicos en los sistemas de almacenamiento de gas, en separación o limpieza [42].

Las capas de OG, una vez reducidos se depositan sobre algún sustrato, así serviría para fabricar dispositivos electrónicos flexibles, tales como electrónicos flexibles, tales como celdas solares, sensores químicos [39].

Las bicapa y multicapas de OG reducidos electroquímicamente se utilizó también en la fabricación de contra-electrodos para celdas solares [42].

Una de las aplicaciones importantes de los OGR es que se usa para la construcción de películas ultra-delgadas de gran superficie. El nivel de reducción el óxido de grafeno, expuesto a un vapor de hidracina, genera cambio de la conductancia en las redes del

material, afecta la sensibilidad y el nivel de ruido $1/f$, esto sería útil para la construcción de sensores moleculares [43].



2. Capítulo 2: Espectroscopia Raman

2.1 Teoría

El fenómeno Raman se detectó en 1928 por el físico indio Sir Chandrasekhara Venkata Raman y Kariamanickam Srinivasa Krishnan [12] Independientemente de este trabajo, el fenómeno también fue reportado por Grigory Landsberg y Leonid Mandelstam. Sin embargo, anteriormente el fenómeno fue predicho teóricamente utilizando el modelo clásico. Tras el a fines del año 1920, el método fue olvidado durante varias décadas, por la baja intensidad de la señal. La espectrofotometría Raman experimentó un renacimiento en la década de 1960, cuando se inventó el láser y comenzaron a ser utilizados como fuentes de luz en la espectroscopia. “La espectroscopia Raman se viene utilizando desde hace mucho tiempo en la identificación de minerales” [44].

“Los espectros Raman son el resultado de la dispersión inelástica de la luz, la cual gana o pierde una pequeña cantidad de energía correspondiente a la del modo vibracional, esto debido a que la radiación laser incidente actúa recíprocamente con los modos de vibración del cristal” [45].

La espectroscopia Raman es una técnica poderosa y no destructiva para identificar y caracterizar cristales, nano cristales y carbonos amorfos. Esta técnica tiene alta resolución, suministra información estructural y electrónica [46]. Los espectros Raman presentan comportamiento característicos de diferentes estructuras como el grafito, grafeno, bicapa de grafeno, grafeno con pocas capas y otros más [46]. Esta técnica es útil y práctica, ya que no necesita de grandes cantidades como muestras, las muestras pueden ser, polvos finos y líquidos. Los materiales derivados del carbón presentan diferentes grados de cristalinidad [47]. Como consecuencia los espectros Raman son diversos, como es el caso de minerales como, la galena, pirita, calcita, andalucita, etc. A lo largo de los años han venido investigando sobre la cristalinidad del material carbonoso, para poder cuantificar tanto la cristalinidad como el ordenamiento en la red [19].

La dispersión Raman es un proceso de primer orden, donde ocurre la interacción los fotones de la luz incidente, con los electrones de la red del material [19]. La energía de la luz dispersada puede ser mayor o menor que la luz incidente, en el caso donde la energía es menor, se llama “dispersión Raman Stokes” [47] y cuando la luz dispersada tiene mayor energía que la incidente se llama “ dispersión Raman anti-Stokes”[49], cuando no hay cambio de energía(las frecuencias son las mismas) se llama dispersión Rayleigh, este

hecho se observa en la figura 7 , donde también se puede apreciar que, en la dispersión, la luz incidente excita a la molécula hacia un estado virtual (no excita hacia un estado electrónico de ,mayor energía), luego decae hacia estados menores [48].

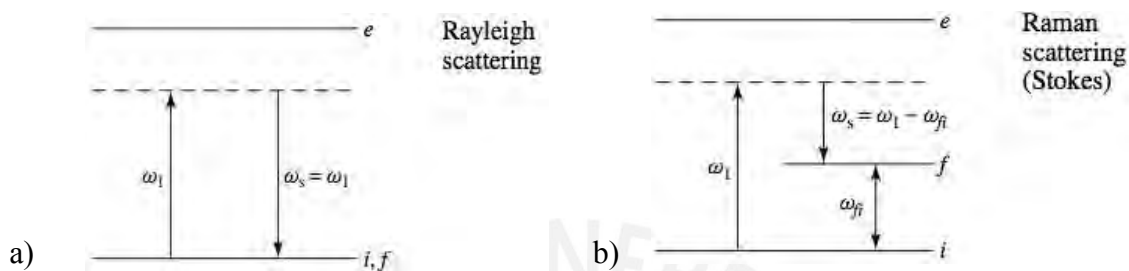


Figura 7. a) La dispersión de Rayleigh y b) dispersión Stokes [48].

Los fundamentos de la dispersión Raman se pueden explicar usando la física clásica, también una requiere el estudio de la mecánica cuántica.

2.2 Descripción clásica teórica de la Espectroscopia Raman

Considerando el campo eléctrico para una onda electromagnética (láser), se tiene:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (2.1)$$

Donde E_0 , es la amplitud de la onda vibracional y ν_0 es la frecuencia de la onda electromagnética.

Se considera el momento el momento dipolar eléctrico \mathbf{P} inducido en el material por el campo eléctrico La radiación E incidente debido a un modo de vibración Q [48].

$$P = \alpha E \quad (2.2)$$

Donde α es la polarizabilidad de la molécula. La polarizabilidad, términos de separación inter nuclear Q (para amplitudes pequeñas de vibración) es:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \dots \quad (2.3)$$

En donde α_0 es la polarizabilidad para la posición de equilibrio Q_0 y $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0$ es la variación de α respecto a la variación de Q .

Siendo ω la frecuencia del modo de vibración y ω_0 frecuencia de la luz incidente, se puede escribir E y Q como:

$$Q = Q_0 \cos \omega t \quad (2.4a)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (2.4b)$$

Como las oscilaciones causadas por el campo electromagnético los átomos son pequeñas, la podemos despreciar los términos de orden superior en ecuación 2.3 luego sustituir 2.3 en 2.2, y 2.4a, 2.4b en 2.2, obtenemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t \quad (2.5)$$

Utilizando la propiedad: $2 \cos a \cos b = (a + b) + (a - b)$ en 2.5

$$P = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega) t + \cos(\omega_0 + \omega) t] \quad (2.6)$$

Se puede ver en la ecuación 2.6, que el dipolo contiene 3 frecuencias, donde primer término de dicha ecuación incluye sólo la frecuencia de la radiación de la onda incidente la cual está relacionada con la dispersión elástica. Los componentes con frecuencias $(\omega_0 - \omega)$ y $(\omega_0 + \omega)$ corresponden a a la dispersión Raman, y $(\omega_0 - \omega)$ corresponde a la dispersión Stokes y $(\omega_0 + \omega)$ corresponde a la dispersión anti-Stokes. A través de ecuación 2.6 se deduce que para que se produce la dispersión Raman, tiene que haber un cambio en la polarizabilidad con un pequeño desplazamiento de la Q de coordenadas de la posición de equilibrio. El espectro Raman consta de picos cuyas distancias al pico de dispersión elástica (energía de excitación) corresponden a las frecuencias de los modos normales de vibración del material.

Para que ocurra el proceso Raman, debe cumplirse la conservación de energía del sistema, es decir:

$$\hbar \omega_e = \hbar \omega_0 - \hbar \omega \quad (2.7 a)$$

$$\hbar \omega_e = \hbar \omega_0 + \hbar \omega \quad (2.7 b)$$

Donde ω_e es la frecuencia de dispersión de la luz. Los vectores de onda involucrados en el proceso Raman también tienen que seguir la regla de conservación del momento. De esa forma:

$$\vec{k}_e = \vec{k}_i - q \text{ (Stokes)} \quad (2.8 a)$$

$$\vec{k}_e = \vec{k}_i + q \text{ (Anti - Stokes)} \quad (2.8b)$$

Donde \vec{k}_i y \vec{k}_e son los vectores de onda incidente y dispersado, de la luz, respectivamente,

La zona de Brillouin tiene tamaño típico de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ cm}$, solo se observan los fonones de orden 10^5 cm^{-1} , dada la energía de la luz incidente y dispersas bandas obtenidas en los experimentos habituales de espectroscopia Raman [48]. Para que se observen los fonones distantes del centro de la zona de Brillouin, es necesario que ocurran procesos de segundo orden, más de un fonón está involucrado. Las ecuaciones 2.8a y 2.8b, no cumplen para dicho caso.

Para casos donde se usa probabilidades de dispersión, es necesario analizar con un modelo cuántico.

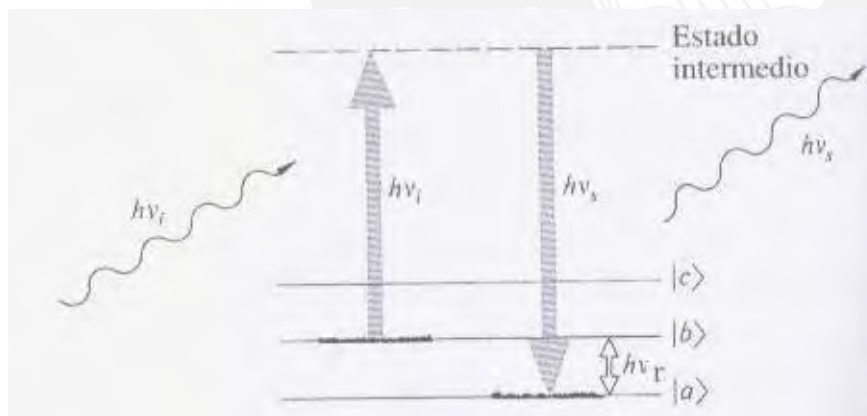


Figura 8. La dispersión de Raman Anti -Stokes [49].

2.3 Descripción cuántica teórica de la Espectroscopia Raman

A diferencia de la sección anterior, aquí se considera al fotón incidente, dependiente del tiempo. El fotón se considera como un elemento perturbador.

Inicialmente se considera la función de onda una molécula sin perturbar:

$$\Psi_r^{(0)} = \Psi_r \exp -it(\omega_j - i\Gamma_r) \quad (2.9)$$

Donde Γ_r es la relación, con la mitad de la anchura de altura media o la línea de transición y el tiempo de vida de los estados $\tau \propto \frac{1}{2\Gamma}$.

La función de onda perturbada se puede expresar como:

$$\Psi_r' = \Psi_r^{(0)} + \Psi_r^{(1)} + \dots \quad (2.10)$$

De esto se puede de finir el momento dipolar eléctrico de transición para la transición $f \leftarrow i$ cuando el sistema es perturbado:

$$(P)_{fi} = \langle \Psi_r' | \hat{P} | \Psi_i' \rangle \quad (2.11)$$

Reemplazando 2.10 en 2.11 y agrupando términos del mismo orden:

$$(P)_{fi} = (P^{(0)})_{fi} + (P^{(1)})_{fi} + \dots \quad (2.12)$$

Donde

$$(P^{(0)})_{fi} = \langle \Psi_f^0 | \hat{P} | \Psi_i^0 \rangle \quad (2.13)$$

$$(P^{(1)})_{fi} = \langle \Psi_f^1 | \hat{P} | \Psi_i^0 \rangle + \langle \Psi_f^0 | \hat{P} | \Psi_i^1 \rangle \quad (2.14)$$

Usando la teoría de perturbaciones de primer orden en dependiente del tiempo

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_r a_{ir} \Psi_r^{(0)} \quad y \quad \Psi_r^{(1)} = \sum_r a_{fr} \Psi_r^{(0)} \quad (2.14)$$

Reemplazando esto en la ecuación (2.14):

$$(\tilde{P}^{(1)})_{fi} = \sum_r a_{fr}^* \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \sum_r a_{ir} \langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P} | \Psi_r^{(0)} \rangle \quad (2.15)$$

Los coeficientes se dan por la perturbación del Hamiltoniano generado por el fotón incidente:

$$a_{ir} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \Psi_r^{(0)} | H_P | \Psi_i^{(0)} \rangle dt' \quad (2.16)$$

$$a_{fr}^* = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \Psi_f^{(0)} | H_P | \Psi_r^{(0)} \rangle dt' \quad (2.17)$$

$$H_P = -\hat{P}_\sigma E_\sigma \quad (2.18)$$

$$E_\sigma = \tilde{E}_{\sigma 0} \exp(-itw_0) + \tilde{E}_{\sigma 0}^* \exp(itw_0) \quad (2.19)$$

Remplazando la ecuación (2.10) En estas ecuaciones. Dado que el tiempo de vida de los estados inicial y final que se tomaran se llevaran a ser infinito $\Gamma_i = \Gamma_f = 0$.

$$(\tilde{P}^{(1)})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq f, i} \left[\frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P}_\rho | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(\omega_{rf} - \omega_0 - i\Gamma_r)} + \frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P}_\rho | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(\omega_{ri} - \omega_0 - i\Gamma_r)} \right] \tilde{E}_{\sigma 0} \exp[it(\omega_0 - \omega_{fi})] + \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq f, i} \left[\frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P}_\rho | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(\omega_{rf} - \omega_0 - i\Gamma_r)} + \frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P}_\rho | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(\omega_{ri} - \omega_0 - i\Gamma_r)} \right] \tilde{E}_{\sigma 0} \exp[-it(\omega_0 - \omega_{fi})] \quad (2.20)$$

Donde:

$$\omega_{rf} = \omega_r - \omega_f \quad (2.21)$$

El dipolo de radiación que se asocia con este momento de transición complejo es:

$$(P^{(1)})_{fi} = (\tilde{P}^{(1)})_{fi} + (\tilde{P}^{(1)})_{fi}^* \quad (2.22)$$

Estas son dos frecuencias dependientes en el momento de transición, $(\omega_0 - \omega_{fi})$ y $(\omega_0 + \omega_{fi})$. El término $(\omega_0 - \omega_{fi})$ sólo se asociará con la radiación real si $(\omega_0 - \omega_{fi}) > 0$. Esto siempre es cierto si el estado inicial es inferior o igual al estado final.

El término $(\omega_0 + \omega_{fi})$ sólo se asociará a la radiación real si $(\omega_0 + \omega_{fi}) > 0$.

2.4 Espectroscopia Raman en estructuras de carbono

La espectroscopia de Raman se ha utilizado para caracterizar grafeno, los espectros Raman de grafeno incluyen el pico G localizado a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (banda G), el pico 2D (banda 2D) y el pico D, localizado a 1350 cm^{-1} . La banda G se debe a un fonón de centro de zona doblemente degenerado con simetría E_{2g} [51]; es un modo alrededor de 1583 cm^{-1} , este valor cumple también para el grafito. El comportamiento de esta banda (desde cuando se

origina), se puede explicar mediante un proceso de dispersión de primer orden. En diferentes trabajos se investiga, el desplazamiento de la banda G hacia valores mayores o menores frecuencias, para verificar si la muestra presenta o no de impurezas. La banda D indica la presencia de defectos y vacantes, tamaño finito de la red, etc., se puede decir que se debe a la estructura desordenada en la red, el modo D está relacionada con el tamaño finito de los cristalitas y desaparece para los cristales perfectos. En este modo se verifico que, la dispersión electrónica del grafito da lugar a una doble resonancia para energías excitadas hasta de 5eV, en la dispersión Raman [50].

Los materiales de carbono exhiben un pico pronunciado en el rango de 2500 a 2800 cm^{-1} aproximadamente, normalmente, ese es el rango de interés para el análisis respectivo del grafeno aproximadamente, es un proceso de segundo orden y presenta una alta dependencia de la energía de excitación laser.

La banda 2D, se puede utilizar para la determinación de la cantidad de las capas atómicas (capa de grafeno) que tiene una muestra. [50].

En la figura10 a, se observa, que en la banda 2D hay un cambio significativo en la intensidad, entre el grafeno y el grafito [51].

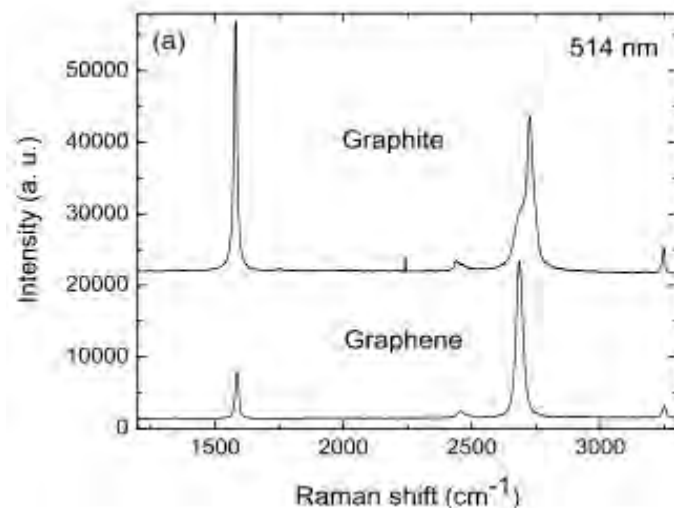


Figura 9: a) Bandas G y 2D del Grafito y Grafeno respectivamente [51].

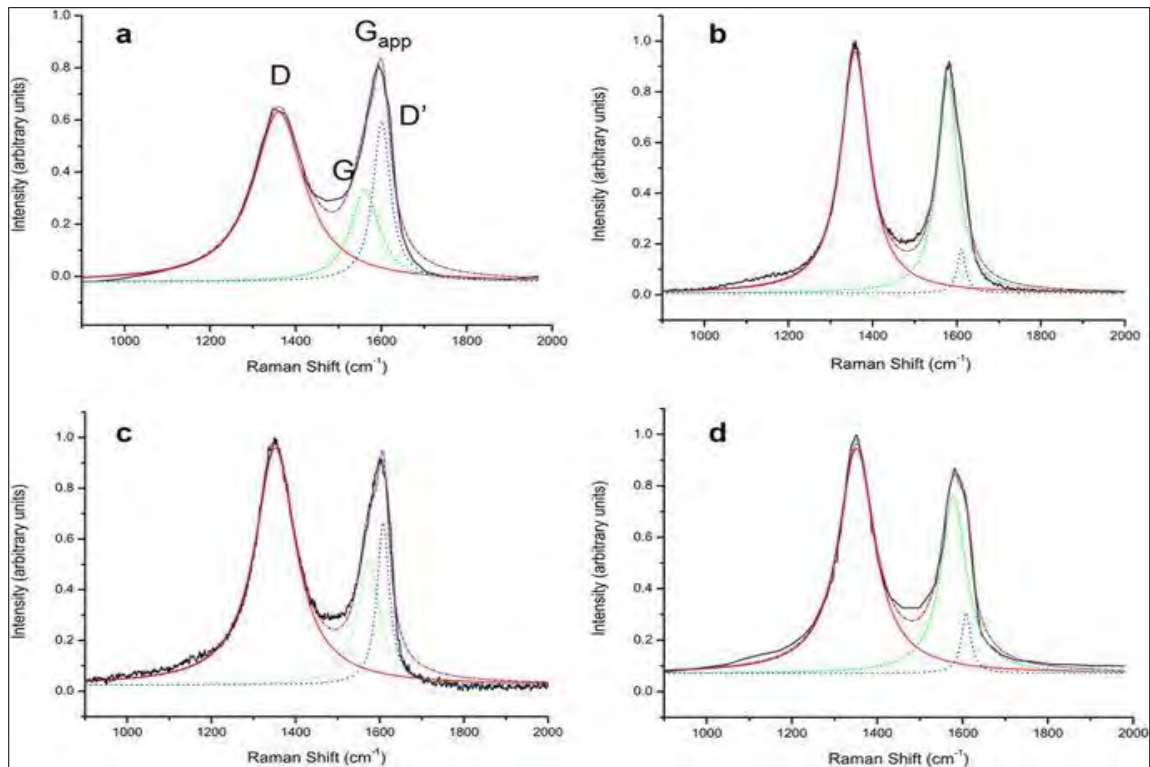


Figura 10. b) Ejemplo de los picos D y G, en el OG y OG. Grafica extraída de [75]

Para el caso del grafeno, esta nano-estructura, presenta un pico agudo, aproximadamente 4 veces más intenso que el pico G. Para el óxido de grafeno.

En la figura 10b, exhibe los picos característicos de las bandas D y G, para el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Las imágenes superiores (a y b), muestran el OG antes y después de la reducción térmica a 1.000 ° C respectivamente y las imágenes inferiores (c y d), muestran el óxido de grafeno antes y después de la reducción con hidracina.

2.4.1 Origen de la banda G

“La banda G ha sido atribuida a un fonón de centro de zona doblemente degenerado con simetría E_{2g} ” [47]. La dimensión de esta banda, se debe a la vibración de estiramiento de enlaces híbridos de carbono C-C tipo sp^2 [80]. La presencia de esta banda es característica de materiales grafitosos que han alcanzado un grado de cristalinidad, es decir, esta es la banda que caracteriza al grafito como mineral. “Con el avance del metamorfismo, la banda se hace más aguda y aumenta su intensidad”[81]. En materiales poco grafitizados como el carbón y la antracita, esta banda se ensancha y disminuye su intensidad, en algunos casos como los materiales amorfos, esta banda no aparece. El origen

de la banda G se explica a través de un fenómeno en tres etapas de dispersión inelástica de resonancia simple representado en la figura 11. Primero un fotón de la radiación incidente promociona a un electrón hasta un estado excitado generando un par electrón-hueco. Después este electrón es dispersado inelásticamente por un fonón de centro de zona, de pequeño vector de onda, para después producir la recombinación del par electrón dispersado-hueco [46] [80].

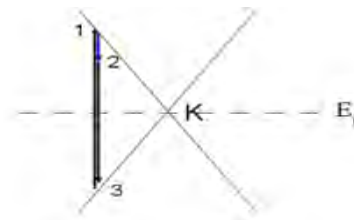


Figura 11. Estructura de bandas lineal dispersa en el punto de grafito K .

2.4.2 Origen de la banda D

Las bandas de defecto “D” está relacionado con la pérdida de simetría, esto ocurre por el tamaño finito de los cristales de grafito, o por la vibración de estiramiento en los enlaces hibridizados tipo sp^2 y sp^3 de los átomos de carbono, así la intensidad de estas bandas puede ser atribuida a efectos de resonancia [80].

El proceso que se da en la formación de la banda D es dispersión doble resonante Raman, que consta de varias etapas que se muestran en la figura 12. Primero la absorción del fotón incidente del láser, produce una transición del electrón a un estado real de la banda de conducción, generando el par electrón hueco y teniendo lugar la primera resonancia. Este electrón puede ser dispersado de forma inelástica por un fonón a otro estado real dando lugar a una segunda resonancia. Esta segunda resonancia puede darse de dos formas. Si el fonón que dispersa al electrón posee un vector de onda grande, éste es capaz de dispersar al electrón desde un punto K a un punto simétrico K' (origen banda D) [46].

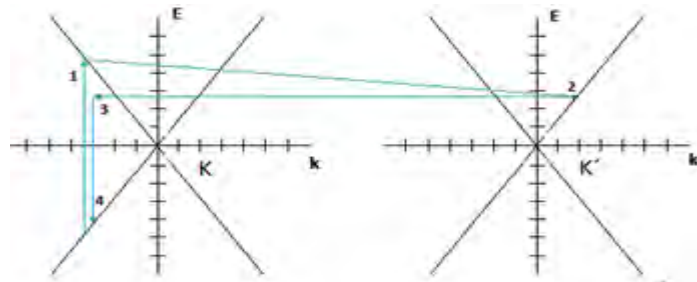


Figura 12. Proceso de activación de la banda D. Doble resonancia Raman. E_L , corresponde a la energía del láser.

2.4.3 Origen de la banda 2D (G'')

La banda 2D se origina por un proceso de doble resonancia, donde se crea el par electrón hueco, luego se tiene la primera resonancia, Este electrón puede ser dispersado de forma inelástica por un fonón a otro estado real dando lugar a una segunda resonancia. Esto da lugar a la dispersión del electrón por un fonon, en el caso de que el electrón que dispersa tenga un vector de onda pequeño el electrón es dispersado en el mismo punto K (origen banda D').

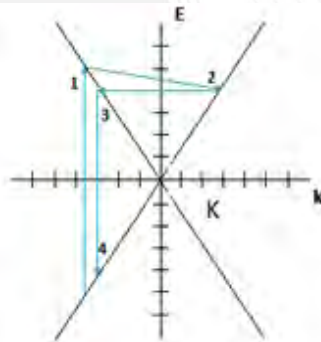


Figura 13: Estructura de bandas linealmente dispersas en un punto K del grafeno

2.5 Propiedades optoelectronicas

2.5.1 Propiedades optoelectrónicas en las Multicapas de Grafeno (MG)

Las propiedades únicas de grafeno se pueden extender a las multicapas de grafeno (menos de diez capas). Una de las ventajas de la multicapa es que presenta banda gap, puede

comportarse como un semiconductor, también se podría regular dicha banda y ver los cambios según el número de capas de la muestra.

Las MG con menos de diez capas muestran una estructura de bandas distinta comparado con grafeno de una sola capa (SLG) eso genera mayor interés en las propiedades del material y sus posibles aplicaciones. Las multicapas de grafeno conservan sus propiedades en cada una de sus capas, dichas capas de grafeno individuales en la MG están posiblemente mal alineados en gran medida con las capas adyacentes. La distancia desalineación entre los bordes de dos capas adyacentes de MG puede ser tan grande como un micrómetro o también podría ser muy pequeña, en orden de nanómetros, esta desalineación es debido a la débil interacción entre capas, esto conlleva a que se generen defectos leves de apilamiento [52].

2.5.2 Propiedades optoelectrónicas los Grafenos

Con el avance de las técnicas de fabricación y conocimientos en electrónica, hay un creciente interés en aplicaciones del grafeno en campos ópticos y optoelectrónicos desde el 2008. Por ejemplo, el grafeno es un electrodo conductor transparente prometedor para reemplazar el óxido de indio y estaño, que es frágil y costoso. El grafeno también tiene un gran potencial en foto-detectores de alta frecuencia, la energía fotovoltaica, y bio-sensores [50].

El grafeno tiene propiedades ópticas notables, un ejemplo es que se puede visualizar ópticamente a pesar de tener solo un átomo de espesor. Su transmitancia (T) se puede expresar en términos de una constante de estructura fina. La dispersión lineal de los electrones de Dirac hace posibles las aplicaciones de banda ancha. El grafeno podría hacerse luminiscente mediante la inducción de una banda prohibida, siguiendo dos rutas principales, una de ellas es cortándola en cintas y puntos cuánticos y el otro es por tratamientos químicos o físicos, para reducir la conectividad de la red electrón π [53].

2.6 Importancia de la razón de I_D/I_G

La razón de las intensidades de las bandas D y G correspondiente a los espectros Raman es de mucha importancia para caracterizar al material de estructuras carbonosa, en muchos trabajos se utiliza para cuantificar los defectos en una muestra de carbono, por ejemplo, en este trabajo (OG y OGR), a partir de los valores de la razón de dichas

bandas, de (informe cualitativo y cuantitativo), se pudo determinar un estimado del ancho de banda.

2.7 Ancho de Banda

Una de las propiedades interesantes del grafeno es su alta conductividad eléctrica. Según su conductividad eléctrica, los materiales se clasifican en: aislantes, conductores y semiconductores, la particularidad del grafeno es que no corresponde a ninguna de las tres clasificaciones mencionadas, sino que comparte características entre los conductores y los semiconductores [52].

Uno de los materiales grafenicos, que presentan ancho de banda es el óxido de grafeno, el cual se describió en la sección anterior.

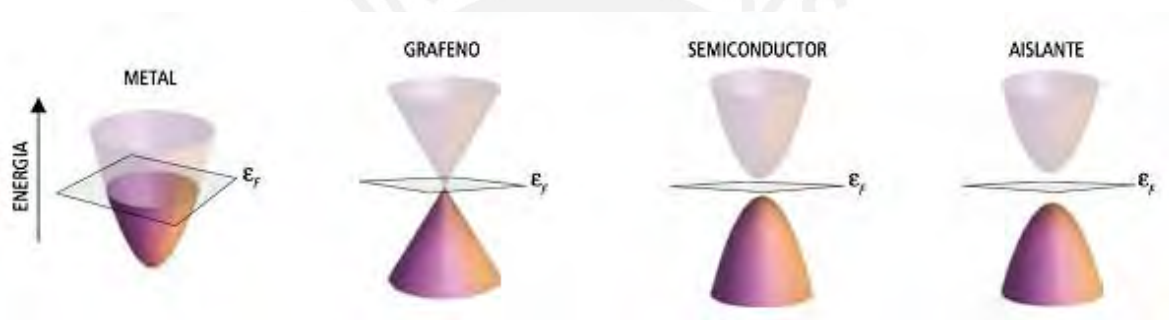


Figura 14. Diferentes estructuras de bandas entre metal, grafeno, semiconductor y aislante. [52].

El nivel máximo de energía hacia donde llegan los electrones de un sólido, es la energía de Fermi. En la figura se aprecia las bandas de conducción (superior) y bandas de valencia (inferior). Para semiconductores con impurezas aceptoras, el nivel de Fermi desciende hacia la banda de valencia (cuando el número de impurezas es del orden 10^{18} el nivel de Fermi está casi debajo de la banda de valencia), para semiconductores con impurezas donadoras, el nivel de Fermi asciende hacia la banda de conducción (cuando el número de impurezas es del orden de 10^{18} donadores el nivel de Fermi está por encima de la banda de conducción) [52]. Dependiendo del ancho de banda y del número de impurezas un semiconductor puede ser un semimetal.

La particularidad del grafeno es que sus bandas de conducción y valencia tienen forma de cono y no de paraboloides, por tanto, justo en la unión de ambas bandas, está el nivel de Fermi, por esta particularidad del grafeno se deduce que no presenta ancho de banda, esto facilita el paso de los electrones de una banda a otra, entonces la conducción eléctrica sería

óptima, donde la velocidad con que se mueven los electrones es alrededor de 1000 km/s, que viene a ser 300 veces inferior a la velocidad de la luz en el vacío [52] [39].

2.8 Distancia entre defectos (L_D)

Los defectos en el grafeno son la preocupación más importante para las aplicaciones exitosas ya que afectan el rendimiento del dispositivo, como por ejemplo las propiedades electrónicas.

La espectroscopia Raman es de mucha utilidad para la investigación de propiedades electrónicas del grafeno.

En uno de los trabajos interesantes sobre el grafeno, se usó la espectroscopia Raman, para cuantificar la densidad de defectos puntuales en el grafeno [38]. Para esto, se usó diferentes dosis de iones de argón bombardeados sobre diferentes muestras, con el fin de tener medidas, de la razón I_D/I_G ; en principio se obtuvo esta razón, para diferentes valores específico de L_D , para un valor respectivo de la energía de excitación laser como se muestra en la figura 15. En el grafeno los defectos puntuales son cero-dimensionales, la distancia entre los defectos, L_D , es una medida de la cantidad de desorden, y en últimos experimentos, muestran que, se pueden usar diferentes aproximaciones para cuantificar L_D , por espectroscopia Raman [58].

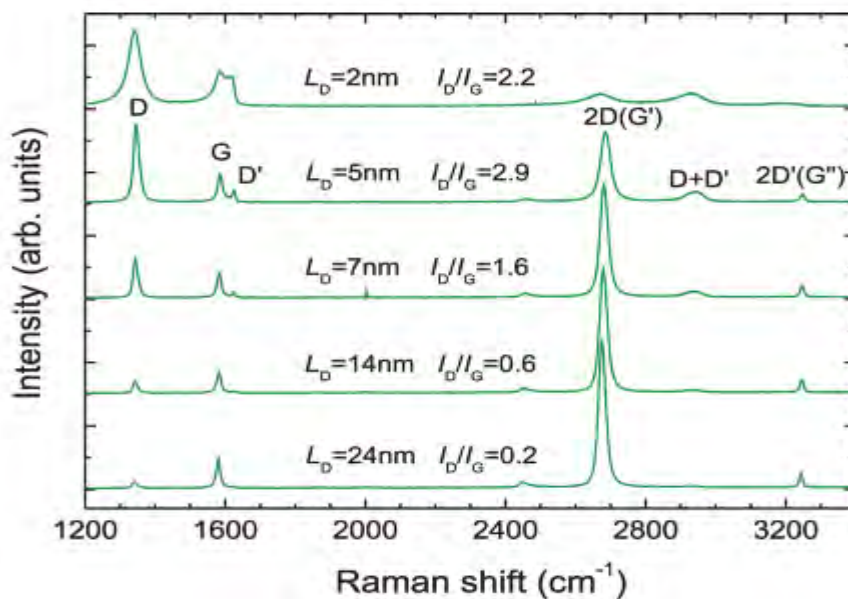


Figura 15. Espectroscopia Raman de cinco mediciones de SLG, bombardeadas con iones a una energía de excitación laser de 2.41eV ($\lambda_L=514.5$ nm). Grafico extraído de [38].

Para los defectos pequeños, se debe tener en cuenta el cociente de intensidades de las áreas, porque aquellos representan la probabilidad de todo proceso de dispersión Raman. Sin embargo, para los defectos grandes, es mucho más informativo desacoplar la información sobre intensidad máxima y la anchura a media altura. Este último, que se denota en la literatura como WHM, es una medida de desorden estructural.

Para determinar la distancia entre defectos (L_D) en la muestra se utilizó la siguiente ecuación:

$$L_D^2 (nm^2) = \frac{(4.3 \pm 1.3) \times 10^3}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (21)$$

Donde E_L , es la energía de excitación del láser usado.

De la estructura de banda electrónica del grafito de una sola capa [54]. donde la banda de energías π a lo largo de los ejes de simetría ΓKM , usando el modelo tight-binding para interacciones entre vecino cercanos se tiene:

Donde γ , es la interacción $pp\pi$, a es la distancia entre átomos de carbono y k es el vector de onda, el signo \pm hace referencia a la banda de conducción y banda de valencia [55].

Para pequeños “clusters” grafiticos los estados π tienen energía:

$$E = \pm \gamma \cos(\theta) \quad (22 \text{ b})$$

Considerando la tendencia de los orbitales a ser paralelos, el Angulo $\theta = 0$, por tanto los estados π tienen una energía mínima, $E_{total} = 2\gamma$. La energía de ancho de banda es

$$E_g = |2\gamma|$$

La relación de la energía de ancho de banda con el número de anillos aromáticos (M) en el “clusters” es [55]:

$$E_g \approx \frac{2\gamma}{M^{1/2}} \quad (22 \text{ c})$$

Además se considera la siguiente aproximación

$$\frac{1}{M^{1/2}} \approx \frac{a}{L_D} \quad (22 \text{ d})$$

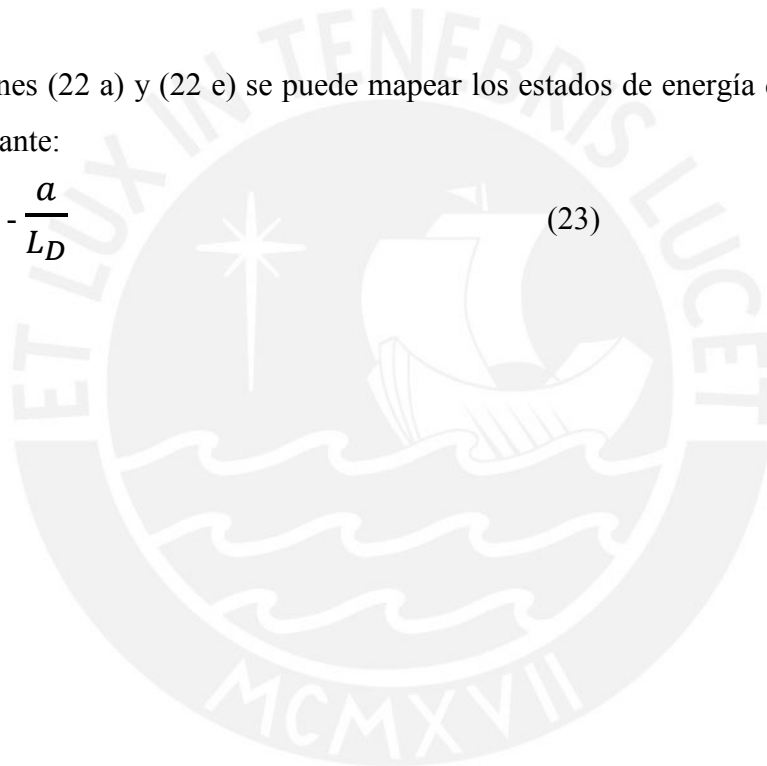
Relacionando las ecuaciones (22c) y (22d), el ancho de banda es:

$$E_g \approx 2\gamma \frac{a}{L_D} \quad (22 \text{ e})$$

Esta ecuación (22 e), se utilizó para calcular el ancho de banda óptico en las muestras, usando $\gamma = 2,9$ y $a = 2,46 \text{ \AA}$ [54] [55].

De las ecuaciones (22 a) y (22 e) se puede mapear los estados de energía de los “clusters” gráficos mediante:

$$1 + 2 \cos(k a) = - \frac{a}{L_D} \quad (23)$$



3. Capítulo 3: Desarrollo Experimental

Primero se realizó el proceso de síntesis utilizando el método de Hummers modificado, basado en la síntesis de OG [54]. Para esto, se usó el grafito, sometiénolo a un proceso oxidación, así se obtuvo el óxido de grafito. Luego se realizó la exfoliación micro-mecánica para obtener el óxido de grafeno. Una vez realizado esto, se observó las muestras en el microscopio, para luego reducir alguna de ellas y caracterizarlas mediante espectroscopia Raman. Además, se caracterizó al grafito y óxido de grafeno por difracción de rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia Infrarroja

3.1 Síntesis de los óxidos de grafeno (GO).

El proceso de síntesis se realizó en tres partes:

- Reacción del grafito en solución acida para obtener los GO
- Lavado para eliminar el exceso de líquido de la solución acida.
- Reducción térmica, para obtener los grafenos.

3.2 Método de Hummer modificado

- Reacción del grafito en solución acida

En un vaso precipitado (sobre una placa térmica), se introdujo 1 g de grafito, 0,5 g de NaNO_3 , luego a esta mezcla solida se le hace reaccionar con 23 ml de H_2SO_4 , se agito por unos 5 minutos a una temperatura de 40°C . Luego se coloca la muestra sobre una cubeta con un de hielo y se adiciona lentamente el K_2MnO_4 (3 g) llegando a una a una temperatura de 20°C (se controla esta temperatura con el hielo).

- Después de 30 minutos de mantener agitada a la muestra, se añade agua des ionizada, después de este tiempo, se aumenta la agitación térmica, verificando que la muestra tenga 98°C por un tiempo de 15 minutos. Después de este tiempo se adiciona a agua desionizada y H_2O_2 y dejamos por 30 minutos. La muestra en esta etapa, presenta un color marrón, esto es un indicador que el grafito se oxida.

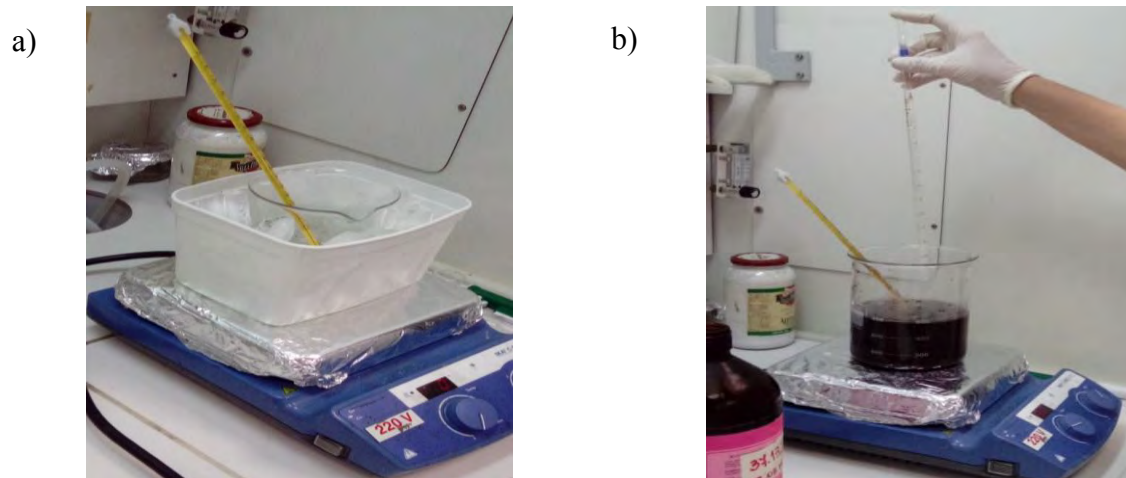
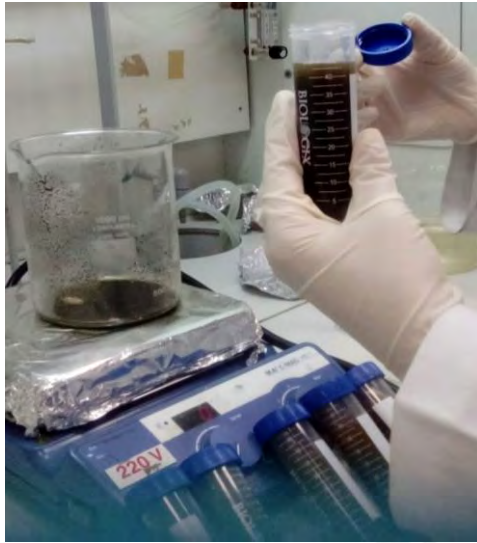


Figura 3.1. Proceso de Oxidación. a) Mezcla sobre una cubeta de hielo para mantener estable la temperatura. b) se adiciona agua des-ionizada, la mezcla presenta un color marrón oscuro.

- **Lavado**

Se toma porciones de la muestra se lava y se centrifuga 15 minutos a 7000 rpm con agua desionizada (primer lavado), con una solución acuosa de HCl, (segundo lavado) y con etanol (tercer lavado). Finalmente la muestra se seca a temperatura ambiente.

a)



b)



Figura 3.2. Proceso de lavado. a) Lavado con agua des ionizada y etanol. b) la mezcla lavada se distribuye en tubos lavados se deposita en envases para colocar a la centrifuga

- **Reducción térmica de la muestra.**

Se coloca la muestra en un recipiente, el cual fue introducido en un horno a 150 °C durante 5 minutos. Luego se retira la muestra y se guarda en un recipiente forrado con papel de aluminio.

- **Preparación de los sustratos.**

Se prepararon sustratos para depositar la muestra de óxido de grafeno. Se utilizaron sustratos de silicio tipo n+, estos son cubiertos con una película de 300nm de óxido de silicio (Si/SiO₂), el alto contraste óptico entre la muestra y el sustrato, se debe al pequeño espesor de la película. Para esto se realizó la limpieza adecuada de los sustratos, haciendo uso de acetona, alcohol y agua ionizada, contando además con una lavadora ultrasónica y una plancha de calentamiento.

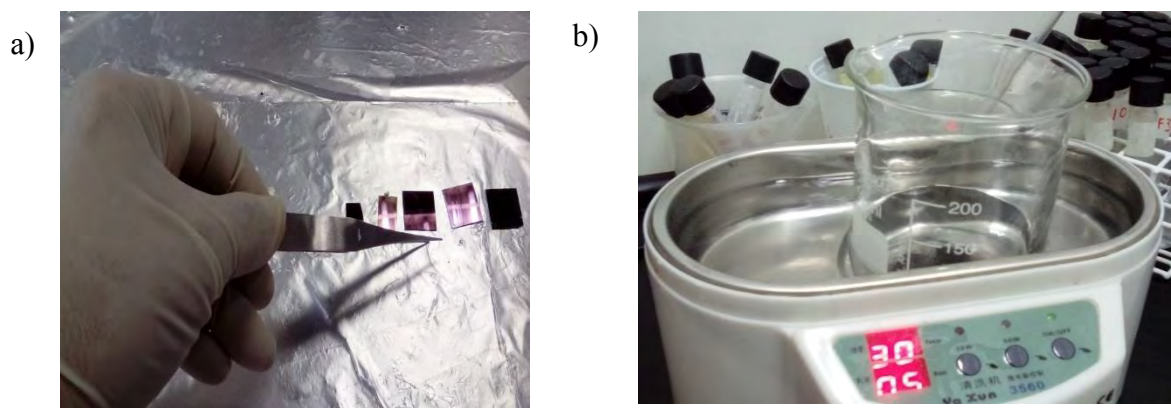


Figura 3.3: limpieza de los sustratos. a) limpieza con alcohol. b) Los sustratos en la lavadora ultrasónica.

3.3. Exfoliación micro mecánica: Grafito, Oxido de Grafito

La exfoliación de grafito es un proceso en el cual grafito se expande hasta cientos de veces, dando lugar a un material con una baja densidad, resistente a altas temperaturas. Además, el grafito exfoliado es un material de alta lubricidad y flexibilidad. El grafito exfoliado también puede servir como relleno en “composites” [55].

Existen varias técnicas de exfoliación. En este caso se exfolio utilizando la técnica de exfoliación micro mecánica. “Esta técnica de exfoliación micro-mecánica del grafito es posible debido al acoplamiento entre capas de tipo Van der Waals, esta fuerza es débil en comparación a los fuertes enlaces covalentes como se unen los átomos de carbono que conforman cada capa del grafito” [44], debido a este débil acoplamiento entre las capas es que por lo indicado es fácil romper esos enlaces débiles entre capas sin destruir las capas. Actualmente es una técnica usada para síntesis de grafeno, por su simplicidad y permite obtener muestras con alta calidad. La primera vez que se usó este método fue en el 2004 por Novoselov [43].

3.3.1 Exfoliación Micro mecánica del de óxido de grafito

El proceso consistió en depositar flakes de Grafito ($\geq 99.0\%$) en un pedazo de cinta adhesiva NITTO, luego, juntar los extremos de la cinta una y otra vez, para que el grafito, se distribuya uniformemente en la cinta, luego se presiona el grafito depositado, sobre la superficie del sustrato de Si/SiO₂. Posteriormente, se frota suavemente sobre la parte

superior de la cinta, para asegurar se adhiere el grafito (depositado en la cinta), una vez realizado este proceso, se retira la cinta del sustrato, lo que se logra es que se depositen, capas de grafeno, multicapas de grafenos y material grafitico.

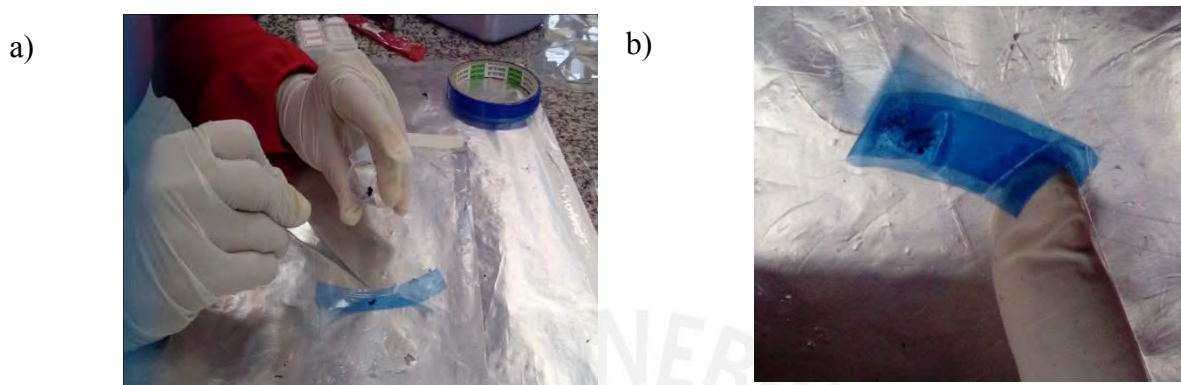


Figura 3.4. Muestra de óxido de grafito depositado sobre la cinta. b) Inicio de la exfoliación, uniendo desde los extremos de la cinta.

Un caso particular, se obtuvo, utilizando unas capas de OG, para llevarlo a un horno a una temperatura de 150°C. Luego se procedió a exfoliar utilizando el procedimiento 3.3.1.

3.4 Reducción térmica en multicapas de grafeno (OGR)

El tipo de reducción que se realizó, fue el de reducción térmica (OGR), la reducción térmica se puede utilizar a distintas temperaturas a diferentes atmosferas, una de las ventajas de la reducción térmica, es exfoliar directamente, sin usar reactivos químicos.

- **Reducción térmica del OG, exfoliado, y depositado sobre el sustrato (Si/SiO₂):** Para este caso se utilizó un dispositivo in situ con temperatura variable, el sustrato se coloca cuando el dispositivo está a 150 °C, por un periodo de 5 minutos, luego se retira para tomar las mediciones respectivas con el espectrómetro Raman. El dispositivo mencionado consta de una resistencia de potencia 5W, una placa de aluminio, un termómetro, un “protoboard”, un “delay”, alimentado con una fuente de energía.

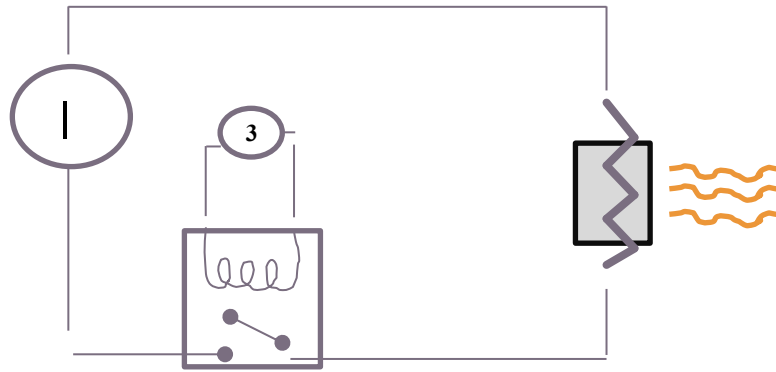


Figura 3.5. Circuito del dispositivo utilizado para la reducción de la MOG.

- Para su uso se aplica un voltaje de 3V en los terminales del “delay” para que este cierre circuito y nos permita usarlo como switch cerrado en nuestro sistema. Luego, aplicamos una corriente de entre 0,7A y 1,5A a la resistencia (sin sobrepasar los 3A) para elevar su temperatura y calentar la placa de aluminio donde se colocará la muestra. Variamos dicha corriente y monitoreamos la temperatura con ayuda del termómetro. Este procedimiento debe ser hecho con mucho cuidado y considerando la inercia térmica de la resistencia para hacer las variaciones de corriente muy pequeñas y encontrar una cierta estabilidad.

3.5 Caracterización por microscopía óptica

La microscopía óptica, se realizó, utilizando un microscopio óptico, con cámara digital CCD (Dispositivo de Carga Acoplada), modelo Axioncam MR 5, contiene 36 Bits de intensidad de coloración, objetivas de x5, x10, 20x, x100 y x500, además tienen una lámpara reguladora de intensidad de luz incandescente. Las imágenes (captadas por la cámara) registradas se pueden visualizar en la computadora por medio del software Axio Vision, que cuenta, con accesos a diferentes comandos, para procesar imágenes.

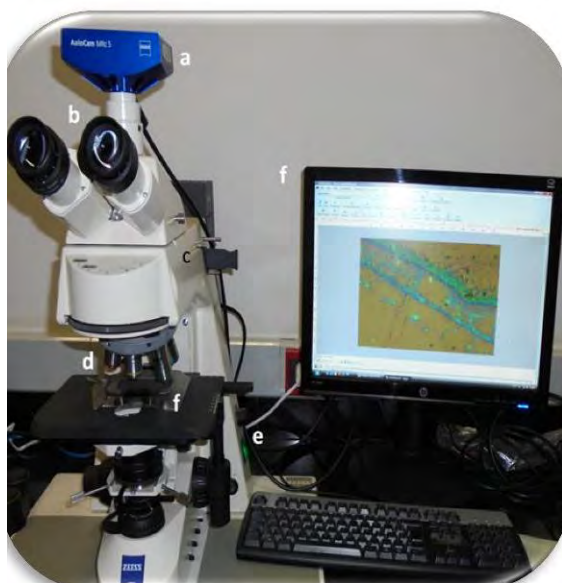


Figura 3.6: Microscopio óptico, de la Central Multiusuario de la UFABC.

3.6 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras (multicapas de óxido de grafeno) se observaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM- 6700F, con por emisión de campo (FESEM) de ultra alto vacío para imágenes de alta resolución y alta calidad de nano y micro- estructuras, las muestras se tomaron con un de voltaje aceleración de 5Kv Las escalas utilizadas fueron de 20 μ m, 50 μ m, con magnificaciones: x500, x550, x700 y x900.

3.7 Caracterización por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), se realizó en un FTIR 640 de Varian-Agilent en modo ATR, mediante esta espectroscopía se pudo determinar los grupos funcionales en la multicapa de óxido de grafeno.

Se depositó un poco de la muestra en la placa circular del equipo, para luego el equipo pueda reportar el espectro del grafito y la multicapa de óxido de grafeno.

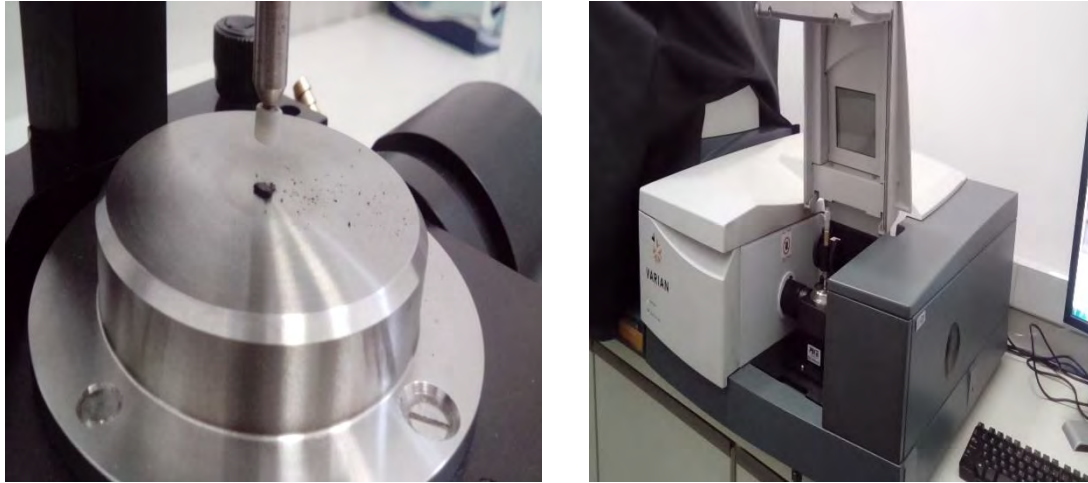


Figura 3.7: FTIR a) Una pequeña cantidad de muestra es depositada sobre la placa. b) Equipo conteniendo la muestra.

3. 8 Caracterización por espectroscopia Raman

La caracterización de las muestras por esta técnica se hizo haciendo uso del espectrómetro Raman, marca Horiba Jobin Yvon, modelo T64000, con fuente de excitación láser y un detector CCD - OPEN-3LD / R. La respuesta al barrido de la muestra es aproximadamente el 40% (respuesta cuántica), con enfriamiento termoeléctrico. Las objetivas del equipo Raman son de 10X, 50X y 100X. Para este estudio se utilizó el láser de excitación es el Verde G5 de 532 nm, la potencia máxima es de 5W. Primero se hizo un mapeo en el sustrato, con el material depositado (grafito, OG y rOG), hasta encontrar la multicapa, observada previamente en el laboratorio. Los espectros fueron generados y analizados con el software LabSpec 5 (compatible con el espectrómetro). Los datos capturados por el programa, luego de estar registrados, estos fueron exportados a archivos de texto; posteriormente se procedió a graficar utilizando el software OriginLab 8, para luego proceder al análisis respectivo.

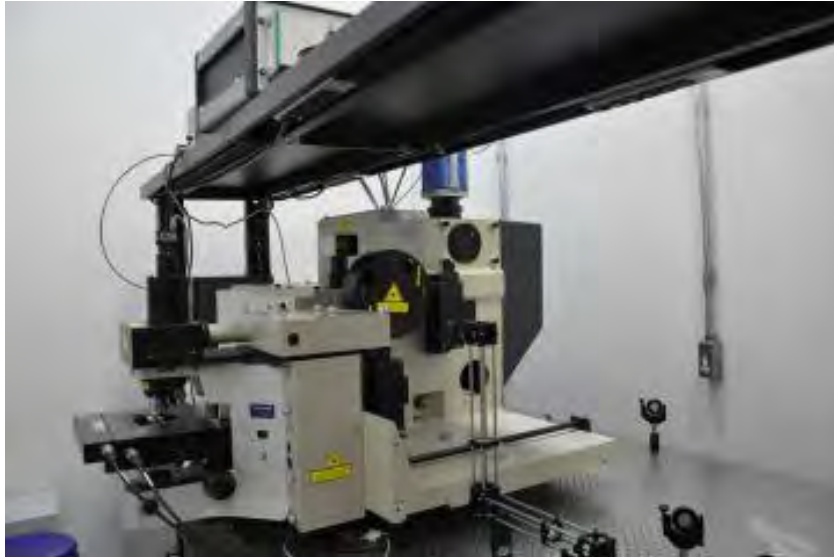


Figura 3.8. Espectrómetro Micro-Raman Triplo, de la Central Multiusuario de la UFABC.

3.9 Difracción de rayos X

La técnica de rayos X se utiliza para identificar estructuras, fases cristalinas y parámetros de la red cristalina. También se utiliza en la estimación de tamaños de partículas manométricas o de distancia interlaminar en una muestra de grafeno [55]. La figura 6 muestra la gráfica característica del grafito en donde el primer pico que aparece es el pico en 26° corresponde al plano (002), es el más intenso del espectro del grafito. Este pico es agudo y muy pronunciado, característico de la estructura a del grafito, que es hexagonal y cristalizado [56]. La agudeza y la intensidad del pico están relacionados con la regularidad de la estructura y el tamaño de los cristales [57].

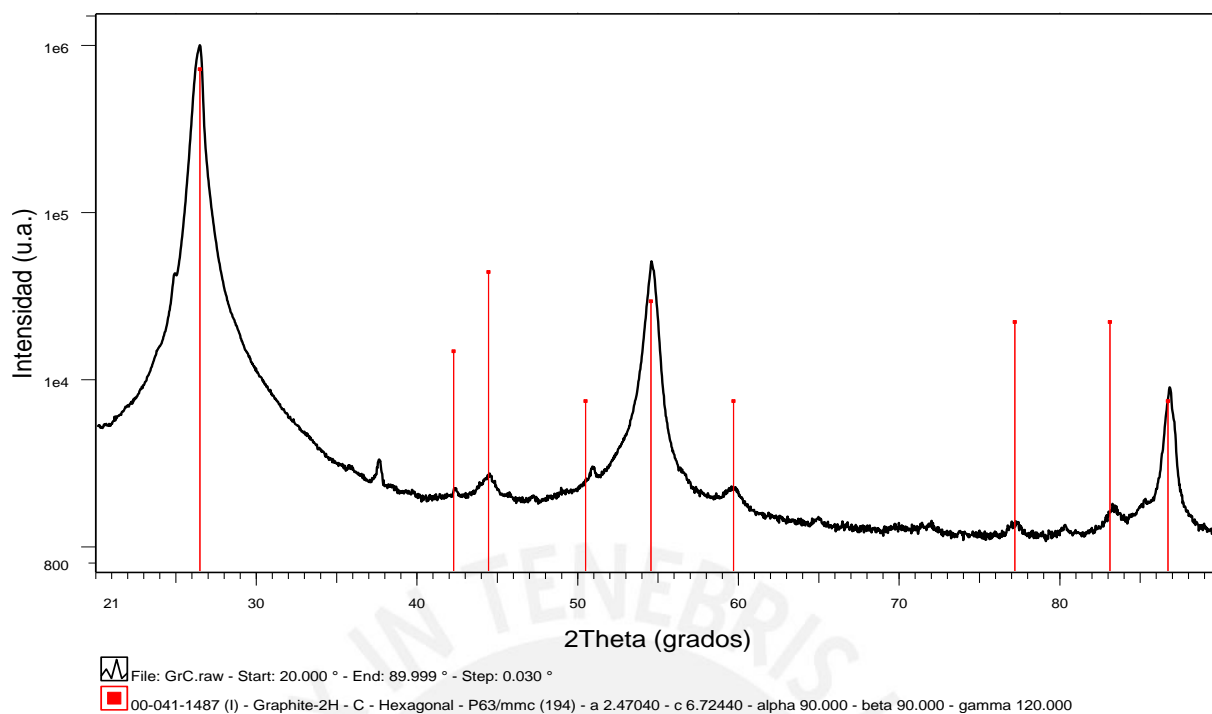


Figura 3.9: Difractograma de rayos X, con variable dependiente en escala logarítmica con rango de medida de 21° a 90°. *Las medidas fueron tomadas en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Central Experimental Multiusuario de la UFABC*

Otro pico claramente observable en el difractograma del grafito es para 56°, correspondiente al plano (004). Por todo lo descrito respecto a la figura 9, se trata del grafito comercial, con cristalización en forma laminar.

Capítulo 4: Discusión y Resultados

4.1 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA

4.1.1 Multicapas de Grafeno (MG)

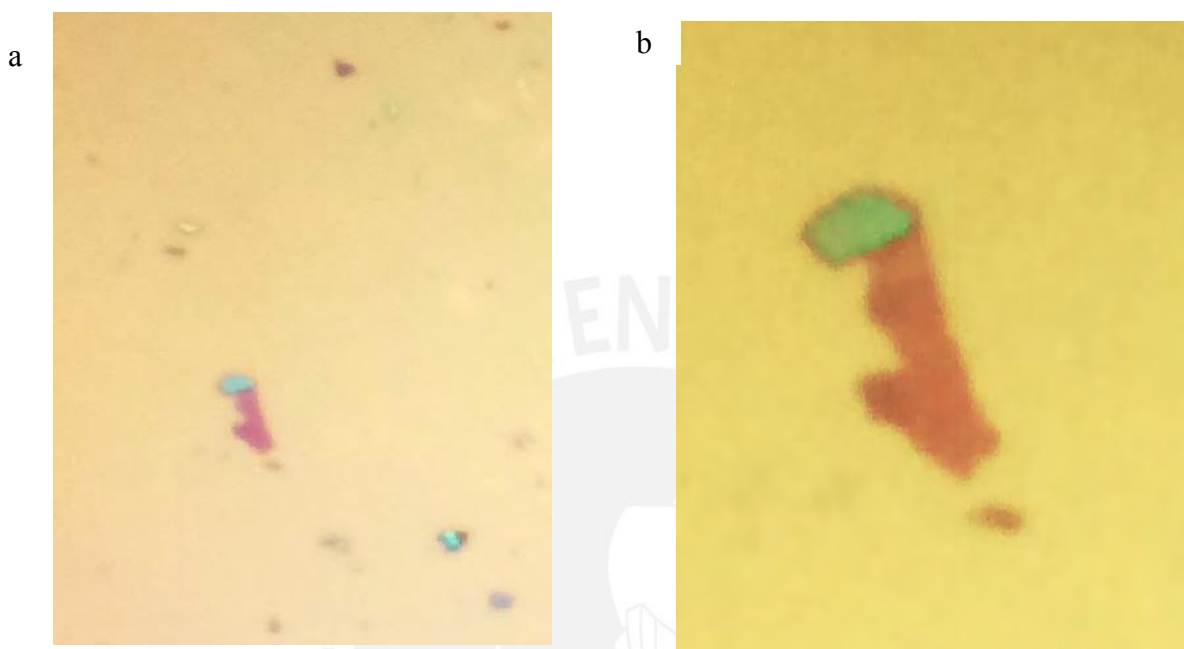


Figura 4.1: Imagen de la muestra de multicapa de grafeno sobre un sustrato de Silicio con una ampliación de a) 200 veces (x20) junto con algunas pequeñas multicapas y b) 500 veces (x50).

4.1.2 Multicapas de Oxido de Grafeno (MOG)

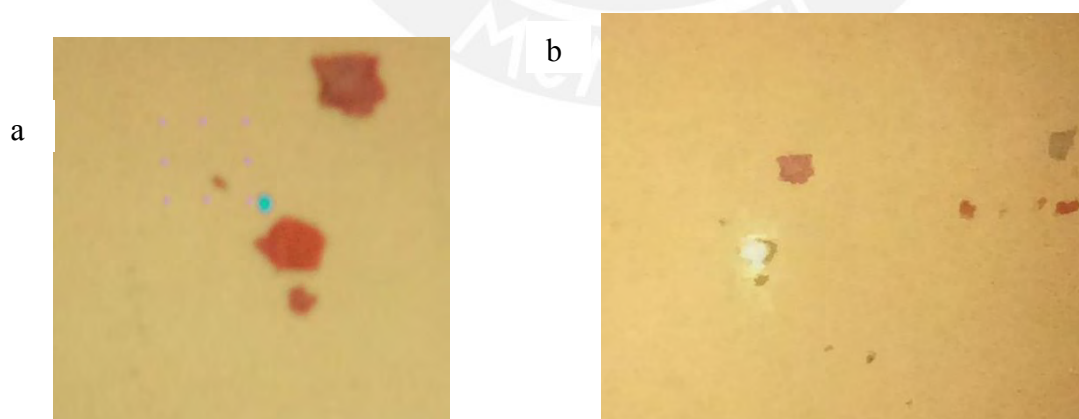


Figura 4.2: a) Imagen de una muestra de la multicapa de óxido de grafeno, sobre un sustrato de silicio (x50). b) Captura del láser incidente sobre la multicapa de óxido de grafeno (x50).

4.1.3 Multicapa de Oxido de Grafeno Reducido (MOGR)

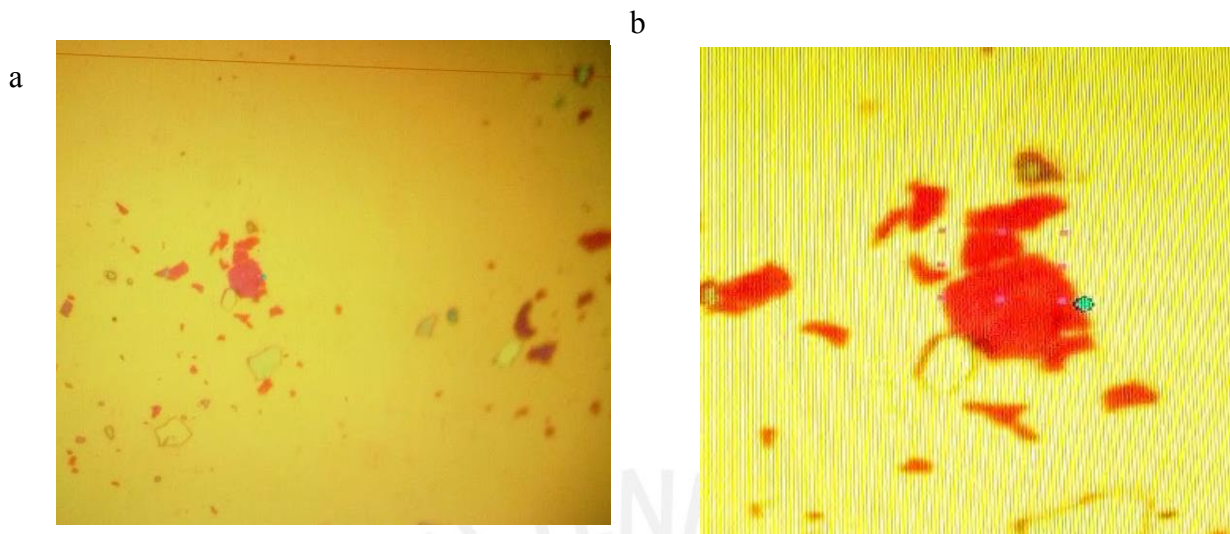


Figura 4.3: Microscopia óptica de la multicapa de óxido de grafeno reducido (x20). b) Multicapa de grafeno junto a otras pequeñas muestras de multicapa (x50)

4.2 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

4.2.1 SEM del Grafito

La figura 4a muestra la microscopia electrónica del grafito donde se puede apreciar varias láminas alargadas bien definidas y estructuradas, lo cual nos da un índice de cristalinidad del material. En la figura 4b se precia una lámina, estas láminas presentan textura aparente suave, con algunas grietas.

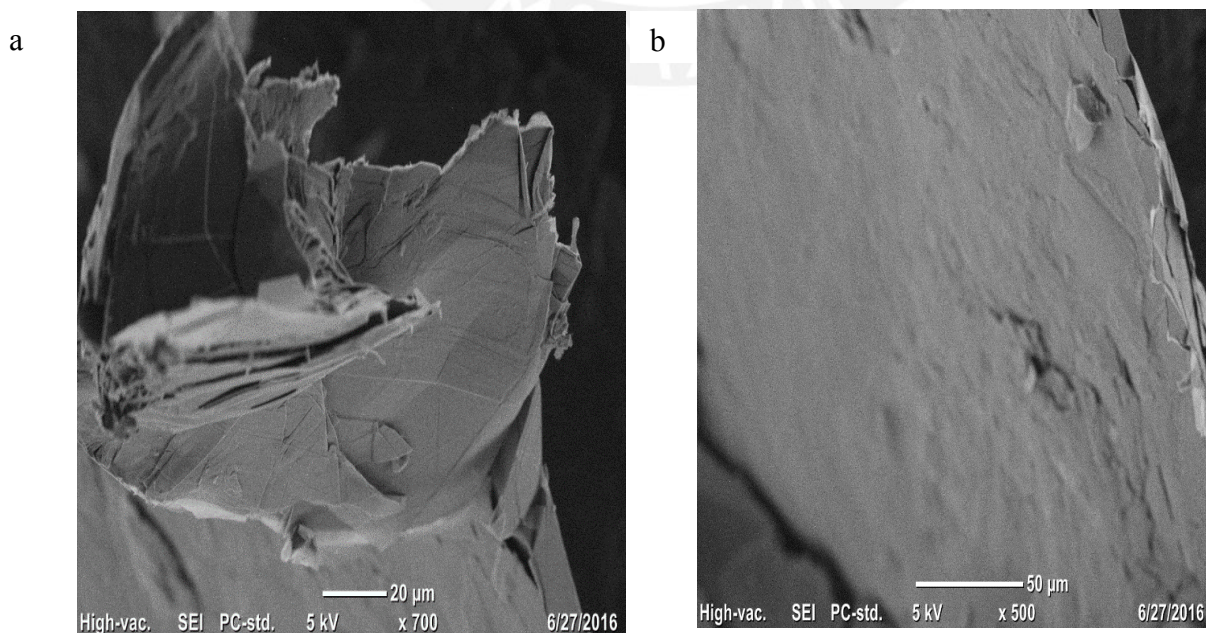


Figura 4.4. a) Imagen de la muestra de grafito tomada a una escala de $20\mu\text{m}$. b) Imagen de la muestra de grafito tomada a una escala de $50\mu\text{m}$.

4.2.2 SEM del Oxido de Grafeno

La morfología del óxido de grafeno según se aprecia en la figura 5.5, tiene forma de láminas, las cuales están dispersas, comparando con el grafito, estas tienen apariencia opaca y textura más gruesa. En la figura 5b las láminas no son uniformes en tamaño y forma, se puede apreciar un sistema de fibra con un diámetro aproximado de $13\mu\text{m}$, a diferencia del grafito, se puede ver que el espaciado entre las láminas es mayor, esto es por la presencia de grupos funcionales oxigenados además de las moléculas de agua absorbidas. Además se puede ver que, las láminas del material no se muestran homogéneas, esto es por la presencia de otros componentes. Es notorio que las capas no son lisas, estas presentan ciertas fluctuaciones, esto es por los defectos en el material.

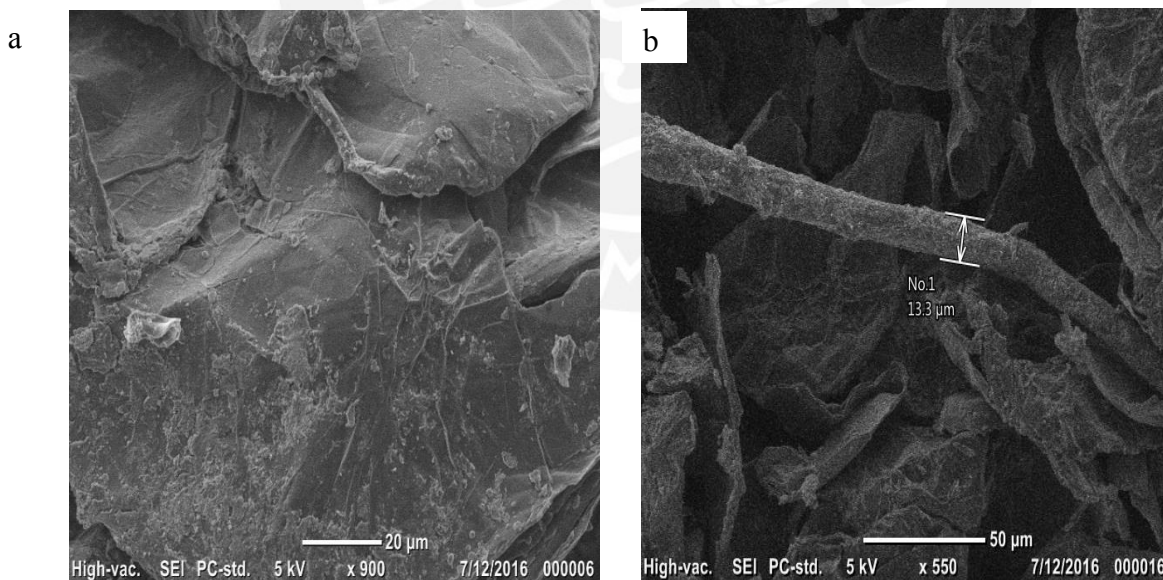


Figura 4.5. Microscopia electrónica de barrido de Oxido de Grafeno. a) Imagen tomada a una escala de $20\mu\text{m}$. b) Imagen tomada a una escala de $50\mu\text{m}$.

4.3 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

4.3.1 Espectro Infrarrojo Oxido de Grafeno y Grafito

La figura 4.6 muestra el espectro del óxido de grafeno (OG) y el grafito (G), ambas muestran estructuras gráficas. El espectro muestra una clara diferencia entre el OG y G, notándose algunos picos en el OG, mientras en el G, no se aprecian picos, estos no se aprecian. Los corresponden a los diferentes grupos funcionales tales como grupos ácidos carboxílicos, epóxidos, entre otros. Las bandas intensas en los OG corresponden a las vibraciones de los enlaces C-O son alrededor de 1200 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} [55].

En la muestra de OG, los alargamientos se dan en 1131.87 cm^{-1} , además de una banda de 1703.27 cm^{-1} la cual corresponde a los enlaces C-O de los carboxilos [56]. “Todas estas frecuencias indican la presencia de estos grupos funcionales en la capa 2D del óxido de grafeno” [55]. Estos resultados muestran que el GO tiene una estructura con abundante grupos a base de oxígeno.

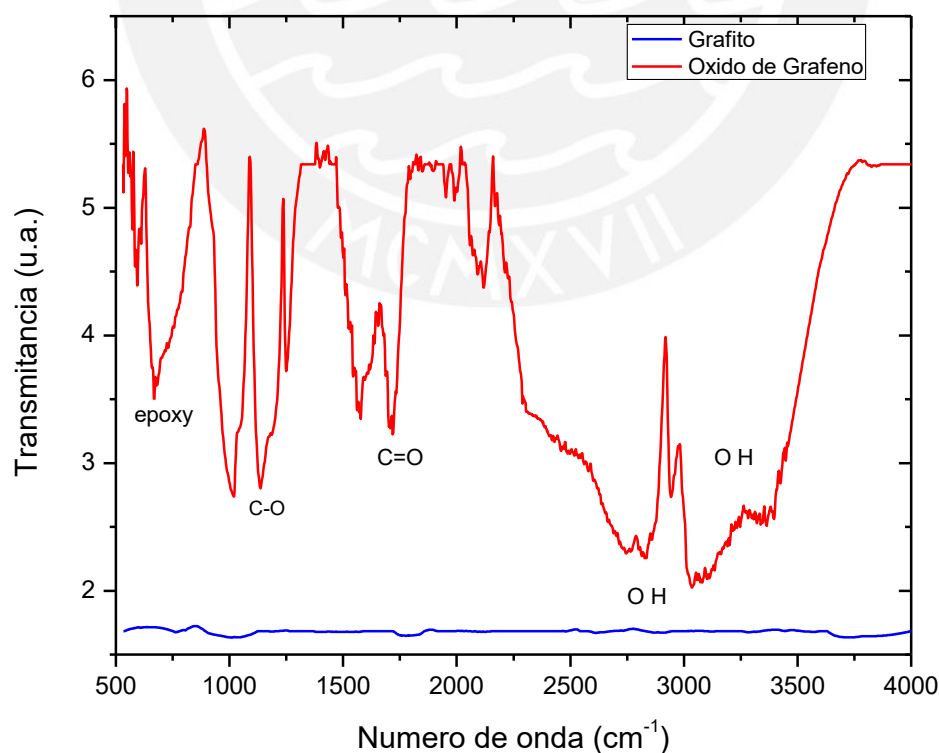


Figura 4.6: Espectro de FTIR, del Óxido de Grafeno y Grafito

4.4 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.4.1 Multicapa de Grafeno

La principal característica de la espectroscopia Raman de materiales grafiticos, son los picos G y D con sus armónicos. Los picos, provienen de vibraciones con hibridación sp^2 . Para este caso la multicapa de grafeno (MG), consiste en 5 capas. Se determinó el número de capas utilizando funciones Lorentzianas, que consiste en, ajustar los picos (picos estrechos) en la banda 2D. “Cuando se ajusta tres Lorentzianas en la banda 2D, la muestra corresponde dos capas de grafeno y cuando se ajusta dos Lorentzianas en dicha banda, el número de capas de grafeno, corresponde a más de cuatro” [57]. En la figura 7 muestra el ajuste de la banda 2D, con el criterio mencionado donde los picos de las componentes tienen aproximadamente $1/2$ y $3/4$ de la altura pico del pico 2D.

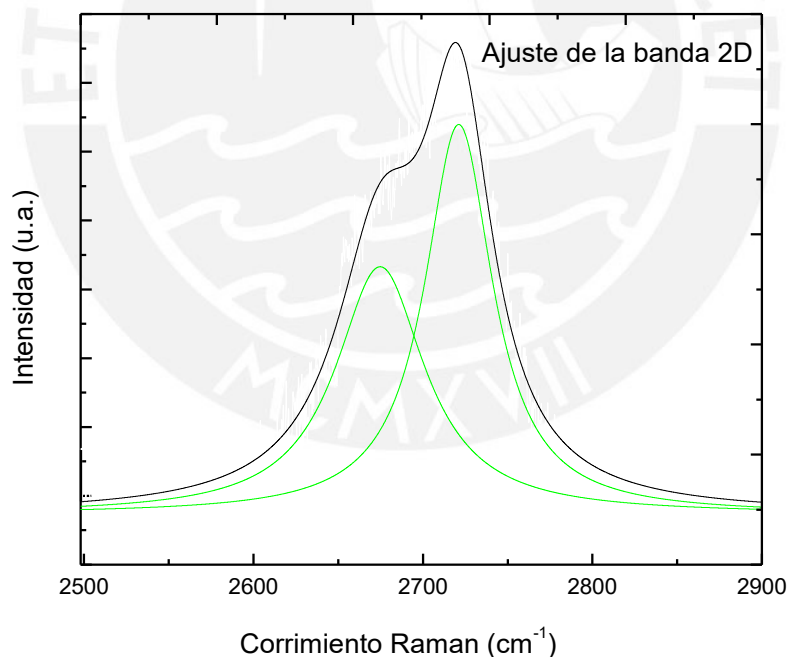


Figura 4.7: Banda 2D del espectro Raman de la MG en una región de 1520 a 1670 cm^{-1} con ajuste de la Lorentziana.

Para corroborar que se trata de una muestra con cinco capas, es que se utilizó la expresión (1), donde realizando el cálculo para $n = 5$ (cinco capas), resulta un valor de frecuencia igual a $1582.704cm^{-1}$, este valor corresponde a un pico en la banda G [58] [59].

$$W_G = 1581.6 + 11/(1+n^{1.6}) \quad [3][4] \quad (1)$$

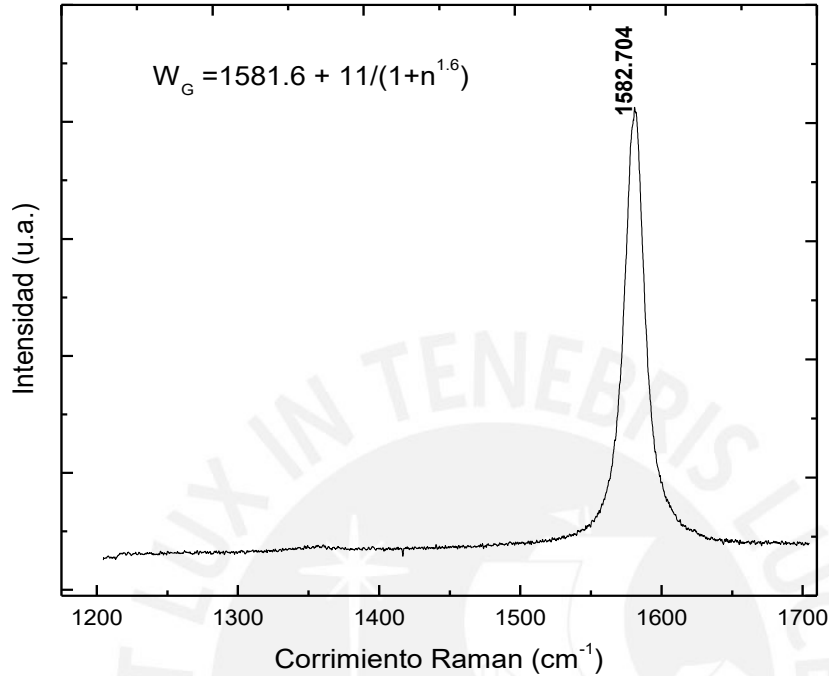


Figura 4.8: Posición de la banda G correspondiente a la MG de número de 5.

La figura 9 muestra el corrimiento Raman de las multicapas de grafeno (cinco espectros), para diferentes potencias. La banda G tiene un pico en 1585cm^{-1} , la posición de la banda G es altamente sensible al número de capas presentes en la muestra [58], en este caso por ser una multicapa de cinco (5 capas) la posición de la banda G de la multicapa de grafeno, tiene una posición de menor energía que una monocapa de grafeno, esto corresponde a un ligero ablandamiento de los enlaces según el aumento de capas, esto también se puede corroborar con la expresión (1).

La banda D es casi inapreciable (1354cm^{-1}), También se puede apreciar la banda 2D (2700cm^{-1}). La banda G es producida por la dispersión inelástica de resonancia simple, La banda D y 2D, se originan por el proceso de doble resonancia. El origen de estas bandas se describió en el capítulo 2.

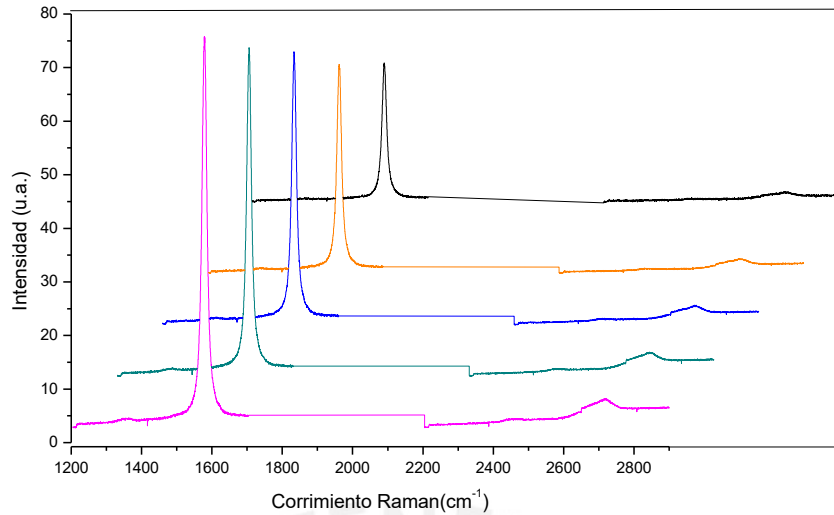


Figura 4.9: Espectro del corrimiento Raman para Multicapas de Grafeno (MG) donde aparecen las bandas características del grafito. D, G y 2D.

La ausencia de la banda D en las gráficas de MG, indican que la muestra no presenta defectos considerables. “La espectroscopia para pocas capas, presenta mayor intensidad de la banda 2D que la banda D, por tanto la gráfica de la figura 9, corresponde a MG” [60].

Otra característica de la banda 2D, que se puede apreciar de la gráfica, es que presenta el pico relativamente simétrico, lo cual también indica que la gráfica corresponde a una muestra de MG, según Mark Wall “la banda 2D para una sola capa de grafeno es simétrica” [61]. Conforme va aumentando el número de capas, se va perdiendo la simetría. También se puede apreciar que la banda 2D tiene un pico no muy pronunciado, se puede afirmar que la intensidad del pico en dicha banda va disminuyendo al aumentar el número de capas (hasta cinco, que es nuestro caso) [51].

Para la banda 2D se emplearon funciones gaussianas para ajustar las contribuciones anchas, teniendo un ancho de borde a media altura (FWHM) de 55 cm^{-1} , está en el orden, con respecto a una monocapa de grafeno y el grafito, ya que según Ferrari [46] [51]. Para una excitación de 514 nm , el FWHM para la monocapa es aproximadamente de 20 cm^{-1} y 50 cm^{-1} para el grafito. Se asume la diferencia al tipo de grafito utilizado y a la excitación que se utilizó en las mediciones (532 nm).

La figura 4.10, muestra que el ancho de banda a media altura de la banda 2D, se mantienen aproximadamente constante para potencia mayores de 100 mW, cuando la potencia varia de 100 mW a 300 mW, mientras que para potencias de 300 mW a 100 mW el presenta ligeros saltos, para este caso la muestra ya está expuesta mayor tiempo a las diferentes potencias del láser, hay cierta aumento de temperatura en la muestra, por tanto se genera cierto reordenamiento molecular del oxígeno en la matriz de la MG (las mediciones se realizaron en un ambiente de temperatura acondicionada de 22°C).

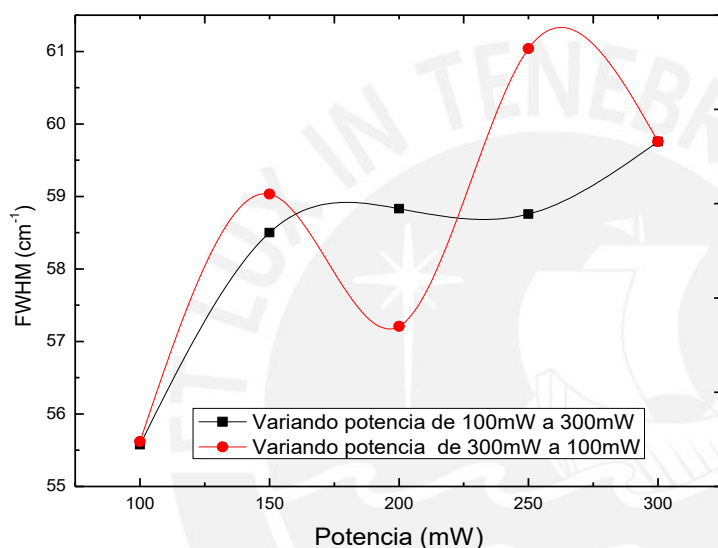


Figura 4.10: Ancho a media altura de borde de la Banda 2D para las multicapas de grafeno, en función de la potencia.

Para la banda G, en ambos casos, el ancho de banda a media altura (FWHM) de la MG las variaciones respecto a las potencias son muy pequeñas, tanto para potencias en aumento hasta 300 mW y en disminución hasta 100 mW, como se muestra en la figura 4.11, la diferencia del FWHM para las potencias (aumentando y disminuyendo) es de 0.25 cm⁻¹, el valor promedio es de 19.38 cm⁻¹, este es un valor cercano a los valores de 15 y 16 cm⁻¹, obtenido por Ferrari [46] [51]. Se aleja del valor obtenido por Wang [62], donde el valor de FWHM es 14,4 cm⁻¹ y de Lazzari [57], cuyo valor de FWHM es de 13 cm⁻¹.

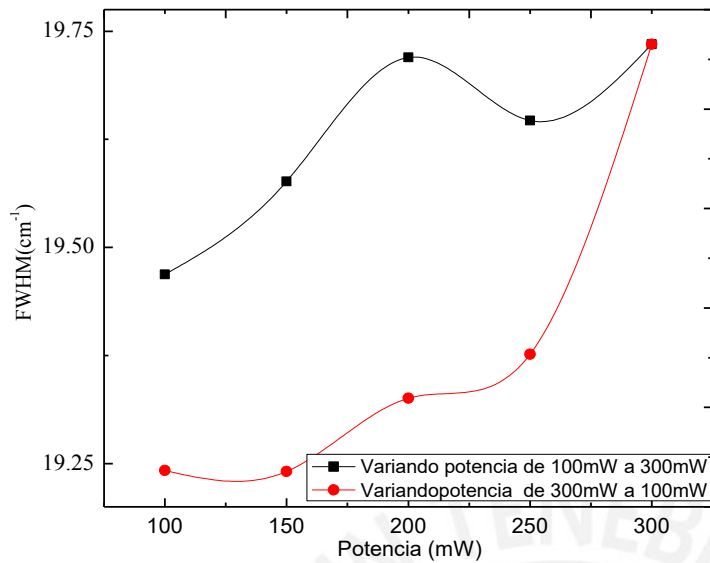


Figura 4.11. Variación del ancho a media altura de borde de la Banda G para las multicapas de grafeno, en función de la potencia.

En la figura 4.12, se muestra la posición de la banda G de los espectros Raman, correspondientes a la MG tienen valores aproximados de 1581cm⁻¹(aumentando potencia) y 1578.5 cm⁻¹ (disminuyendo potencia).

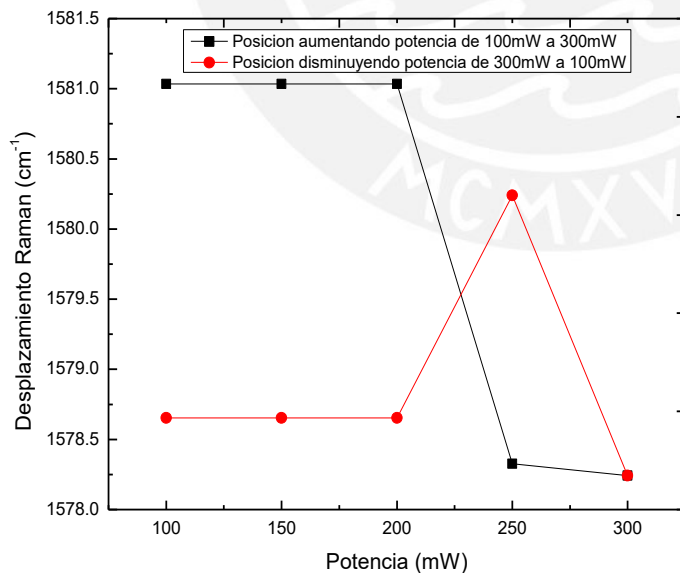


Figura 4.12: Grafica de la posición de la Banda G del grafito en función de la potencia.

La MG, tiene valores aproximadamente constante en los números de onda (cm⁻¹), los pequeños desplazamientos corresponden a las potencias de 250mW y 300 mW, donde

$\Delta\nu_G$ (variación del número de onda) tiene valores de 0.25 cm^{-1} , esto hecho muestra que las vibraciones en los enlaces C=C son estables para potencias, hasta 200mW , tanto en las mediciones, aumentando la potencia, así como en las mediciones disminuyendo la potencia.

4.4.2 Multicapas de Oxido de Grafeno (MOG)

La figura 4.13 muestra el espectro característico de la MGO, las mediciones realizadas para obtener dichos espectros fueron, aumentando potencia del láser hasta un valor de 300mW luego, a partir de dicho valor, se midió, disminuyendo potencia, hasta un valor de 50mW , para ambos casos, los espectros presentan el mismo comportamiento.

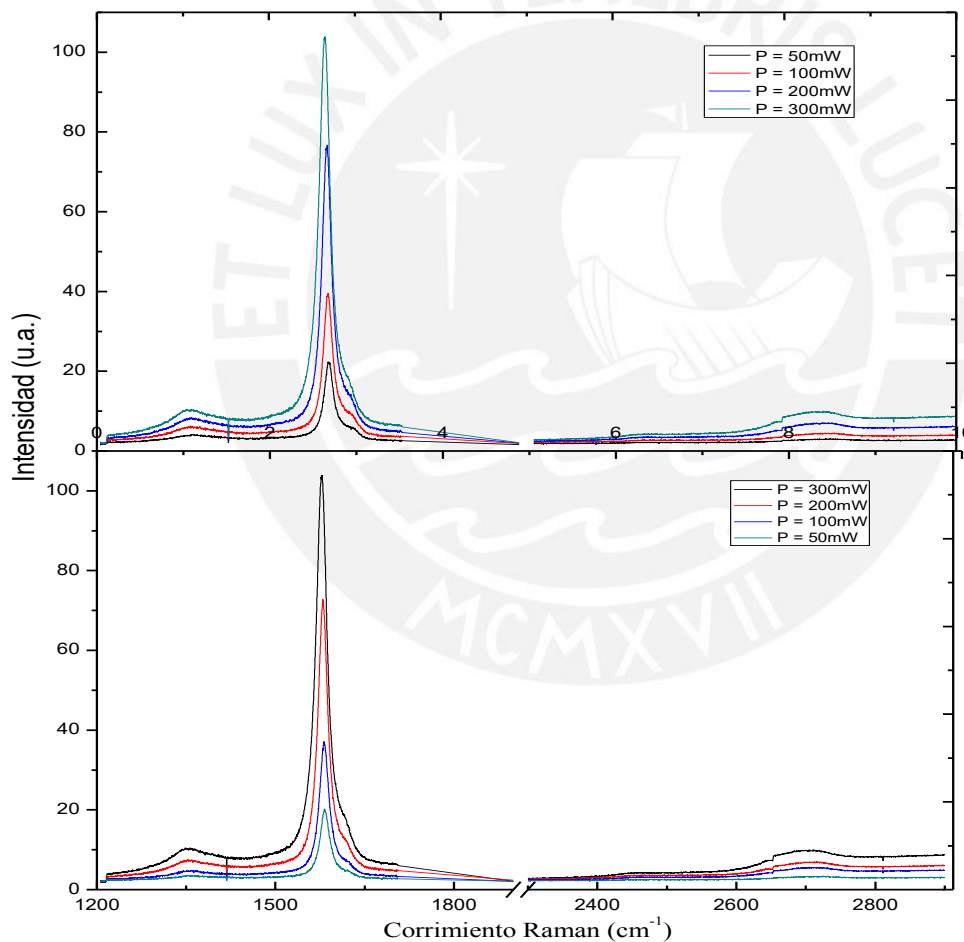


Figura 4.13: Grafica de los espectros de la MOG. a) Variando potencia desde 50mW a 300mW y b) Variando potencia desde 300mW a 50mW

La banda G (banda de primer orden) presenta un pico alrededor de 1578 cm^{-1} , se aprecia la presencia de las banda D, en y la banda 2D en los espectros. Todos los tipos de materiales de carbono sp^2 muestran un pico intenso en un rango de $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, El pico 2D que aparece alrededor de 2700cm^{-1} , es el resultado de un proceso de segundo orden, donde ocurre doble resonancia, esta banda se utilizara para determinar el número de capas de grafeno [63]. Este pico es más estrecho con respecto al pico 2D de la MG según se muestra en la figura 4.10.

“La banda D está directamente relacionado con el grado de desorden estructural estructural” [47]. El pico D se origina a partir de un proceso de fonón de segundo orden, que involucra dos fonones ópticos cerca del punto K. El origen de esta banda es debido a la vibración en los enlaces sp^2 y sp^3 de los átomos de carbono, la intensidad de esta banda puede ser atribuida a efectos de resonancia [80]. Además aparece la banda 2D que corresponde a los efectos de doble resonancia.

Como se mencionó en el capítulo 2, la razón I_D/I_G en espectroscopia Raman puede usarse para determinar la distancia entre defectos en grafenos. Para el OG, esta razón tiene el valor alrededor de 1 (laser con excitación de 532 nm) [64]. Además aumenta conforme aumenta la distancia media entre los defectos (L_D), resultando una estructura de carbono más amorfo, atenuando los picos Raman. Además para que se produzca un pico D, un portador de carga debe ser excitado e inelásticamente, luego es dispersado por un fonón, posteriormente, debe ocurrir una segunda dispersión elástica por un defecto o una zona límite para dar como resultado la recombinación.

En la figura 4.14 se aprecia la razón I_D/I_G con respecto a las potencias de la muestra de MOG. Como habíamos mencionado en los capítulos anteriores, la medición se realizó, aumentando la potencia hasta 300mW y a partir de ahí disminuyendo potencia hasta 50mW . La razón de intensidades de la banda D y G, disminuye conforme aumenta la potencia. Particularmente las mediciones, en aumento de potencia, difieren ligeramente, con la disminución de la potencia.

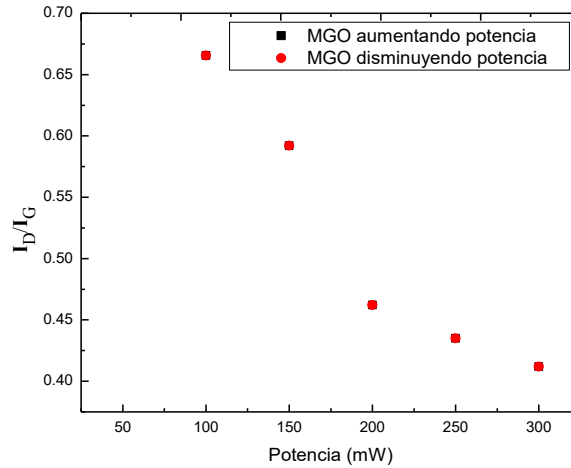


Figura 14. La razón de I_D/I_G en función de las potencias (aumentando y disminuyendo) en la muestra de la MOG

Conforme aumenta la potencia la anchura de borde va aumentando, sin embargo, las mediciones realizadas muestran que hay una diferencia entre las mediciones aumentando y disminuyendo potencia.

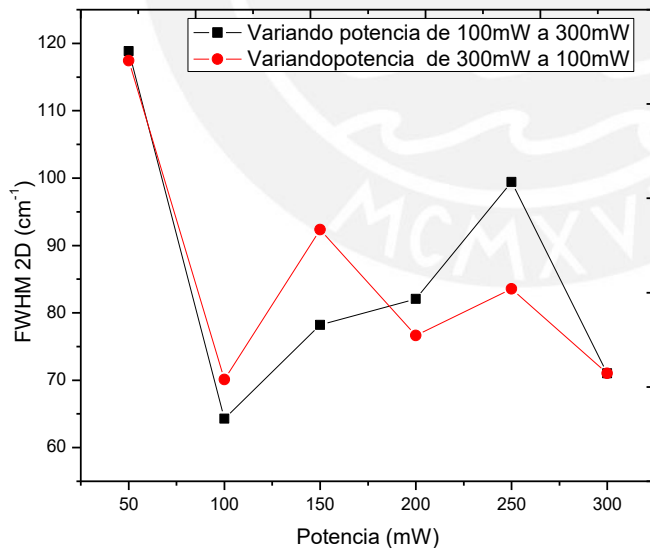


Figura 4.15: Ancho a media altura de la banda 2D, de la MGO en función de las potencias.

La banda 2D de muestra, presenta picos amplios y débiles figura 13, en comparación con la banda 2D de la MG, se puede decir que es menos simétrica, esto es un indicador del desorden estructural en la MOG, debido a la presencia de los grupos funcionales

oxigenados [60], la intensidad de la banda 2D del grafeno se reduce y es reemplazada por un bulto, cuando hay un alto grado de desorden [65]. En la investigación de D. Berman [65], la banda 2D de la multicapa de óxido de grafeno es ensanchada y no bien definida, de esta afirmación, se puede deducir que el FWHM para la banda 2D de la MOG, debería ser mayor que para la MG, lo cual va de acorde con los resultados obtenidos de este trabajo de investigación (figuras 4.11 y 4.15).

En la figura 4.15 se puede ver que el FWHM para la multicapa, varía regularmente con las potencias ($\Delta_{FWHM} \approx 10\text{cm}^{-1}$), el rango de estas variaciones son de 71 a 118 cm^{-1} , hay un salto considerable en el FWHM para la potencia de 50mW, para las demás potencias las variaciones son menores, sin embargo son estos cambios tienen comportamientos similares, para los casos aumentando la potencia (de 100mW a 300mW) y disminuyendo la potencia (de 300mW a 100mW). Por todo lo expuesto se puede afirmar que hay influencia de la potencia del láser en la estructura de la multicapa de óxido de grafeno.

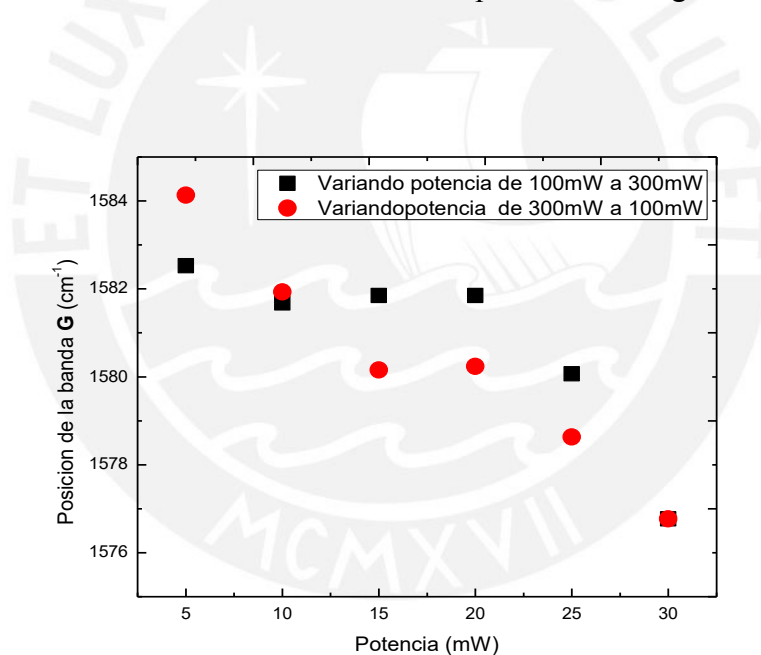


Figura 4.16. Posición de la banda G en función de las potencias en la muestra MOG

La posición de la banda G, presenta ligeros desplazamientos hacia valores menores que 1584 cm^{-1} , tanto en aumento de potencia, como en disminución de potencia.

La figura 4.17, muestra posición de la banda 2D. Los valores de la posición se desplazan hacia valores ligeramente menores que 2714 cm^{-1} , conforme aumenta la potencia. Se puede ver los valores de las posiciones registradas, aumentando y disminuyendo la potencia presentan el mismo comportamiento, sin embargo estas difieren en valores ($\approx 2\text{cm}^{-1}$)

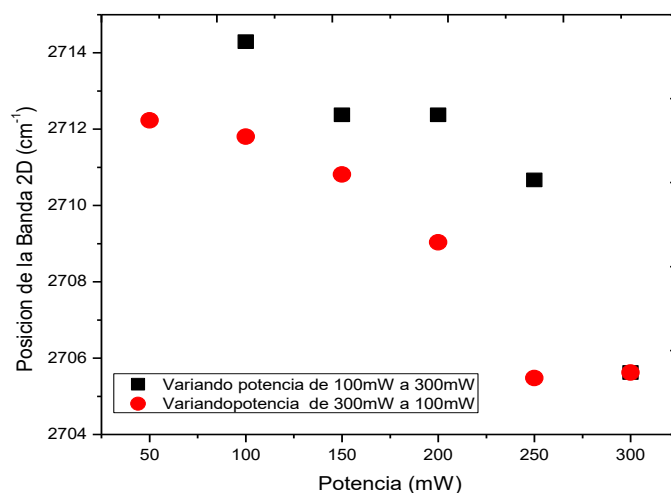


Figura 4.17: Posición de la banda 2D en función de la potencia. Aumentando la potencia y disminuyendo potencia en la muestra MOG.

4.4.3 Multicapas de Oxido de Grafeno Reducido (MOGR)

La figura 18 muestra los espectros de MOGR en función de las potencias, dichos espectros presentan dos picos uno prominente principal que vendría ser la banda G (1575 cm^{-1}) y otro muy atenuado (banda G $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$).

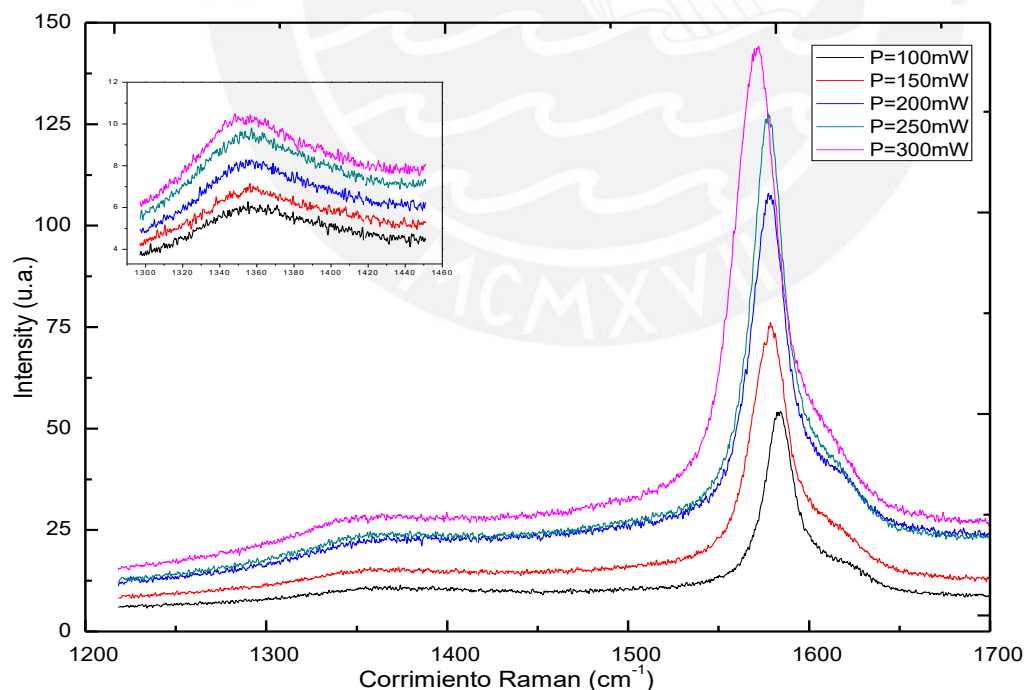


Figura 4.18. Espectro Raman de la banda G del MOGR para diferentes potencias. Inset up: Tramo del espectro de la banda D de la MOG.

La atenuación de la banda D se debe a que con la reducción térmica, la mayoría de los grupos funcionales son removidos, esta afirmación podemos lo podemos corroborar en la parte superior de la misma figura, donde se muestra la banda D de la MOG con un pico más pronunciado.

En los espectros también se puede visualizar que, el corrimiento Raman correspondiente a la banda G, se desplaza hacia valores menores conforme aumenta la potencia, este hecho se puede apreciar mejor en la figura 19, sin embargo los espectros presentan el mismo comportamiento, donde, la banda G presenta una ligera protuberancia alrededor de 1600 cm^{-1} , además se resaltar que, para la potencia de 100 mW , la banda D, es casi inapreciable, para valores mayores de dicha potencia, esta banda, se torna más pronunciada.

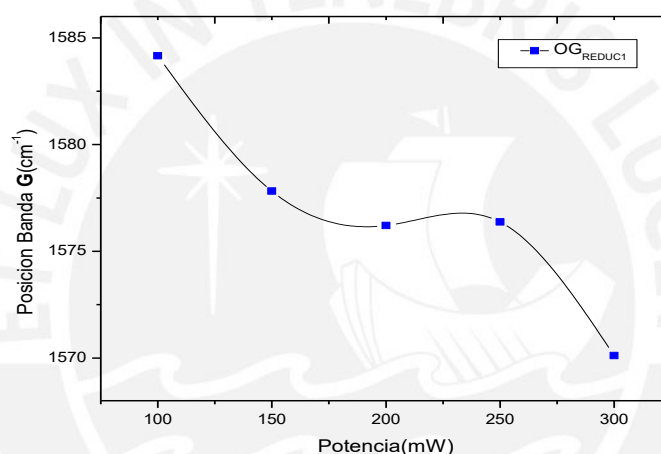


Figura 4. 19: Posición del pico de la banda G del espectro Raman en función de la potencia del láser ($\lambda= 532\text{nm}$) para la MOGR.

Otra información importante que se puede obtener de los espectros Raman es a razón de las intensidades de la bandas D y G, La figura 4.20 muestra esta razón en función de las potencias Raman, para el caso de la MOGR. El rango de valores es de 0.07 a 0.12, estos valores son pequeños en comparación con los valores de la razón, mostrados en la figura 14, se podría decir que estos resultados eran predecibles, debido a que la banda D, del espectro Raman correspondiente a la MOGR, se reduce considerablemente, como se pudo apreciar en la figura 4.18.

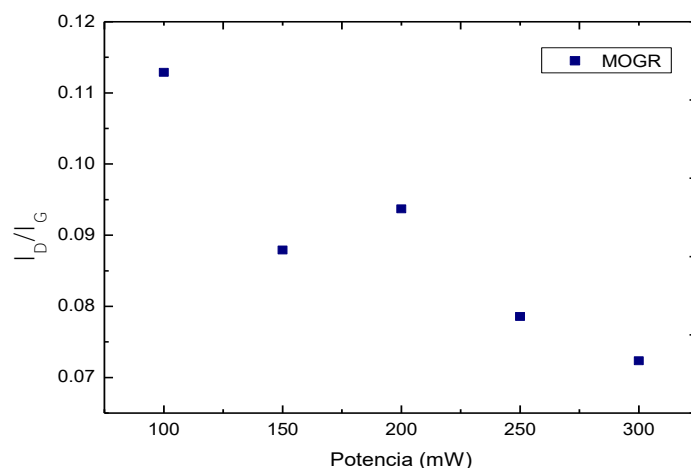


Figura 4.20: Razón de las intensidades de la banda D y G en función de las potencias del láser para la muestra MOGR ($\lambda=532\text{nm}$).

4.4.4 Multicapa de Oxido de Grafeno – Multicapa de Oxido de Grafeno Reducido y Multicapa de Grafeno

En esta sección se muestra los resultados comparativos entre la multicapa de óxido de grafeno y multicapa de óxido de grafeno reducido.

La figura 22 muestra la relación de las intensidades de las bandas D y G respectivamente, esta relación se utiliza ampliamente para evaluar la calidad de los materiales de carbono [66]. Según Roy [67], la razón I_D/I_G , es una medida de la aromaticidad y restauración de los dominios grafíticos del OG, además afirma que un pequeño cambio en dicha relación puede indicar el grado de grafitización. Se puede decir que, la razón entre la intensidades de los picos representa el trastorno en la muestra, por tanto, si esta tasa aumenta, el grado de trastorno también aumentaría [68], Beams y Cancado también afirman lo mismo. Sin embargo esta afirmación se debe tomar con cuidado, pues hay resultados de otras investigaciones como es el caso de como Bernard [69], donde la tasa de la intensidades de los picos I_D/I_G aumenta hasta cierta temperatura, luego disminuye si la temperatura sigue aumentando.

La figura 4.21, muestra la razón I_D/I_G , para la MOG y MOGR, donde se puede ver que, los valores mayores de esta razón, corresponden a la MOG, por tanto, puede afirmar que, la MOG presenta mayores defectos, esta afirmación se considera correcta, tomando en cuenta los resultados la gráfica 4.18, donde la intensidad de banda D es mayor para la MOG, que

para la MOGR (la intensidad de la banda disminuye considerablemente), y considerando que, la presencia de la banda D indica desorden estructural o defecto en la muestra [70]. En algunos trabajos de investigación donde trabajaron con temperaturas entre 100° y 200°C, la razón I_D/I_G se mantuvo casi sin cambios, esto se justificó con el hecho aumentar lentamente la temperatura [71]. Se puede decir que en este caso la variación también fue lenta hasta un valor de 150°C, sin embargo la razón I_D/I_G para la multicapa de óxido de grafeno reducido, esta razón, si disminuye. Este comportamiento se atribuye a que, en el proceso de reducción la eliminación de los grupos funcionales se realizó con menos tensión estructural. La diferencia de la razón I_D/I_G entre ambas multicapas, es aproximadamente 0,15.

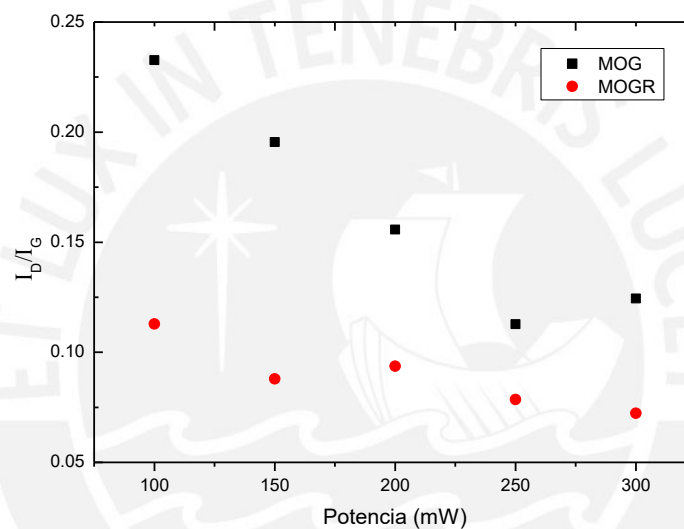


Figura 4.21: Grafica de la razón de las intensidades de la banda D y G de la MOG y MOGR en función de las potencias del láser ($\lambda=532\text{nm}$).

Una característica resaltante que se aprecia en la figura 22 es que la relación I_D/I_G de la multicapa de óxido de grafeno reducido es más estable que la multicapa de óxido de grafeno, cuando varía la potencia del láser, este hecho se atribuye a la disminución de dominios grafíticos en la multicapa de óxido de grafeno [72]. Este hecho produce sensibilidad en la MOG, lo cual se manifiesta al variar la de potencia del láser.

Como se discutió en el análisis de las figuras 4.11 y 4.15, el ancho de borde a media altura en la banda G es una medida directa del nivel de dopaje en el grafeno, esto corrobora los resultados mostrados en la figura 4.22 donde se puede apreciar que el FWHM, es mayor en la MOG, en comparación con la MOGR y la MG, “este hecho es un indicador de la superposición de las configuraciones de enlaces de carbono” [51]. En este estudio, se pone

mayor énfasis en la comparación de las muestras de MOG y MOGR, para analizar el efecto de la reducción en la MOG.

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (2)$$

En hay una relación directa de la frecuencia de vibración con la constante de rigidez K, dicha constante supone con un parámetro relacionado con la fuerza o dureza del enlace. En las MOGR, se supone, deberían ser menores frecuencias debido al ablandamiento del enlace C-C, sin embargo, ocurre que las frecuencias son mayores (menores números de onda). Esto se puede asociar, a que al reducir el OG (la muestra), este presenta defectos, entre esos, tenemos vacancias, los defectos pueden ser defectos topológicos (pentágonos, Heptagones o sus combinaciones), defectos extendidos como bordes, grietas, huecos, etc.

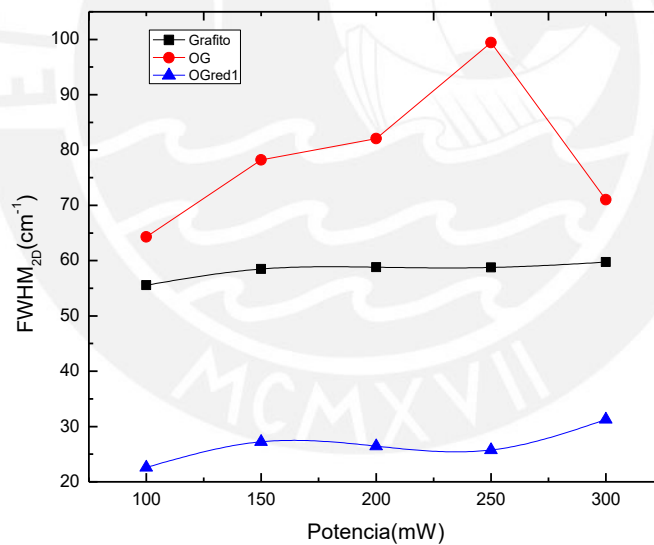


Figura 4.22: Grafica de la variación de ancho a media altura de la banda G, en función de la potencia del láser ($\lambda= 532\text{nm}$) para las MG, MOG y MOGR.

Por otro lado se aprecia que, las tres multicapas muestran casi el mismo comportamiento con la variación de la potencia del láser, la tendencia es a tomar valores menores de FWHM.

El desplazamiento de la señal de la banda G, hacia valores menores de números de onda cuando aumenta la temperatura la muestra, se puede interpretar basándonos en la ecuación (2), que es la expresión de la frecuencia de un oscilador.

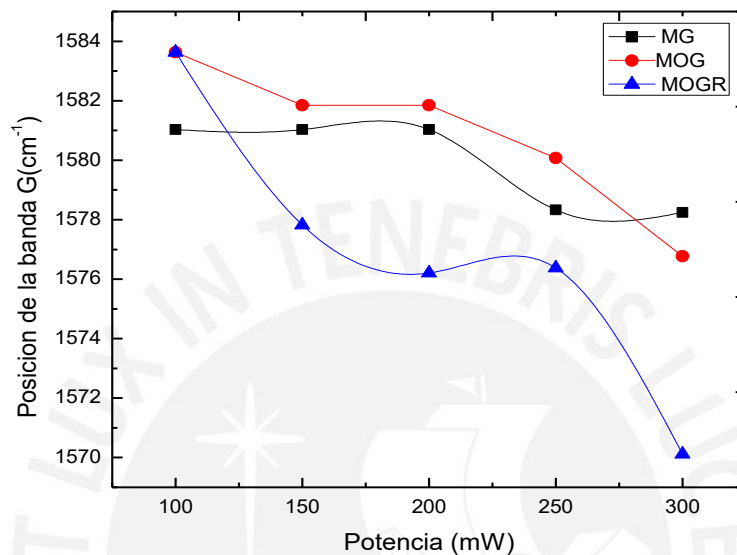


Figura 4.23. Gráfica de la posición de los picos de la banda G, en función de la potencia del láser ($\lambda_L=532\text{nm}$) para las MG, MOG y MOGR.

Aquí también se puede afirmar que hay influencia de la potencia del láser en la posición de la banda G para las tres multicapas (MG, MOG y MOGR), si bien es cierto que varían se puede decir que presentan el mismo comportamiento al aumentar las potencias, adicionalmente a eso se nota que cuando la potencia aumenta las posiciones se desplazan a frecuencias mayores, se puede deducir que con el aumento de la potencia, de alguna manera aumento la temperatura en la muestra, alterando la vibración de fonones. El cambio de frecuencia de los fonones con la temperatura es una manifestación de los términos inarmónicos en la energía potencial de la red [60].

En la figura 4.24 muestra los espectros Raman de la banda D y G para las tres multicapas, MG, MOG y MOGR. Se aprecia el desplazamiento del pico de la banda G, en la MOG y MOGR. Se aprecia claramente que el pico de la banda G de la MOGR, desplaza hacia valores menores de números de onda. Debido a la reducción térmica, ocurre un desplazamiento del lineal del pico de la banda G, esto debido al aumento de acoplamiento

anarmónico de fonones y el aumento de la expansión térmica en la red [32]. En la misma figura se puede notar la reducción de la banda D en la MOGR, comparándolo con la MOG, ese hecho, también se vio en la figura 18. La disminución de la banda D, está asociada a la reducción térmica, donde se produce la desoxigenación en la muestra, lo que contribuye a una modificación estructural debido a la reducción de grupos funcionales oxigenados y la reducción gradual de las conjugaciones entre los átomos de carbono durante dicho proceso.

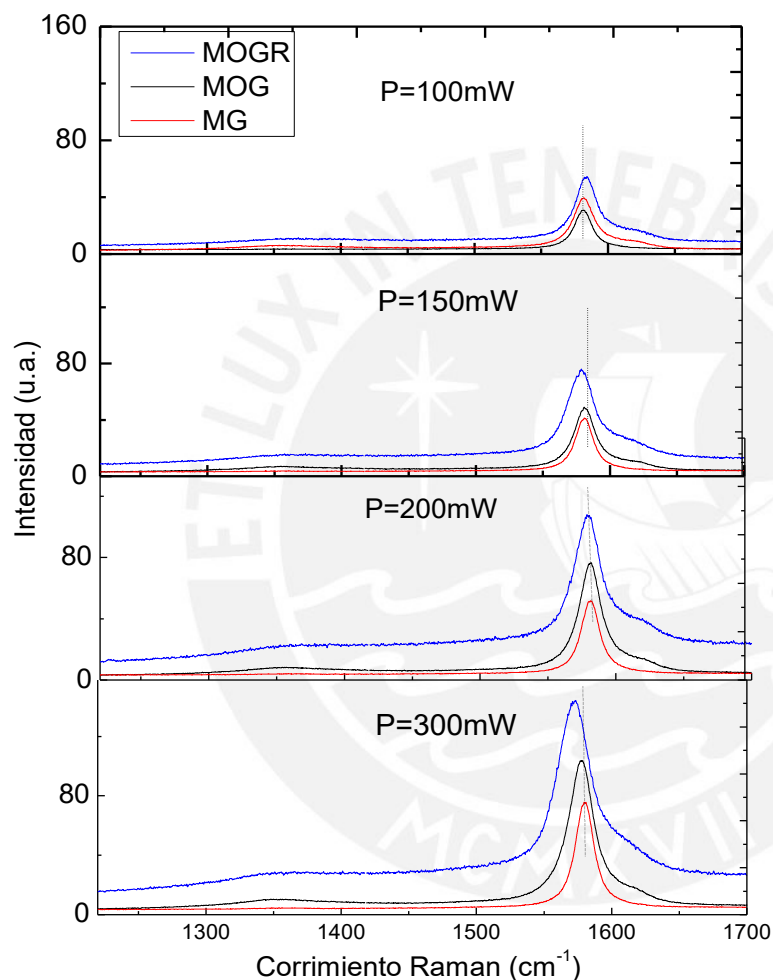


Figura 4.24: Espectros Raman de la banda D y G en MG, OG y MOGR, para potencias de laser de: 100, 150, 200 y 300 mW. ($\lambda_L= 532\text{nm}$).

En esta figura 4.24, se ve con más notoriedad que, los desplazamientos de la banda G, son hacia valores menores de números de onda, la justificación respectiva se dio en la discusión de la figura 24, donde resalta también los cambios las posiciones de la banda G, para las respectivas variaciones de potencia del láser.

En la figura 4.25. Se tiene la distancia de defectos (tamaño del cristalito) para las MOG y MOGR (T=150°C). Estos resultados son la proyección de los resultados mostrados en la gráfica 4.23.

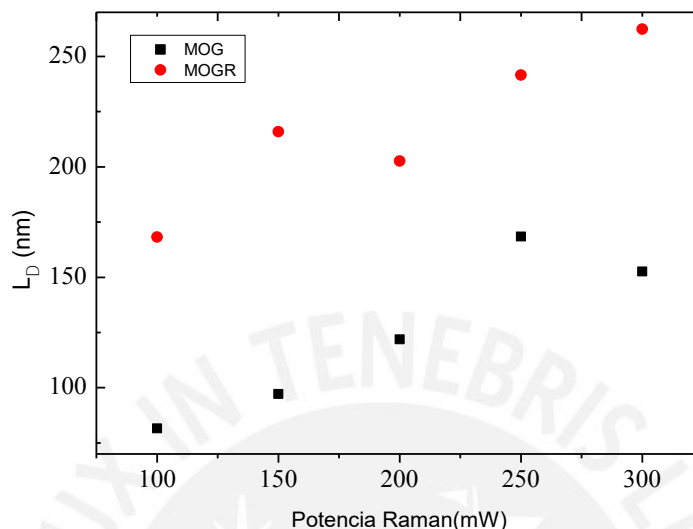


Figura 4.25: Distancia de defectos L_D o tamaño del cristalito L_a o para la MOG y MOGR en función de las diferentes potencias del láser ($\lambda_L = 532\text{nm}$) sobre la muestra.

Para cuantificar estos defectos se utilizó la siguiente ecuación (referida anteriormente en el capítulo 2

$$L_a^2(\text{nm}^2) = \frac{(4.3 \pm 1.3) \times 10^3}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3)$$

Donde, E_L , es la energía de excitación igual a 2.33 eV ($\lambda_L = 532\text{nm}$), I_D e I_G corresponden a la intensidad de la banda D y G respectivamente.

De los resultados mostrados en la gráfica 26, se puede notar que, la reducción tiene un(os) efecto(s) en la medida del L_D , estos valores son mayores para las multicapas de óxido de grafeno reducido térmicamente (MOGR). Estos valores están inversamente relacionados con la razón I_D/I_G , por lo mismo, se verifica que, los valores son los esperados a partir del análisis de las gráficas, para ambas muestras (MOG y MOGR). La diferencia de la distancia entre defectos entre ambas multicapas es aproximadamente de 50nm.

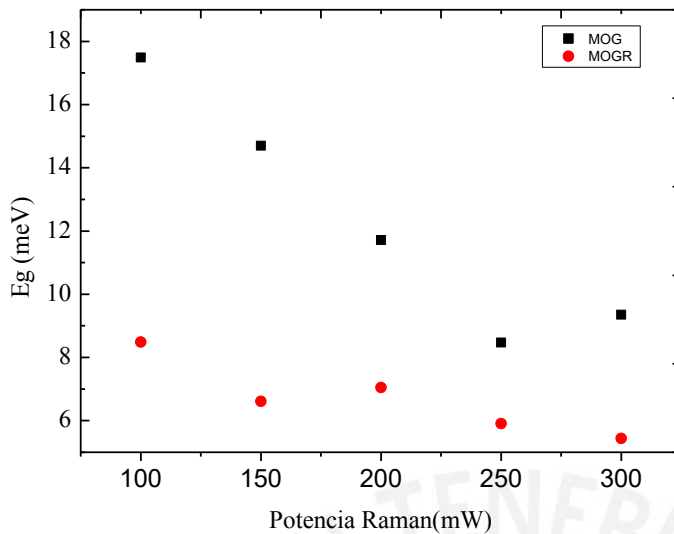


Figura 4.26: Ancho de banda óptico (E_g) de la MOG y MOGR, en función de las diferentes potencias del láser (longitud de onda igual a 532nm).

El ancho de banda (E_g) en los semiconductores es de mucho interés para el estudio de propiedades optoelectrónicas en materiales derivados de carbono. En este trabajo se consideró de mucha importancia, el análisis del E_g en las multicapas. Nuevamente se afirma, que los resultados son esperados, según el análisis correspondiente a la figura 26 y utilizando la ecuación 22, se calcularon los valores de la E_g para las MOG y MOGR respectivamente.

Haciendo un análisis general de todos los resultados, se puede afirmar que, ambas multicapas son semiconductoras (presentan un ancho de banda). Los valores de E_g , son pequeños, comparados con otros trabajos, donde la E_g , para óxido de grafeno reducido químicamente, es de 2,2 a 2,8 eV [73] [74] y dichos valores son más pequeños aun, que otro de óxido de grafeno reducido térmicamente, donde el intervalo de valores de E_g es de 4,13 a 4,23 eV [75].

De la misma figura se puede apreciar que, la energía de ancho de banda para la MOGR es menor que la MOG, se deducir que MOGR, requerirá una pequeña energía para excitar un electrón desde la banda de valencia. El hecho de reducir térmicamente la multicapa de óxido de grafeno, resulta en cierta forma ventajosa, en el caso de requerir menor ancho de banda [74].

El resultado es equivalente a minimizar el ancho de banda en un semiconductor, mediante dopaje [66].

El valor pequeño en el ancho de banda, en este caso se atribuye al aumento de temperatura de forma controlada en el proceso de reducción, considerándose como una ventaja, regular la temperatura, bajo este mecanismo explicado en el capítulo 3.

Para las MOG y MOGR, la energía del ancho de banda varía ante un aumento de potencia este hecho se aprecia claramente en la figura 4.26, donde los resultados exhiben diferente comportamiento para ambas multicapas, con el aumento de la potencia del láser. Las MOG son más sensibles a las variaciones de potencia del láser, mientras que las MOGR, son más estables ante las variaciones de dichas potencias, la estabilidad se debería a que en la reducción térmica se incrementa el tamaño de los dominios sp^2 , teniendo así una estructura más ordenada. La sensibilidad en la MOG, se debería a que en la red de la multicapa contiene los átomos de carbono con presencia de los grupos funcionales, donde se forman las hibridaciones sp^2/sp^3 .

Finalmente, se puede afirmar, que hay una influencia de la potencia del láser en las propiedades optoelectrónicas. Como ya se vino analizando en los resultados anteriores, el cambio de potencia del láser, genera un ligero aumento de temperatura en la nanoestructura (de poco espesor y oscura), este exceso de energía térmica, se manifiesta mediante la emisión de fonones, alterando estas vibraciones cuantizadas en la nanoestructura, además, este ligero aumento de temperatura, ocurre de manera súbita (tiempo muy corto), generando tensiones en nano-estructura (MOG y MOGR).

5: Conclusiones

- Se obtuvo las multicapa de óxido de grafeno, utilizando el método de Hummers modificado, se verificó el proceso de oxidación, mediante la espectroscopia FTIR. La reducción de las multicapas obtenidas, se realizó mediante un proceso térmico, posteriormente se caracterizó y evaluó la calidad de dichas multicapas, mediante microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido SEM.
- Se estudió las propiedades optoelectrónicas de las multicapas de óxido de grafeno (MOG) y multicapas de óxido de grafeno reducido (MOGR), utilizando la espectroscopia Raman, este estudio se realizó variando la potencia del láser sobre las multicapas, verificándose su influencia sobre las multicapas, esto, debido a un ligero incremento de temperatura al aumentar la potencia del láser, ya que el incremento de energía térmica, genera emisión de fonones, traducido en una tensión térmica.
- El hecho de que las multicapas de óxido de grafeno reducido (MOGR), presente menor ancho de banda que en las multicapas de óxido de grafeno (MGO), brinda una alternativa para usar este tipo de nano-estructura en la construcción y diseño de dispositivos que requieran alta movilidad de carga, mejorando así su conductividad
- El mecanismo controlado en el aumento de la temperatura durante la reducción, brinda resultados óptimos, como la reducción de los defectos y el ancho de banda respectivamente.
- El mecanismo controlado en el aumento de la temperatura durante la reducción, brinda resultados óptimos, como la reducción de los defectos y el ancho de banda respectivamente.
- Evaluando la estabilidad en las diferentes graficas mostradas, se puede concluir que conviene trabajar la MOG y MOGR para potencias hasta de 150mW.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T.D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Pergamon (1999), 1-4
- [2] M. Martínez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, de Secretariado de publicaciones, 1990. ISBN 84-86809-33-9, 376, 10-49
- [3] Pan, Bitao, et al. "Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon." *Science advances* 1.9 (2015) e1500857..
- [4] Pierson, Hugh O. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew, (2012)
- [5] Entegris Inc., *Properties and Characteristic of Graphite* (2013) 4-24
- [6] Chung, D. D. L. "Review graphite." *Journal of materials science* 37.8 (2002): 1475-1489
- [7] Pierson, Hugh O. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew, (2012) 43-44, 50-62
- [8] Neto, AH Castro, et al. "The electronic properties of graphene." *Reviews of modern physics* 81.1 (2009) 109
- [9] Novoselov, S. "The Nobel Prize in Physics 2010 honours two scientists, who have made the decisive contributions to this development. They are Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov, both at the University of Manchester, UK. They have succeeded in producing, isolating, identifying and characterizing graphene." (2010).
- [10] G K. Novoselov, A. Geim, V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, V. Dubonos, V. Grigorieva, A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science, 306 (2004)

-
- [11] Young, Andrea F., and Philip Kim. "Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions." *Nature Physics* 5.3 (2009): 222
- [12] Chang, Haixin, and Hongkai Wu. "Graphene-based nanomaterials: Synthesis, properties, and optical and optoelectronic applications." *Advanced Functional Materials* 23.16 (2013) 1984-1997
- [13] de Parga, Amadeo L. Vázquez. "Ha nacido una estrella. El grafeno." *Anales de Química*. Vol. 107. No. 3. (2011) 213–220
- [14] Bonaccorso, Francesco, et al. "Graphene photonics and optoelectronics." *Nature photonics* 4.9 (2010) 611.
- [15] K. S. Novoselov¹, V. I. Fal'ko², L. Colombo³, P. R. Gellert⁴, M. G. Schwab⁵ & K. Kim⁶; A roadmap for graphene; *nature* 490 (2012) 192-195
- [16] San-Jose, Pablo, et al. "Stacking boundaries and transport in bilayer graphene." *Nano letters* 14.4 (2014): 2052-2057
- [17] Tan, P. H., et al. "The shear mode of multilayer graphene." *Nature materials* 11.4 (2012) 294.666-669
- [18] Eda, Goki, and Manish Chhowalla. "Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics." *Advanced materials* 22.22 (2010) 2392-2415.
- [19] Galán, Carlos, and C. Vera Martin. "Espeleotemas de magnetita, hematita, yeso, ópalo-A, y otros minerales secundarios en una cueva del pseudokarst de Jaizkibel: Caracterización por espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX) y espectrometría por dispersión de energía." *Pag web aranzadi-sciences. org*, Archivo PDF (2010) 2-5.
- [20] Ritter, Kyle A., and Joseph W. Lyding. "The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons." *Nature materials* 8.3 (2009) 235.
- [21] Gao, Wei, et al. "New insights into the structure and reduction of graphite oxide." *Nature chemistry* 1.5 (2009) 403.

-
- [22] Mkhoyan, K. A. "KA Mkhoyan, AW Contryman, J. Silcox, DA Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, and M. Chhowalla, Nano Lett. 9, 1058 (2009)." *Nano Lett.* 9 (2009) 1058-1063
- [23] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature* 448 (2007) 457-460.
- [24] Mu, Jiuke, et al. "Origami-inspired active graphene-based paper for programmable instant self-folding walking devices." *Science Advances* 1.10 (2015): e1500533.
- [25] Lu, Jun, et al. "A nanostructured cathode architecture for low charge overpotential in lithium-oxygen batteries." *Nature communications* 4 (2013) 2383.
- [26] Robinson, J. T., et al. "NO₂ and humidity sensing characteristics of few-layer graphene." *Nano Lett* 8 (2008): 3137.
- [27] Toda, Kei, Ryo Furue, and Shinya Hayami. "Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: a review." *Analytica chimica acta* 878 (2015): 43-53
- [28] Wang, Ying, et al. "Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology." *Trends in biotechnology* 29.5 (2011): 205-212.
- [29] Hegab H M and Zou L. *Journal of Membrane Science* 2015 484 95.
- [30] Do Sul, Campus Caçapava. "2D nanoporous membrane for cation removal from water: effects of ionic valence, membrane hydrophobicity and pore size Mateus Henrique Köhler, José Rafael Bordin, 2, b) and Marcia C. Barbosa1 Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051, 91501-970, Porto Alegre, Brazil." *arXiv preprint arXiv:1802.03094* (2018).
- [31] Karteri, Ibrahim, Şükrü Karataş, and Fahrettin Yakuphanoglu. "Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectric layers based on thin film transistor." *Applied Surface Science* 318 (2014) 74-78

-
- [32] Becerril, Héctor A., et al. "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors." *ACS nano* 2.3 (2008) 463-470.
- [33] Zhu, Yanwu, et al. "Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets." *ACS nano* 4.2 (2010): 1227-1233.
- [34] Chen, Lei, et al. "Epoxy shape-memory polymer reinforced by thermally reduced graphene oxide: Influence of processing techniques." *Journal of Applied Polymer Science* 132.38 (2015)
- [35] Eda, Goki, Giovanni Fanchini, and Manish Chhowalla. "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material." *Nature nanotechnology* 3.5 (2008): 270..
- [36] Lanche, Ruben, et al. "Graphite oxide multilayers for device fabrication: Enzyme-based electrical sensing of glucose." *physica status solidi (a)* 212.6 (2015): 1335-1341
- [37] Eda, Goki, Giovanni Fanchini, and Manish Chhowalla. "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material." *Nature nanotechnology* 3.5 (2008): 270.
- [38] Cançado, L. Gustavo, et al. "Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies." *Nano letters* 11.8 (2011)3190-3196.
- [39] Garzó Rodríguez González, Claramaría, and Oxana Vasilievna Kharissova. "Propiedades y aplicaciones del grafeno." *Ingenierías* 11.38 (2008): 17-23.
- [40] Gar Feng, Chang-Ping, et al. "A facile route to fabricate highly anisotropic thermally conductive elastomeric POE/NG composites for thermal management." *Advanced Materials Interfaces* 5.2 (2018) 1700946.
- [41] Bo, Zheng, et al. "Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications." *Scientific reports* 4 (2014): 4684.

-
- [42] Xu, Xiaobao, et al. "Electrochemically reduced graphene oxide multilayer films as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells." *Scientific reports* 3 (2013): 1489.
- [43] Robinson, Jeremy T., et al. "Reduced graphene oxide molecular sensors." *Nano letters* 8.10 (2008) 3137-3140.
- [44] White, Sheri N. "Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals." *Chemical Geology* 259.3-4 (2009) 240-252
- [45] Dresselhaus, Mildred S., et al. "Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy." *Nano letters* 10.3 (2010): 751-758...
- [46] Ferrari, Andrea C. "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects." *Solid state communications* 143.1-2 (2007): 47-57
- [47] Tuinstra, F., and J. Lo Koenig. "Raman spectrum of graphite." *The Journal of Chemical Physics* 53.3 (1970): 1126-1130
- [48] Krawczyk, Coleman. "The Raman Effect." 1-2
- [49] Peláez Simón, Javier. "Modelo teórico-experimental del efecto Raman aplicado a la identificación de pigmentos." (2010).
- [50] Malard, L. M., et al. "Raman spectroscopy in graphene." *Physics Reports* 473.5-6 (2009): 51-87.
- [51] Ferrari, Andrea C., et al. "Raman spectrum of graphene and graphene layers." *Physical review letters* 97.18 (2006): 187401...
- [52] González Carmona, José, María AH Vozmediano, and Francisco Guinea. "Electrónica del grafeno." (2010).43-45
- [53] Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H.; Vilane, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; chete, C. A.; Jorio, A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene, *Carbon* (2010), 48, 1592–1597

-
- [54] Ferrari, Andrea C., and John Robertson. "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon." *Physical review B* 61.20 (2000): 14095
- [55] Acik, Muge, et al. "The role of intercalated water in multilayered graphene oxide." *ACS nano* 4.10 (2010): 5861-5868
- [56] Chen, Sheng, et al. "Facile solvothermal synthesis of graphene–MnOOH nanocomposites." *Journal of Solid State Chemistry* 183.11 (2010): 2552-2557.
- [57] Das, Anindya, et al. "Doping in carbon nanotubes probed by Raman and transport measurements." *Physical review letters* 99.13 (2007): 136803.
- [58] Suryanarayana, Challapalli, and M. Grant Norton. *X-ray diffraction: a practical approach*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [59] Wall, Mark. "The Raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness." *Thermo Scientific-Application Note* 52252 (2011).
- [60] Calizo, I., et al. "Spectroscopic Raman nanometrology of graphene and graphene multilayers on arbitrary substrates." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 109. No. 1. IOP Publishing, 2008.
- [61] Wall, Mark. "The Raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness." *Thermo Scientific-Application Note* 52252 (2011).
- [62] Wang, Han, et al. "Graphene frequency multipliers." *IEEE Electron Device Letters* 30.5 (2009) 547-549.
- [63] Eda, Goki, and Manish Chhowalla. "Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics." *Advanced materials* 22.22 (2010): 2392-2415.

-
- [64] Sharma, Aditya, et al. "Structural, electronic structure and antibacterial properties of graphene-oxide nano-sheets." *Chemical Physics Letters* 698 (2018): 85-92.
- [65] Berman, Diana, et al. "Nanoscale friction properties of graphene and graphene oxide." *Diamond and Related Materials* 54 (2015): 91-96.
- [66] Pachfule, Pradip, et al. "Fabrication of carbon nanorods and graphene nanoribbons from a metal–organic framework." *Nature chemistry* 8.7 (2016): 718.
- [67] Roy, Rajarshi, et al. "Role of oxygen functionality on the band structure evolution and conductance of reduced graphene oxide." *Chemical Physics Letters* 677 (2017): 80-86.
- [68] Zabel, Jakob, et al. "Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: bubbles and balloons." *Nano letters* 12.2 (2012): 617-621.
- [69] Bernard, Serge, et al. "XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis." *Carbon* 48.9 (2010): 2506-2516.
- [70] Claramunt, Sergi, et al. "The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide." *The Journal of Physical Chemistry C* 119.18 (2015): 10123-10129.
- [71] Chen, Xianjue, et al. "Rapid thermal decomposition of confined graphene oxide films in air." *Carbon* 101 (2016): 71-76.
- [72] Huh, Seung Hun. "Thermal reduction of graphene oxide." *Physics and Applications of Graphene-Experiments*. IntechOpen, 2011.
- [73] Velasco-Soto, M. A., et al. "Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents." *Carbon* 93 (2015): 967-973.
- [74] Putri, Lutfi Kurnianditia, et al. "Graphene oxide: exploiting its unique properties toward visible-light-driven photocatalysis." *Applied Materials Today* 4 (2016) 9-16.

-
- [75] Tu, Nguyen Dien Kha, et al. "Remarkable conversion between n-and p-type reduced graphene oxide on varying the thermal annealing temperature." *Chemistry of Materials* 27.21 (2015) 7362-7369



7. Anexos

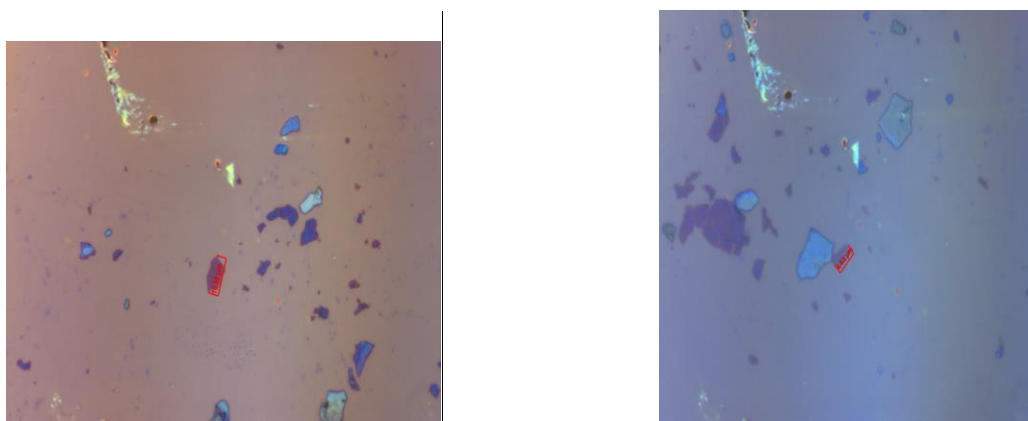
1. Microscopia óptica de muestras de grafito grafito



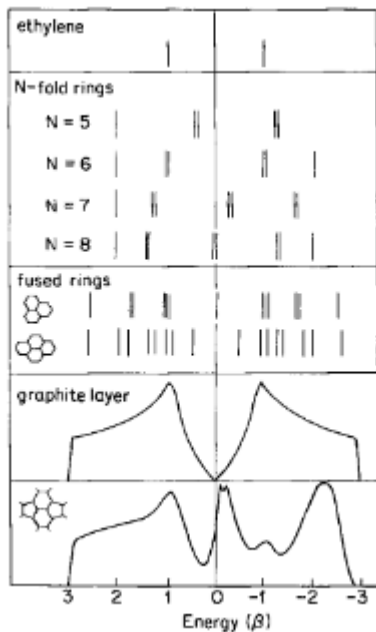
2. Microscopia óptica de muestras de las multicapas oxido de oxido de grafeno reducido



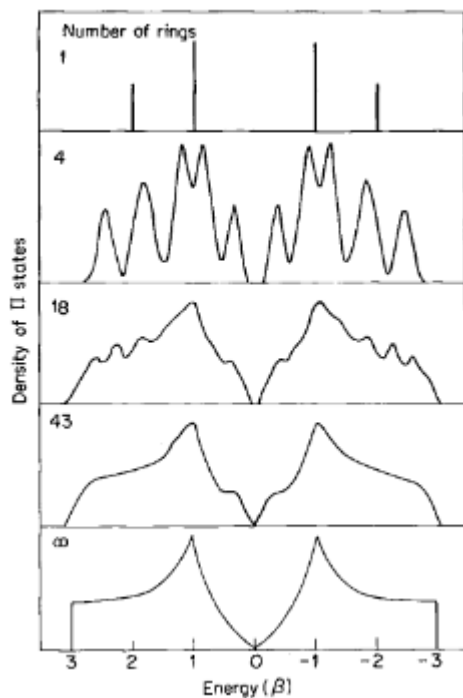
3. Microscopia óptica de muestras de las multicapas oxido de óxido de grafeno



4. Carbón amorfo



niveles de energía de, niveles de energía de etileno, anillos planares con $N = 5, 6, 7, 8$, tres y cuatro anillos aromáticos, una sola capa de grafito y una capa de grafito que contiene dos anillos de 5 y dos anillos de 7 anillos plegados.



Densidad de banda de estados para grupos compactos de anillos fusionados de 6 veces de tamaño creciente

Los grupos menos compactos tienen huecos más pequeños. La Figura 23 también muestra la variación de E_g para el caso de una fila lineal de anillos fusionados. Ahora se encuentra que E_g disminuye en última instancia bastante rápidamente de acuerdo con

$$E_g \propto M^{-2}$$

Los espectros infrarrojos (Dischler et al. 1983 b) sugieren que los dobles enlaces olefínicos (similares al etileno) están presentes en aC: H. Si dichos dobles enlaces están dispuestos en cadenas, como en el poliacetileno, y si sus orbitales π están alineados en paralelo, entonces los valores propios π son dados por

$$E = 2\beta \cos\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) \quad n = 1, \dots, N$$

y para N incluso, los dos estados más cercanos a E_F están en $E \pm 2\beta \pi / N$, para N grande, se tiene,

$$E_g \approx 2\beta\pi/N$$
