



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DEPARTAMENTO DE MATERIA CONDENSADA Y CRIOGENIA

FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE
PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS
DE MULTICAPAS DE GRAFENO OBTENIDAS A TRAVÉS
DE EXFOLIACIÓN DE GRAFITO EN FASE LÍQUIDA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

CARLOS ALBERTO MARÍN GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ



CIUDAD DE MÉXICO

NOVIEMBRE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de datos del Jurado

1. Datos del alumno:

Marín

García

Carlos Alberto

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

307304322

2. Datos del tutor

Dr.

Doroteo

Mendoza

López

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Dwight Roberto

Acosta

Najarro

4. Datos del sinodal 2

Dra.

Laura Natalia

Serkovic

Loli

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Mirna

Villavicencio

Torres

6. Datos del sinodal 4

Fís.

René

Ortega

Alvarado

7. Datos del trabajo escrito.

Fabricación, Caracterización y Estudio de Propiedades Eléctricas de Películas Delgadas de Multicapas de Grafeno obtenidas a través de Exfoliación de Grafito en Fase Líquida

82 p

2016

Agradecimientos

A mis padres,

Angel Marín y Luz María García, por guiarme hacia este maravilloso ámbito profesional. Queridos padres, su cariño, sus consejos, su dedicación y apoyo incondicional han dado fruto. Gracias por ser mis PADRES.

A mi hermano,

José Antonio, por sus palabras de motivación para seguir siempre adelante. Querido hermano, recuerda que el éxito es el resultado de un trabajo constante.

A mi esposa,

Nallely Rivera, por estos 10 años de amor y apoyo incondicional. Comparto este logro contigo amada mía, me has acompañado a lo largo de esta trayectoria y he concluido un proyecto más en nuestra vida, TE AMO.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi Máxima Casa de Estudios, por su distinguido y excelente formación de profesionistas.

A mi Director de Tesis, Dr. Doroteo Mendoza López, quien me brindó la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo y su valiosa atención en todo momento durante el desarrollo de este proyecto.

A mi jurado, Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, Dra. Laura Natalia Serkovic Loli, Dra. Mirna Villavicencio Torres y Fís. René Ortega Alvarado por la revisión del trabajo escrito y sus críticas constructivas.

Al Dr. Stephen Muhl Saunders por facilitar la tina de baño ultrasónico.

A Carlos Flores Morales (TEM), Miguel Ángel Canseco Martínez (UV-Vis), Salvador López Morales (Potencial Z) y Omar Novelo Peralta (SEM) por su apoyo técnico y su valiosa experiencia en el área correspondiente.

A mis amigos,

David Huerta, por su solidaridad y cada una de las vivencias que demuestran apoyo y aprecio mutuo.

Angel Bernardino, por su sinceridad y aprecio mutuo.

Jorge Rivas, Abel Rosales, Daniel Sosa, Juan Carlos Gaspar. Colegas, gracias por esos momentos de risa y alegría, de motivación, apoyo y trabajo en equipo.

Abstract

This work explores the synthesis of graphene and graphene sheets through the liquid-phase exfoliation of graphite, using deionized water and Triton X-100, a non ionic surfactant and no toxic, which make this process an excellent option for its easy handling, low cost and friendly with the environment. The synthesis of the graphene sheets suspension consist of 3 points: milling, ultrasonic bath and centrifugate. The first one is the most important because it provides an excellent stability. The suspension was characterized morphologically using TEM which shows the good transparency of the sheets (size ~ 118 nm). In the other hand, the UV-Vis spectrum shows the graphene's characteristic peak but it was enmascarated with the maximum absorbance of Triton X-100 is the same region, typical of organic materials. With the suspensions, we fabricated thin films on quartz through spin-coating to use them as transparent conductor contacts. SEM shows the uniform stacking of the graphene sheets on quartz. The Raman spectrum presents D band as a consequence of the graphene sheets stacking to form thin film. The UV-Vis spectrum of thin films presents a shift in wavelength ~ 263 nm without Triton X-100 contribution because a portion of it was evaporated during the spin-coating. The thin films have a transmittance of 30 %. To the electric characterization, we use a high vacuum system ($\sim 10^{-4}$ Torr). The multilayer graphene thin films have an ohmic comportment, it gives us the option to study the resistance as a temperature function and it has a linear dependance. Then, we employed thermal treatments to eliminate the Triton X-100 molecules and as a consequence, the sheet resistance at 300 K of the thin films was 4.34 k Ω /sq. Finally, we proved that the relationship between transmittance and sheet resistance varies with the synthesis process.

Resumen

Este trabajo explora la síntesis de grafeno y multicapas de grafeno a través de la exfoliación de grafito en fase líquida cuyo medio acuoso es agua desionizada con Triton X-100, un surfactante no iónico y no tóxico, que hace de este proceso una muy buena opción por su fácil manejo, su bajo costo y sobre todo, porque no afecta al medio ambiente. El proceso de síntesis de la suspensión de multicapas de grafeno consta de 3 etapas: molienda mecánica, baño ultrasónico y centrifugado, siendo el primero de ellos de suma importancia para tener una buena estabilidad de la suspensión. Asimismo, la suspensión de multicapas de grafeno fue caracterizada morfológicamente usando un microscopio electrónico de transmisión donde se aprecia su alta transparencia y exhibe un tamaño de hojuela alrededor de los 118 nm. Por otro lado, el espectro UV-Vis de la suspensión presenta el pico característico de absorción para el grafeno; sin embargo, éste fue enmascarado por la absorción del Triton X-100 en la región UV, típica de materiales orgánicos. Con base en la suspensión de multicapas de grafeno, se fabricaron películas delgadas sobre cuarzo empleando la técnica de spin-coating con la finalidad de explorar la viabilidad de su aplicación como contacto conductor transparente. La microscopía electrónica de barrido muestra el apilamiento uniforme de las hojuelas de grafeno depositadas sobre el sustrato. Este apilamiento tiene como consecuencia la presencia de la banda D en el espectro Raman del material carbonáceo obtenido. Además, el espectro UV-Vis de las películas delgadas de multicapas de grafeno (PDMG) muestra el pico característico del grafeno con un corrimiento en la longitud de onda ~ 263 nm sin la contribución del Triton X-100, gracias a la evaporación de una porción de moléculas de éste durante el proceso de spin-coating, y una transmitancia del 30 % alrededor de los 550 nm. La caracterización eléctrica se llevó a cabo empleando un sistema de alto vacío ($\sim 10^{-4}$ Torr). Las PDMG presentaron un comportamiento óhmico y con base en esto se

estudió la resistencia como función de la temperatura, presentando un comportamiento lineal. Después, se realizaron tratamientos térmicos para eliminar la mayor parte del Triton X-100 y, como consecuencia, la *sheet resistance* a temperatura ambiente de las PDMG se redujo a un valor de 4.34 k Ω /sq. Finalmente, se comprobó que la relación entre la transmitancia y la *sheet resistance* no es la misma para distintos procesos de síntesis, en particular para la exfoliación de grafito en fase líquida comparada con CVD.

Índice general

Introducción	4
1. Grafeno	5
1.1. Estructura y propiedades físicas del grafeno	7
1.2. Métodos de síntesis	11
1.2.1. Exfoliación mecánica	11
1.2.2. CVD	13
1.2.3. Exfoliación de grafito en fase líquida	13
2. Técnicas de caracterización de materiales	20
2.1. Espectroscopía Raman	21
2.2. UV - Vis	23
2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	27
2.5. Potencial Z	29
2.5.1. Doble capa de Helmholtz	31
2.5.2. Dispersión de Mie	35
3. Suspensión de Multicapas de Grafeno (SMG)	37
3.1. Desarrollo experimental	37
3.1.1. Molienda mecánica	37
3.1.2. Baño ultrasónico (B-US)	39

3.1.3. Centrifugado	41
3.2. Análisis morfológico y óptico de la suspensión de multicapas de grafeno.	43
3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión de SMG	43
3.2.2. Potencial Z y tamaño de partícula.	44
3.2.3. UV-Vis de SMG	47
4. Películas delgadas de multicapas de grafeno (PDMG)	51
4.1. Desarrollo experimental	51
4.2. Análisis estructural, morfológico y óptico de las PDMG	53
4.2.1. Espectro Raman de PDMG	53
4.2.2. Microscopía electrónica de barrido de PDMG	55
4.2.3. Transmitancia de las PDMG	56
4.3. Propiedades eléctricas de PDMG.	57
4.3.1. Resistencia como función de la temperatura.	61
4.3.2. Tratamientos térmicos.	63
Conclusiones	67
Apéndice A	68
A.1 Variación en las cantidades de surfactante Triton X-100	68
A.2 Etanol como medio líquido	68
Apéndice B	70
B.1 Equipo Nanotrak	71
B.2 Hoja de resultados	73
Referencias	74

Introducción

El grafeno ha sido de gran interés desde que se han descrito sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas [1]. Sin embargo, los procesos de síntesis juegan el rol de una balanza entre calidad y cantidad de dicho material. En cuanto al famoso método *Scotch-Tape* o exfoliación mecánica, se obtienen monocapas de grafeno de alta calidad pero en pequeñas cantidades. Por otro lado, la síntesis asistida por la interacción de moléculas precursoras con sustratos metálicos como lo es la deposición química de vapores o la reducción de óxido de grafito, dan como resultado grandes cantidades de multicapas de grafeno y monocapas en menor cantidad sacrificando de cierta manera la calidad del material [2 - 6].

Una de las mejores rutas para obtener multicapas de grafeno es la exfoliación de grafito en fase líquida, que da lugar a suspensiones o dispersiones coloidales de grafeno. La más común es la exfoliación por oxidación cuyo producto es el óxido de grafeno (OG). Este contiene grandes cantidades de oxígeno lo cual le permite permanecer suspendido en agua; dado que el OG es un aislante [7], se requiere de procesos que restauren las propiedades eléctricas del grafeno, tales como la reducción electro-química y el recocido térmico, dando lugar a lo que se denomina óxido de grafeno reducido (OGr)[8]. Sin embargo, las reacciones de reducción aún dejan defectos y grupos funcionales que pueden ser cuantificados a partir de la razón G/O y que influyen en las propiedades del material.

Una alternativa para obtener grafeno sin pasar por el OG es a través del grafito pristino o del grafito expandido y un proceso de intercalación o clivaje molecular para promover la exfoliación. La aplicación de tratamientos térmicos para expandir grafito y el uso de polímeros

o compuestos sobre éste último permiten la formación de suspensiones en solventes orgánicos [9-11]. Por otro lado, para la obtención de monocapas y multicapas de grafeno a partir de la exfoliación de grafito en agua sin procesos de oxidación o tratamientos térmicos se basa en un proceso de sonicación asistida por surfactantes iónicos y no iónicos. Existen diversos surfactantes como polímeros solubles en agua o compuestos aromáticos que han resultado efectivos en soluciones de nanotubos de carbono considerando las interacciones no covalentes entre las moléculas del surfactante y los nanotubos [12-15], las cuales no repercuten significativamente en las propiedades eléctricas de estos últimos.

El uso de moléculas aromáticas en las dispersiones de nanotubos de carbono da la posibilidad de ser empleadas en grafeno. Parviz et al. obtuvieron altas concentraciones de monocapas y multicapas de grafeno en soluciones acuosas usando pequeñas cantidades de estabilizadores [16,17]. Es por ello, que el estudio de las interacciones de moléculas iónicas o hidrofílicas con el grafeno, son de gran relevancia para lograr una exfoliación eficiente así como una suspensión estable de monocapas y multicapas de grafeno.

En este trabajo se hace un estudio experimental para obtener las mejores condiciones que permitan producir una suspensión de multicapas de grafeno a partir de grafito prístino empleando materiales inocuos que faciliten su manejo en comparación con otros [18-21]. Después, se caracteriza dicha suspensión a través de técnicas ópticas como la espectroscopia Raman y microscopia electrónica, que permiten conocer la estructura y morfología de las multicapas de grafeno obtenidas. Además, aplicando la técnica denominada Potencial Z, se hace una estimación estadística del tamaño de las hojuelas de grafeno y se comparan con los resultados previos. Finalmente, con la suspensión de multicapas de grafeno se fabrican películas delgadas sobre vidrio y cuarzo; las cuales se caracterizan midiendo su transmitancia en la región visible y ultravioleta, su conductividad como función de la temperatura y los cambios que esta última presenta cuando las películas delgadas se someten a tratamientos térmicos.

Capítulo 1

Grafeno

El carbono es el primer elemento de la columna 14 de la tabla periódica (anteriormente conocido como grupo IV A), los arreglos atómicos en el espacio que éste puede adoptar dependen de las condiciones de su formación como la presión, temperatura, entre otros. Dentro de estas formas alotrópicas tenemos el diamante, un polimorfo metaestable a temperatura ambiente y presión atmosférica, de gran importancia en las aplicaciones tecnológicas gracias a su dureza; el carbón activado (carbono amorfo), con aplicación en filtros de agua y como tratamiento en el área de la medicina; y el alótropo más estable a temperatura y presión ambiente, el grafito, que se encuentra en los lápices de uso cotidiano.

El grafito es un material abundante aunque con numerosas imperfecciones e impurezas en su forma natural lo que para ciertas aplicaciones esto resulta ser una limitante. Sin embargo, se tiene el grafito sintético con una mayor cristalinidad, el cual puede obtenerse a partir de la cristalización de metales fundidos saturados con carbono (grafito Kish). También se puede obtener a través de pirólisis de hidrocarburos a temperaturas elevadas (mayor a 2000° C), seguido de tratamientos térmicos alrededor de los 2700 °C y a altas presiones[22], este grafito recibe el nombre de *grafito pirolítico altamente ordenado*, conocido por sus siglas en inglés HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite). El grafito posee un alto grado de anisotropía debido a su estructura laminar así como a las interacciones débiles de tipo Van der Waals que existen entre los planos que conforman este material. Por ello, algunas propiedades varían dependiendo

si éstas se miden a lo largo del plano basal o en la dirección ortogonal a éste[23].

En cuanto a su estructura electrónica, el grafito tiene una pequeña densidad de estados en el nivel de Fermi así como un gap nulo, lo cual favorece su conductividad eléctrica gracias a los electrones tipo π que existen entre los planos. Éstos son libres de moverse sólo a lo largo del plano puesto que la separación entre ellos es relativamente grande, lo cual no permite que se muevan en la dirección ortogonal al plano. Lo anterior permite catalogar al grafito como un conductor a lo largo del plano basal con una resistividad entre $2.5 - 5.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ y como un aislante en la dirección normal a éste, con una resistividad alrededor de los $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ [22]. Además, en el plano, cada átomo de carbono está enlazado con 3 átomos vecinos coplanares a través de fuertes enlaces covalentes y, dado que el carbono tiene 4 electrones de valencia, este último participa en un enlace débil conocido como *de Van der Waals* que decae como $\frac{1}{r^6}$. Por lo que es posible separar los planos de carbono que conforman al grafito a través de simples métodos mecánicos, como lo hacemos de forma cotidiana al trazar una línea sobre papel usando un lápiz.

Otras propiedades del grafito son su alta conductividad térmica, bajo coeficiente de dilatación térmica y alta resistencia a un choque térmico; propiedades que también presentan un grado alto de anisotropía, puesto que los fonones se pueden propagar muy rápido en las direcciones paralelas al plano cristalográfico, resultado de los enlaces covalentes. Análogamente, el plano puede considerarse como un buen conductor térmico ($\sim 390W/m \cdot K$ a $300K$), mientras que en la dirección ortogonal al plano resulta ser un aislante térmico ($\sim 2W/m \cdot K$ a $300K$)[22]. El grafito tiene una amplia gama de aplicaciones prácticas, se usa como electrodo para soldadura por arco, como refractario y aislante a alta temperatura, en toberas de cohetes, contactos eléctricos así como en dispositivos de purificación de aire.

El grafeno es uno de aquellos planos de carbono que forma el grafito de manera aislada, es decir, una lámina de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalente sp^2 de grosor atómico y, durante las últimas décadas, ha sido considerado como modelo teórico para el análisis de materiales gráfiticos. Sin embargo, este material bidimensional se consideraba termodinámica-

mente inestable por lo que no se creía su existencia como una entidad aislada[23]. Asimismo, diversos experimentos daban cierta credibilidad a esta hipótesis, por ejemplo, se encontró que la temperatura de fusión de láminas delgadas decrece como función de su grosor, demostrando la inestabilidad para materiales conformados alrededor de una docena de capas [24,25].

Por otro lado, en el año 2004 A. K. Geim Y K. S. Novoselov obtuvieron por primera vez grafeno (monocapa de carbono)[26-28]. Lo hicieron partiendo de HOPG empleando un procedimiento denominado *Scotch Tape* o *exfoliación micromecánica*, el cual se basa esencialmente en la débil interacción de Van Der Waals entre los planos de carbono que conforman al grafito. Existen diversas hipótesis que explican la estabilidad del grafeno; por un lado, los enlaces covalentes entre los átomos de carbono hacen que dicho material sea resistente a las fluctuaciones térmicas y, otro factor importante, son las ondulaciones que presenta el material, una tendencia del material para ser estable[29].

1.1. Estructura y propiedades físicas del grafeno

Gracias a las propiedades físicas del grafeno, es considerado un material excepcional. Con respecto a su estructura electrónica, el grafeno posee una brecha prohibida de valor cero como lo es para los metales, así como una densidad de estados en el nivel de Fermi nula [30] como sucede con los semiconductores [31,32]. Además, el grafeno se considera un material bidimensional de fermiones de Dirac de masa nula, ya que los electrones, al moverse en el potencial periódico de este cristal, pierden su masa efectiva debido a la simetría hexagonal del cristal. De tal forma, que los portadores de carga se pueden modelar como cuasipartículas de masa cero que se mueven a velocidad constante ($10^6 m/s$), cuyo comportamiento está regido por la ecuación relativista de Dirac. También hay que hacer énfasis en que los portadores de carga del grafeno poseen una excelente movilidad intrínseca [33,34], lo cual implica que la resistividad a temperatura ambiente sea muy pequeña $\sim 10^{-6} \Omega \cdot m$. Con base en esta propiedad, el grafeno puede ser aplicado en transistores de efecto de campo (FET) y como un sustituto del Si en los circuitos integrados [35-36].

En cuanto a su estructura cristalina, ésta puede definirse a partir de los vectores base en el espacio real:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})\end{aligned}\quad (1.1)$$

donde $a = 1.42\text{\AA}$ es la distancia C - C. Una manera sencilla de calcular los vectores base en el espacio recíproco es usando la siguiente condición:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 &= 2\pi \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 &= 2\pi \\ \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 &= 0 \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 &= 0\end{aligned}\quad (1.2)$$

Obteniendo dos sistemas de ecuaciones para las componentes de los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2

$$\begin{aligned}a\pi(3b_{1x} - \sqrt{3}b_{1y}) &= 0 \\ a\pi(3b_{1x} - \sqrt{3}b_{1y}) &= 2\pi\end{aligned}\quad (1.3)$$

$$\begin{aligned}a\pi(3b_{2x} + \sqrt{3}b_{2y}) &= 0 \\ a\pi(3b_{2x} - \sqrt{3}b_{2y}) &= 2\pi\end{aligned}$$

Aplicando álgebra, se muestra que las expresiones de los vectores en la base recíproca son:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})\end{aligned}\quad (1.4)$$

Asimismo, las posiciones de los 3 primeros vecinos en la red real están dadas por los siguientes vectores (ver figura 1.1).

$$\begin{aligned}\vec{\delta}_1 &= \frac{a}{2}(1, 0) \\ \vec{\delta}_2 &= \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \\ \vec{\delta}_3 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3})\end{aligned}\quad (1.5)$$

El grafeno es una estructura bidimensional de grosor atómico (0.34 nm). Los puntos K y K'

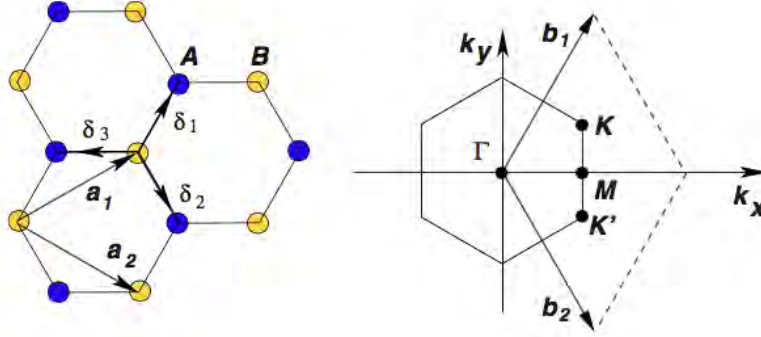


Figura 1.1: Izq. Estructura del grafeno en el espacio real. Der. Primera zona de Brillouin del grafeno, donde se observan los puntos de alta simetría K, K' y M. Imagen tomada de [37].

en 1.1 son denominados puntos de Dirac y a partir de éstos, se puede obtener la relación de dispersión de la energía:

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k) \quad (1.6)$$

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right) \quad (1.7)$$

donde el signo + es para la banda π^* y el signo - es para la banda π . El grafeno exhibe propiedades electrónicas que pueden ser modeladas a partir de un gas de partículas cargadas descritas por la ecuación relativista de Dirac. En la figura 1.2 se muestra la estructura de bandas del grafeno cercana al nivel de Fermi así como una representación cónica ideal de las mismas, donde se aprecia que el grafeno no tiene brecha prohibida puesto que la banda de conducción se toca en un punto con la banda de valencia.

Se sabe que la gran área superficial del grafeno así como su excelente conductividad postulan a este material como un sucesor del grafito en la fabricación de ánodos en las baterías de ión litio[39]. Además, la conductividad térmica a temperatura ambiente del grafeno ($\sim 5000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) lo hacen un candidato en la fabricación de disipadores térmicos así como de materiales compuestos de alta conductividad térmica. En cuanto a la propiedades mecánicas del grafeno podemos mencionar su alto módulo de elasticidad de $\sim 1.06 \text{ TPa}$ y una resistencia a la fractura de 130 GPa [40], los cuales fueron determinados a través de nanoindentación con base en microscopía

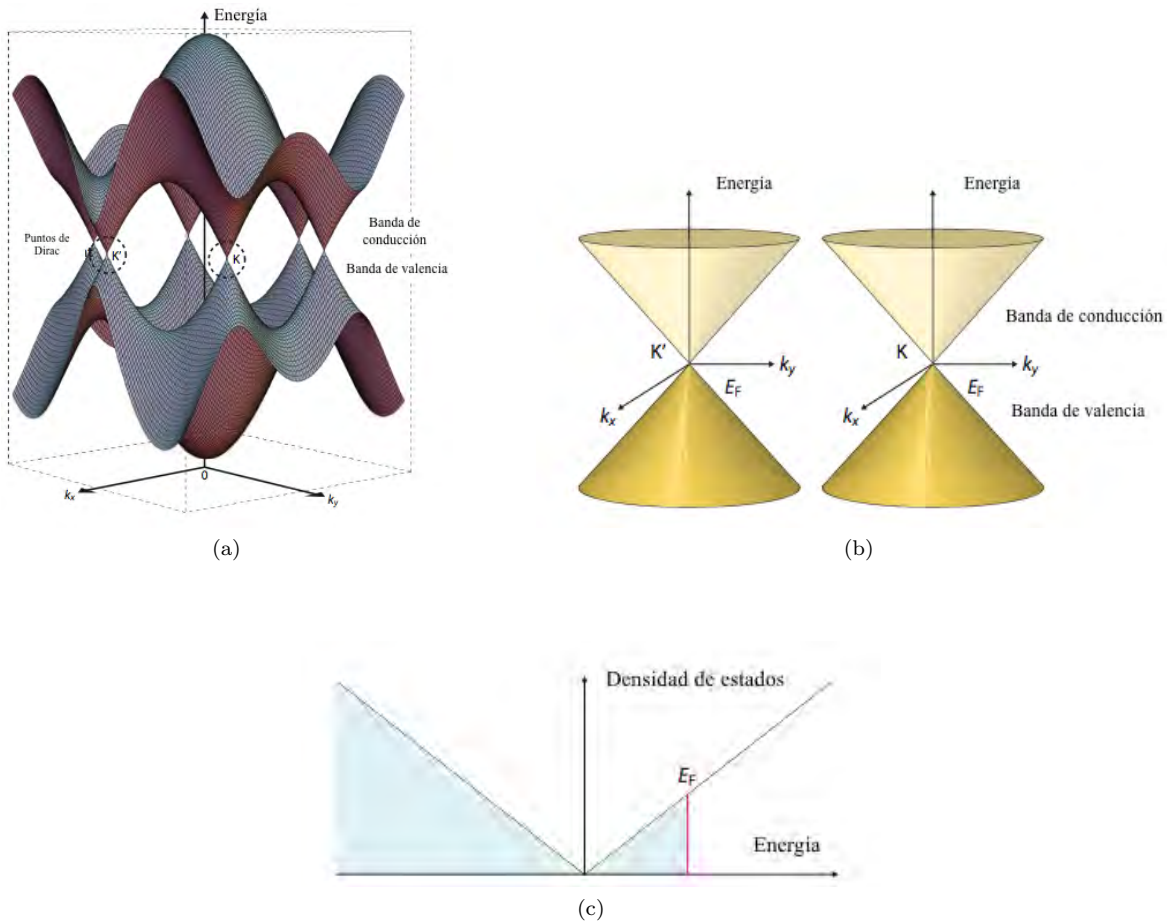


Figura 1.2: a) Bandas de energía cercanas al nivel de Fermi. Las bandas de conducción y de valencia se cruzan en los puntos K y K'. b) Las bandas de energía vistas como conos en una vecindad alrededor los puntos de Dirac, que para el caso del grafeno ideal, la energía de Fermi se encuentra en dichos puntos. c) Densidad de estados cercana al nivel de Fermi con energía de Fermi E_F para el caso de grafeno dopado tipo n. Imagen adaptada de [38]

de fuerza atómica. No obstante, estos parámetros pueden verse afectados por la presencia de defectos de estructura tales como arrugas o debido a un proceso de adsorción, funcionalización o dopaje del mismo. Sin embargo, se pueden aprovechar dichos cambios, por ejemplo, cambios en su resistividad pueden ser usados para la elaboración de sensores de gas[41].

Otra propiedad que tiene el grafeno es su excelente transmitancia óptica ($\sim 97.7\%$) la cual es independiente de la longitud de onda en toda la región visible [42,43], independiente de cualquier parámetro característico del material expresada en términos de una constante de es-

estructura fina α . Debido a la transmitancia que este material presenta, es difícil su observación directa mediante microscopía óptica. Por ello, se necesita aplicar un fenómeno de interferencia, es decir, hacer un contraste óptico con ayuda de un sustrato de grosor adecuado, comunmente se emplea Si/SiO_2 . Esta propiedad óptica hacen del grafeno un candidato ideal para la fabricación de contactos conductores transparentes [44-48].

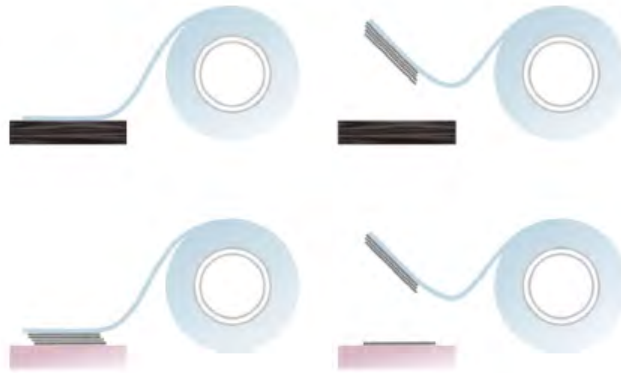
Sin embargo, a pesar de tener excelentes propiedades físicas, el grafeno presenta limitaciones a la hora de su producción en gran escala para su posible aplicación en nuevas tecnologías. En sí, el grafeno sólo es de interés en la investigación fundamental, mientras que para aplicaciones tecnológicas puede ser suficiente tener 2, 3, 4 capas de grafeno formando una *hojuela o plaqueta de grafeno*, término que será empleado en este trabajo.

1.2. Métodos de síntesis

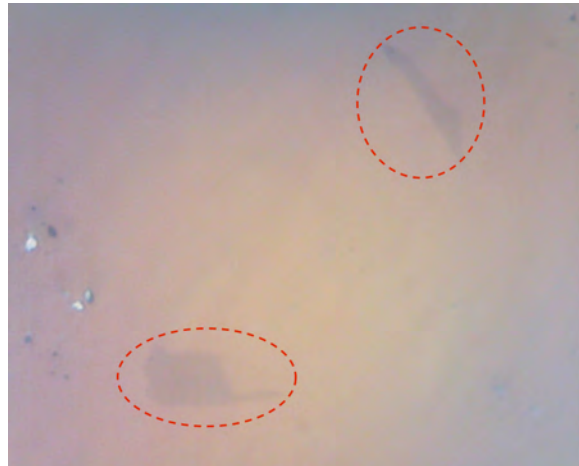
Las propiedades físicas del grafeno, así como de las hojuelas de grafeno (multicapas), depende íntimamente de su proceso de síntesis. A continuación se presenta una descripción breve de diversos métodos para su obtención, mostrando un desarrollo exhaustivo en el método por exfoliación en fase líquida.

1.2.1. Exfoliación mecánica

El proceso de exfoliación mecánica es el que fue usado por Geim y Novoselov[28], el cual consiste en la exfoliación de una o varias hojuelas de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) usando cinta adhesiva (Scotch Tape) de manera repetitiva(ver figura 1.3a). Después, el material que queda sobre la cinta es colocado sobre un sustrato de SiO_2/Si (300 nm) presionando la cinta sobre éste último. Nuevamente, la facilidad de dicho método recae en el hecho de que la interacción entre planos de átomos de carbono en el grafito son de tipo Van der Waals. Como resultado se obtiene grafeno y multicapas de grafeno de alta calidad para la investigación pero su limitación en la producción a gran escala no resulta factible para su aplicación en aspectos tecnológicos.



(a)



(b)

Figura 1.3: Método Scotch Tape. a) Imagen adaptada de [50]. Representación de exfoliación mecánica de hojuelas de HOPG. (1) Exfoliación de capas del cristal de grafito con cinta adhesiva. (2) El material exfoliado adherido a la cinta es colocado sobre un sustrato ejerciendo presión de la cinta sobre éste último. b) Grafeno exfoliado mecánicamente depositado sobre un sustrato de SiO_2/Si . (Síntesis en nuestro laboratorio)[49].

1.2.2. CVD

En 1950 se hicieron investigaciones con relación a películas delgadas de hollín formadas en porcelana y grafito. Tiempo después, un grupo encabezado por Walter hizo investigación sobre la formación de hollín en otras superficies y descubrieron que las superficies metálicas como el níquel, formaban películas delgadas de carbono, donde el tamaño del cristal de éste último era mayor que las formadas en cerámica.

Cuando los hidrocarburos son expuestos a una superficie metálica a una temperatura alta, esto es, $\sim 900-1000^{\circ}\text{C}$, ésta cataliza la separación de hidrógeno y el carbono restante se disuelve y es depositado formando una capa de carburo de metal que saturan la superficie permitiendo la formación de capas de carbono.

Desde 1947 se empezó el estudio teórico de estas películas de carbono como el estudio de sus bandas fonónicas así como su estructura electrónica, que desde cierto punto de vista, ya era un análisis de las propiedades físicas de lo que ahora se denomina grafeno.

Actualmente, la deposición química por vapores es un método estandarizado que permite la obtención de monocapas y multicapas de grafeno comunmente a partir de la descomposición térmica de hexano o metano sobre un substrato de cobre. Mediante este método se sintetizan monocapas y multicapas de grafeno de alta calidad estructural en nuestro laboratorio [50-52], el cual también es de gran utilidad para procesos de dopaje del material carbonáceo[52].

1.2.3. Exfoliación de grafito en fase líquida

Otro camino para la obtención de grafeno es a través de procesos que involucran reacciones químicas. Tal es el caso de la oxidación y posterior exfoliación de grafito en medios líquidos[53,54], que dan como producto multicapas y monocapas de óxido de grafeno que posteriormente pueden ser reducidas para obtener grafeno. También, puede sintetizarse grafeno a partir de grafito prístino en determinados solventes orgánicos[55-60]. En sí, este proceso de síntesis consiste en la introducción de una *cuña molecular*, alguna molécula o compuesto que promueva

el aumento de la distancia interplanar en el grafito, dando lugar a estructuras carbonáceas compuestas, que posteriormente pasan a un tratamiento térmico o de sonicación para aumentar aún más la distancia entre los planos de carbono y obtener así monocapas y multicapas de grafeno. Además, la exfoliación en fase líquida permite la síntesis de grafeno a través de solventes que tienen la misma energía superficial que el material carbonáceo precursor.

Dado que las estructuras a base de carbono, a excepción de los fullerenos, son insolubles bajo condiciones ordinarias de laboratorio, por ejemplo, los nanotubos de carbono tienden a agruparse en disolventes comunes como el agua, también las monocapas y multicapas de grafeno tienen a formar conglomerados. Por ello, si el disolvente es agua, debe adicionarse un surfactante; ya que los grupos hidrófobos de éste último interactúan con los del material carbonáceo mientras que los grupos hidrofílicos del surfactante, dan estabilidad a las hojuelas de grafeno en la solución y, para llevar a cabo la exfoliación, se requiere de un proceso de sonicación o baño ultrasónico.

A continuación se describe de forma detallada el uso de diversos materiales y procesos que se emplean en este método de exfoliación en fase líquida para obtener monocapas y multicapas de grafeno.

El óxido de grafito fue preparado hace más de 150 años por Brodie [61,62] a través de grafito tratado con clorato de potasio y ácido nítrico. Años más tarde, se usó como agente oxidante una mezcla de nitrato de sodio, permanganato de potasio y ácido sulfúrico concentrado, procedimiento que en la actualidad es muy común para producir óxido de grafito.

Q Zheng et al. [63] usan óxido de grafito y agua para producir una suspensión de óxido de grafeno, ya que los autores consideran que el óxido de grafito en agua hidroliza, es decir, las moléculas de agua se dividen y sus átomos pasan a formar parte del óxido de grafito dando lugar a plaquetas delgadas de una estructura carbonácea después de un proceso térmico o de sonicación. Para hacer una selección del tamaño y grosor de dichas plaquetas, la suspensión es

centrifugada varias rondas a 8000 rpm y a distintos tiempos.

Las suspensiones de óxido de grafeno seguidas de una reducción química conlleva varias deficiencias, ya que estos procesos provocan defectos en la estructura de las hojuelas de grafeno que no son tan fáciles de remover por reducciones químicas, sin dejar de lado el tiempo requerido para dicho proceso. Asimismo, el hecho de tener grupos funcionales de oxígeno compromete las propiedades térmicas y eléctricas de las multicapas de grafeno obtenidas.

Un camino paralelo para tener suspensiones de MG es usar solventes orgánicos tales como la N-Dimetilformamida (DMF) cuya fórmula es $(CH_3)_2 - N - CHO$, incoloro y miscible en agua; la N-metilpirrolidona (NMP) y la N-dimetilacetamida (DMA), ya que se ha mostrado que dichos solventes con grupos amida rompen con facilidad los enlaces de tipo sp^2 . Los solventes orgánicos fueron los primeros en ser usados como consecuencia de la naturaleza hidrofóbica del grafito. Además, investigaciones previas acerca de soluciones con nanotubos de carbono muestran que éstos solventes dan estabilidad a la solución.

Además de dar una excelente estabilidad a las suspensiones de multicapas de grafeno, el NMP tiene una tensión superficial bien definida así como sus parámetros de solubilidad. Geng et al. [64] reportan el uso de hidróxido de tetrabutilamonio (TBA), el cual es un compuesto de amonio orgánico que aumenta el rendimiento de grafeno en NMP. Además, mencionan que adicionando porfirina la estabilidad de la suspensión aumenta. La concentración de dicha suspensión es de 0.05 mg/ml. Asimismo, los experimentos que realizaron muestran que la exfoliación es eficiente cuando el TBA y la porfirina se agregan simultáneamente en el NMP. Por lo que este proceso describe dos pasos importantes: La intercalación de iones de amonio orgánicos y la subsecuente exfoliación inducida a través de las interacciones $\pi - \pi$ entre el grafeno y la abundancia de electrones en los anillos aromáticos de la porfirina, los cuales fueron modificados por las cadenas alcalinas dando lugar al aumento en la solubilidad [65].

Peter Blake et al.[66] usan como solvente la N-Dimetilformamida y como precursor grafito

(Brandwell Graphite Ltd.). La solución grafito + DMF se somete a sonicación por 3 hrs obteniendo una suspensión de multicapas de grafeno así como una alta concentración de monocapas de grafeno; el DMF no permite que las hojuelas de grafeno se aglomeren, es decir, da estabilidad a la suspensión. Posterior al proceso de sonicación, la suspensión es centrifugada a 13,000 rpm por 10 min, esto con la finalidad de remover las hojuelas más gruesas.

Se Young Oh et al. [67] usan una solución de 0.3 g de hojuelas de grafito + 50 ml de N-metilpirrolidona (NMP) la cual se somete a sonicación por 12 hrs a temperatura ambiente. Después, se filtra la suspensión obtenida y se llevan a cabo una serie subsecuente de tratamientos térmicos a distintas temperaturas lo cual permite mejorar la exfoliación de las hojuelas o plaquetas de grafeno (figura 1.4).

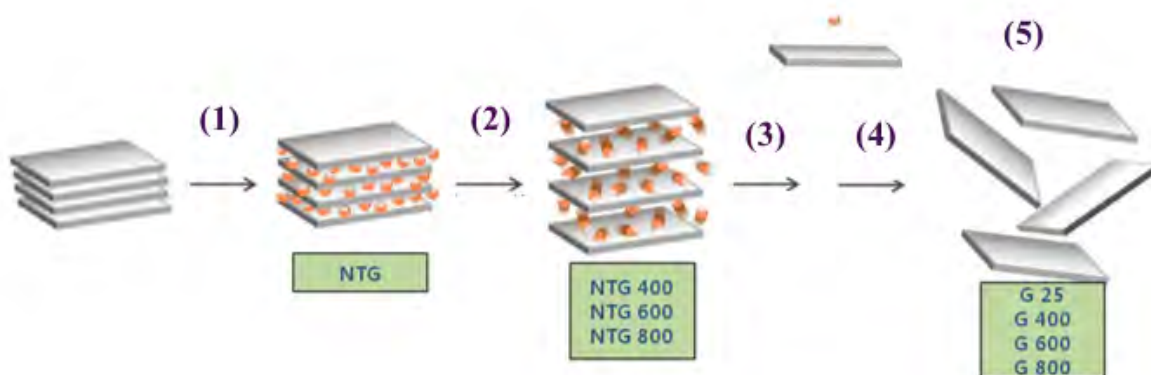


Figura 1.4: Diagrama del proceso de preparación de una suspensión de grafeno por exfoliación en fase líquida usando como solvente NMP así como tratamientos térmicos. 1) Sonicación en NMP por 12 h a temperatura ambiente. 2) Tratamiento térmico a 400, 600 y 800 °C por 3 min. 3) Resonación en NMP por 3 h a temperatura ambiente. 4) Centrifugación, 2000-8000 rpm. 5) Hojuelas de grafeno exfoliadas sin moléculas de NMP. Tomada de [67].

El agua es un solvente ideal para numerosos compuestos, especialmente los biológicos, lo cual la vuelve un candidato como medio líquido para la exfoliación de grafito. Sin embargo, la naturaleza hidrofóbica del grafito y por ende, del grafeno, requiere del uso de surfactantes o moléculas orgánicas hidrofílicas para promover la dispersión de estas estructuras carbonáceas.

El uso de surfactantes en agua permite reducir la alta energía superficial ($78.8 \times 10^{-3} Jm^{-2}$) y optimizar la interacción de las moléculas de agua con superficies gráficas hidrofóbicas. Se ha mostrado que la exfoliación asistida por surfactantes promueve la estabilización de hojuelas de grafeno y se ha explorado una amplia variedad de surfactantes iónicos y no iónicos así como polímeros. En general, los surfactantes interactúan con la superficie de las hojuelas de grafeno por adsorción superficial o por la formación de apilamientos o enlaces $\pi - \pi$.

Los surfactantes juegan un papel muy importante, ya que permiten la formación de una mezcla uniforme del grafito precursor facilitando la exfoliación por sonicación, ya que sin este se tendría una separación notoria a simple vista de estas dos fases. Otro punto importante es que estabiliza las hojuelas de grafeno exfoliadas al no permitir que éstas se conglomeren, dando lugar a una dispersión homogénea de multicapas de grafeno. Guardia et al [68] muestran que la exfoliación de grafeno en agua usando surfactantes no iónicos da como resultado un alto rendimiento de grafeno libre de defectos, una concentración de 1 mg/ml puede ser producida por sonicación con base en una mezcla de 100 mg/ml de grafito prístino con Pluronic P-123 (0.5% w/v) por dos horas.

Los surfactantes iónicos son adsorbidos por las hojuelas de grafeno dándole una carga efectiva y como consecuencia induce una repulsión electrostática entre las hojuelas. Por otro lado, los no iónicos promueven la estabilización a través de interacciones estéricas lo cual significa que los grupos funcionales de estos surfactantes promueven la repulsión entre las hojuelas de grafeno dependiendo la orientación de la moléculas que los componen. Dentro de los surfactantes no iónicos, se tiene la nanocelulosa, el IGEPAL-890, el ácido araquídico y el Triton X-100.

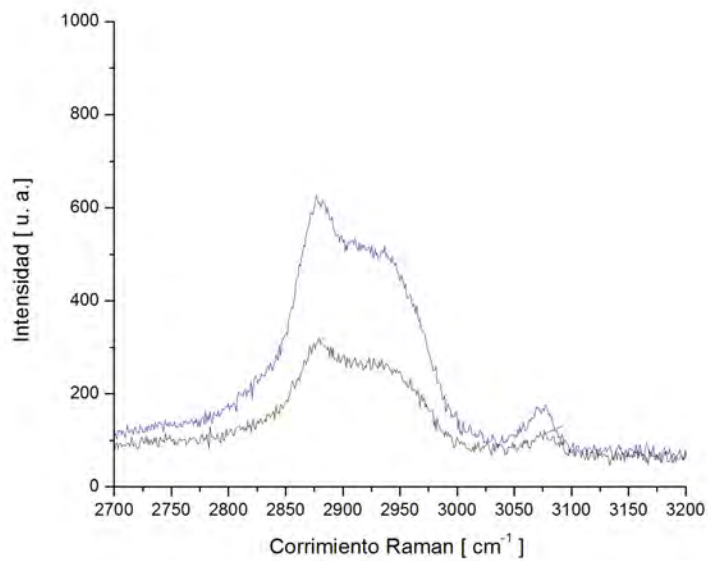
Para la mayoría de las aplicaciones por ejemplo, cuando la conductividad es esencial, los surfactantes pueden llegar a interferir en estas propiedades por lo que deben ser removidos después del proceso de síntesis. La facilidad con la que se lleva a cabo este proceso es un factor importante al momento de elegir un surfactante, sin dejar de lado su grado de toxicidad, volatilidad, entre otros. Por ello, en este trabajo se usa el Triton X-100, (de uso común en

biología) para la síntesis de hojuelas de grafeno.

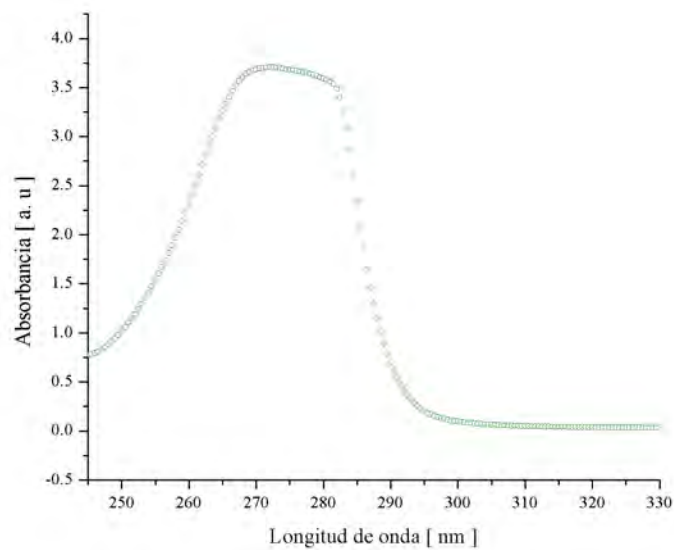
1.2.3.1. Triton X-100

La estructura de un detergente es la clave para actuar como un agente solubilizador, puesto que puede verse como una *cabeza* hidrofílica de un grupo polar, la cual interactúa con los enlaces de hidrógeno en la molécula de agua y, una larga *cola* de átomos de carbono hidrofóbica. El Triton X 100 u octifenol condensado de óxido de etileno, es un surfactante no iónico y se usa muy a menudo en el área bioquímica para disolver proteínas. Se considera un detergente suave y no desnaturizante que absorbe en la región ultravioleta (275 nm en agua y 283 nm en metanol)[69] y cuya densidad es de 1.07 g/cm^3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La *X* es una nomenclatura para el material a base de octifenol polimerizado con óxido de etileno; el número 100 hace referencia al número de unidades de óxido de etileno. En promedio, el Triton X-100 tiene 9.5 unidades de óxido de etileno por molécula con un peso molecular promedio de 625 y una molaridad $M = 1.7$ del líquido neto. Se considera un promedio ya que los valores pueden variar con respecto al proceso de manufactura de dicho material. Este surfactante es hidrofílico, siendo no sólo soluble en agua sino en benceno, tolueno, etanol, isopropanol entre otros. Forma soluciones estables a partir de concentraciones de 0.1 % mientras que a partir de concentraciones mayores a 0.5 % no presenta variaciones significativas.

El espectro Raman del Triton X-100 sólo se obtuvo para cotejar si alguno de los máximos presentes (figura 1.5a) aparecen en el espectro de las películas delgadas de multicapas de grafeno que será discutido en el Capítulo 4. Además, para confirmar la absorbancia del Triton X-100 en el UV, se preparó una solución de Triton X-100 y agua desionizada (0.001 % V/V) y fue vertida en un *cuvette* de cuarzo (1 cm de camino óptico) para su análisis con ayuda de un espectrofotómetro y se obtuvo un pico de máxima absorbancia en 273 nm(figura 1.5b).



(a)



(b)

Figura 1.5: a) Espectro Raman de una gota de surfactante Triton X-100 sobre un substrato de SiO_2/Si en distintos puntos de la misma, el resultado sólo es una variación en la intensidad del espectro. b) Espectro UV-Vis del tensoactivo Triton X-100 en agua desionizada donde se aprecia un máximo de absorbancia en la región UV, típica de materiales orgánicos.

Capítulo 2

Técnicas de caracterización de materiales

En el capítulo anterior se ha presentado de forma detallada la síntesis de grafeno por exfoliación en fase líquida de grafito prístino empleando solventes orgánicos y polares, un proceso de sonicación así como de centrifugación y una pequeña comparación de las ventajas y desventajas de los distintos caminos para obtener suspensiones con monocapas y multicapas de grafeno. Sin embargo, no se ha mencionado una forma de comparación cuantitativa tal como el tamaño de las monocapas de grafeno obtenidas o el número de capas si hablamos de MG y la estabilidad de las suspensiones considerando al MG como partículas con cierta carga eléctrica; es decir, se requiere del conocimiento de técnicas de caracterización de materiales que brinden toda esta información acerca de las suspensiones de MG.

A continuación se presentan las técnicas que son de utilidad para caracterizar las suspensiones de MG. En cuanto al análisis espectroscópico se tiene la espectrofotometría UV-Vis y la espectroscopía Raman. Para el estudio de la estructura de las hojuelas de MG se tiene la microscopía electrónica de transmisión así como de barrido y, para conocer la estabilidad de las suspensiones y también dar una estimación estadística del tamaño de las hojuelas de MG en la suspensión, se tiene la técnica conocida como Potencial Z.

2.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz al incidir en un medio material, fenómeno físico descubierto por C. V. Raman en 1928. La dispersión de luz vista desde un punto clásico puede ser descrita en términos de radiación electromagnética producida por dipolos inducidos en las moléculas de un material que oscilan por efecto de un campo electromagnético externo o radiación incidente. El momento dipolar inducido es consecuencia de la polarizabilidad molecular, es decir, una deformación de la nube electrónica de la molécula debida al campo electromagnético externo. La fuente de radiación para un experimento de dispersión Raman debe ser luz monocromática, por ejemplo, un láser.

La dispersión de luz predominante es la de Rayleigh y en menor proporción la de Raman. Para la primera, no hay pérdida de energía ya que la dispersión de Rayleigh es elástica. Sin embargo, para la de Raman los fotones incidentes pierden cierta energía relativa a la energía de vibración de las moléculas del medio material, esto significa que éstas tienen un cambio en su polarizabilidad debido a la radiación incidente.

Ahora, si hacemos uso de ideas mecánico-cuánticas en el fenómeno de dispersión Raman, si un fotón incide con energía $E = h\nu_i$ en una molécula, éste será absorbido por la molécula provocando que ésta pase de un estado base a un estado excitado, es decir, la molécula sufre un cambio en su energía vibracional (para el caso de un sólido), dando como resultado un fotón con $E = h\nu_f$ que será emitido cuando dicha molécula haga una transición de regreso a sus estado base. Tenemos que sólo una pequeña fracción de los fotones emitidos sufre un cambio de energía tras la dispersión (alrededor de uno de cada 10^6)[70].

Existen dos tipos de dispersión Raman. *Stokes*: cuando la molécula se encuentra inicialmente en su estado vibracional base y pasa a un estado excitado, lo cual significa que $h\nu_i > h\nu_f$ y, *Anti-Stokes*: cuando la molécula ya se encuentra en un estado excitado al inicio, es decir, $h\nu_i < h\nu_f$. La razón entre las intensidades de las bandas tipo Stokes y Anti-Stokes dependen de la temperatura absoluta del medio material así como de la diferencia de energía entre los

estados base y excitado de las moléculas que lo componen, de modo que si el medio material se encuentra a temperatura ambiente, predomina la dispersión Raman Stokes ya que la mayoría de las moléculas se encontrarán en su estado base.

Además de mostrar la estructura de un material, por ejemplo, el grado de desorden cristalino de un material grafitico; esta espectroscopía también puede inferir propiedades como el nivel de dopamiento (presencia de distintos compuestos en el material base). Toda esta información que arroja ésta técnica proviene de las interacciones electrón-fonón, lo cual hace que ésta sea muy sensible a la estructura cristalográfica y electrónica de la muestra. Asimismo, se considera una técnica no destructiva ya que la profundidad de análisis sólo es de unos pocos nanómetros. En general, los espectros Raman comunes representan sólo la parte correspondiente a la dispersión Stokes.

Espectroscopía Raman en el grafeno.

La espectroscopía Raman desde 1970 ha sido una herramienta fundamental para la investigación de sistemas carbonáceos con hibridación sp^2 . Se tiene que el espectro Raman del grafito cristalino presenta 2 picos de gran intensidad en 1580 cm^{-1} (banda G) y 2700 cm^{-1} (banda 2D). Además, para cristales de grafito de tamaño $l < 0.5\mu\text{m}$ (más pequeño comparado con la longitud de onda del haz de luz incidente), se obtiene un pico centrado en 1350 cm^{-1} al cual se le denomina banda D y se le asocian defectos de estructura, de borde o de frontera. Tuinstra y Koenig proponen que la intensidad de dicha banda depende de la cantidad de cristales de la muestra analizada y mostraron que la razón entre las intensidades de las D y G es inversamente proporcional al tamaño del cristal (L_a), que en términos de la longitud de onda de la fuente [71] está dada por:

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \left[\frac{I_D}{I_G} \right] \quad (2.1)$$

También se tiene un pico en 1620 cm^{-1} (banda D') para estructuras carbonáceas tipo grafito, que también tiene dependencia con el tamaño del cristal así como de la energía de excitación de la fuente y su intensidad es menor comparada con la banda D.

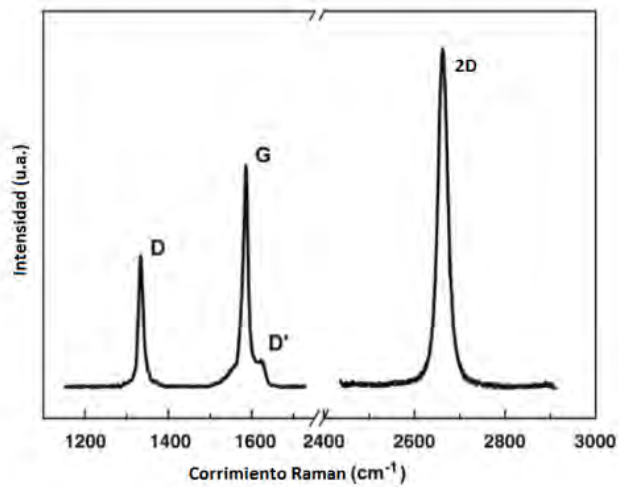


Figura 2.1: Espectro Raman de grafeno empleando un laser de 514 nm (2.41 eV). Tomada de .[72]

Se han mencionado 4 bandas de interés en el grafito: la banda G, la cual está presente en sistemas nanoestructurados, debido al acoplamiento electrón-fonón, efecto de confinamiento cuántico entre otros; la banda G', que es sensible a cambios de la estructura vibracional y electrónica; la banda D y D' que permiten conocer defectos locales como la no simetría en el material. A partir de esta banda, Ferrari y Robertson [73] introdujeron una manera de clasificar el desorden desde grafito hasta carbono amorfo a partir de 3 estados (1) grafito a grafito nanocristalino, (2) grafito nanocristalino a carbono amorfo con una hibridación sp^3 baja y (3) de baja a una alta hibridación sp^3 . En cuanto a la monocapa de grafeno, la banda G' que está presente en el grafito cristalino, recibe el nombre de banda 2D, que en este caso es de mayor intensidad y brinda información del número de capas para el caso de multigrafeno[72].

2.2. UV - Vis

La espectroscopía óptica está basada en los estados de energía discreta que tienen los electrones en el átomo o molécula, esto es, $E = h\nu = h \cdot c \cdot k$, donde c es la velocidad de la luz y k el número de onda. Los electrones de los átomos y moléculas sólo absorben energía siempre y cuando ésta sea la necesaria para pasar de un estado base a un estado excitado, para el caso de molécu-

las complejas la frecuencia necesaria para que un fotón produzca una transición electrónica se encuentra en la región ultravioleta (UV) y la región visible (Vis), de ahí el nombre de la técnica.

Los niveles electrónicos en la molécula tienen un espaciamiento mayor que los niveles vibracionales y aún más que los niveles rotacionales. Por ello, si un fotón es de baja energía, es decir, de longitud de onda larga, éste no producirá una transición electrónica sino una transición vibracional o rotacional. Entonces podemos hacer mención que para tener estas últimas, la frecuencia del fotón se encuentra en la región infrarroja y de microondas. Hay que hacer énfasis en que las transiciones electrónicas van acompañadas tanto de transiciones vibracionales como de rotacionales; sin embargo, la transición que predomina será dependiente de la longitud de onda del fotón que la provoque.

Los equipos usados en esta técnica son llamados espectrofotómetros y tienen como fuente de luz ultravioleta una lámpara de deuterio mientras que para la región visible la lámpara de tungsteno-halógeno es de uso común. La luz que se emite dentro de estos equipos pasa a través del medio material en cuestión (sólido, líquido o gas) y, esencialmente, se calcula la razón entre la intensidad del haz incidente y la intensidad del haz que emerge del medio material. Esta razón de intensidades se le conoce como transmitancia.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.2)$$

Ahora, se puede definir la luz absorbida o absorbancia como:

$$Absorbancia = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (2.3)$$

Para soluciones diluidas, la absorbancia se puede escribir a partir de la ecuación de Bouguer-Lambert-Beer:

$$Absorbancia = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot D \quad (2.4)$$

donde ϵ_λ es el coeficiente de extinción molar característico de la sustancia y depende de la

longitud de onda, c la concentración de la sustancia absorbente de la luz en la muestra y D la longitud de camino óptico o longitud de la muestra.

Como solución diluida se entiende una concentración $c \leq 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ en cuyo caso el coeficiente de extinción es independiente de ésta última. La longitud de camino óptico es el grosor del contenedor o *cuvette* donde se coloca la solución, el cual está hecho de cuarzo para poder medir desde UV hasta el visible.

UV-Vis en el grafeno.

Las propiedades ópticas del grafeno también aseguran un gran número de aplicaciones. Su transmitancia óptica T de $\sim 97.7\%$ es independiente de la longitud de onda en todo el rango visible y puede ser expresada en términos de la constante de estructura fina α a partir de la siguiente expresión:

$$T = (1 + \frac{1}{2}\pi\alpha)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 0.977 \quad (2.5)$$

Su alta transparencia impide la observación directa del grafeno mediante microscopía óptica, por lo que se necesita hacer uso de un efecto de interferencia o contraste. En la mayoría de los casos se usan sustratos de Si/SiO_2 del grosor adecuado.

2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión, TEM por sus siglas en inglés (Transmission Electron Microscopy) se basa en la información contenida en electrones que han traspasado una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz coherente de electrones a gran velocidad.

Esencialmente, el TEM se conforma de 4 partes: Un *sistema de iluminación o fuente de electrones* como un filamento de tungsteno y, para acelerar los electrones se emplea una diferencia de potencial. Un arreglo de *lentes magnéticas* que sirven para direccionar el haz de electrones para hacerlo incidir sobre la muestra de interés. Un *soporte* el cual consta de una base donde se coloca una rejilla circular que puede llegar a tener una membrana de carbono amorfo que

permita tener material suspendido para su análisis. Un *sistema de vacío* cuya finalidad es tener una atmósfera libre de átomos o moléculas que puedan interferir con el haz de electrones a lo largo de su camino a la muestra; se considera el vacío por su magnitud como un *alto vacío* ya que la presión en estos equipos es del orden de $10^{-5} Pa$ que es diez órdenes de magnitud más pequeña comparada con la presión atmosférica ($10^5 Pa$). Por último, se tiene un *detector o pantalla* de un material electroluminiscente por ejemplo ZnS, en la cual será proyectada la imagen de la muestra y, si es posible, los patrones de difracción que ésta presenta. Ahora que se conocen las partes fundamentales de un sistema TEM podemos dar un bosquejo de su funcionamiento desde un punto de vista físico.

Los electrones al incidir en la muestra serán dispersados por los átomos que constituyen ésta última y otros pasarán a través de ella, es decir, serán transmitidos; dando lugar a una distribución de intensidades que puede observarse en la pantalla y se le denomina imagen electrónica de campo claro ya que ésta se forma a través de un contraste entre un fondo brillante, un fondo claro y un fondo oscuro. Los dos últimos son consecuencia de los electrones que atraviesan el material y por la estructura amorfa que lo mantiene suspendido respectivamente.

En cuanto al fenómeno de difracción de electrones, éste puede ser interpretado con base en la dualidad onda - partícula de los electrones, cuya longitud de onda debe ser del mismo orden que las distancias interplanares del material cristalino. La longitud de onda de De Broglie asociada a un electrón está dada por:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \quad (2.6)$$

Si el electrón es acelerado por una diferencia de potencial, como sucede en un sistema TEM, se tiene que:

$$\frac{m_e v^2}{2} = eV \quad (2.7)$$

Por lo que se puede escribir la longitud de onda del electrón en función de la diferencia de potencial aplicada

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \quad (2.8)$$

Esta microscopía permite medir el grosor de una muestra de grafeno así como el número de capas si se tienen plaquetas u hojuelas de grafeno. Asimismo, cuando el material es cristalino se puede observar un patrón de difracción bien definido, consecuencia de la periodicidad u ordenamiento atómico que posee y por el cual recibe dicho nombre. Para el caso de un cristal (3D) se tiene un patrón de difracción con la misma periodicidad del cristal que consta de puntos bien definidos de gran intensidad luminosa, para un material bidimensional (2D) como el que se estudia en este trabajo, la intensidad luminosa del patrón de difracción es proporcional a las dimensiones del material.

2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy), permite la caracterización de materiales a través de la observación de su superficie, del análisis de la morfología de ésta así como de los elementos que la componen. Además, es posible dar estimaciones cualitativas de las propiedades físicas del material, como la conductividad eléctrica, su estructura cristalina así como presencia de fases. No hay limitación alguna para materiales orgánicos, puesto que también pueden ser analizados con dicho sistema.

Las principales ventajas del SEM es su gran profundidad de campo, lo cual permite tener una percepción tridimensional del material que se analiza. La resolución es del orden de unidades de nanómetros, mientras que para un microscopio óptico convencional la resolución máxima puede ser de hasta 200 nm, y para el ojo humano de 0.1 mm.

El sistema SEM consta de 4 partes:

Un *cañón de electrones*, el cual consiste de un emisor termoiónico (cátodo) y una placa (ánodo) entre los cuales se genera una diferencia de potencial de 10 a 50 kV para acelerar los electrones emitidos por medio del calentamiento de un filamento de tungsteno (material de bajo costo de adquisición y operación).

Un *sistema de lentes magnéticas* que, como hemos mencionado, permite direccionar el haz de electrones a través de un campo magnético variable. La *lente condensador* enfoca el haz de electrones en un punto focal de la lente contigua o *lente final*, ésta última vuelve a enfocar el haz pero esta vez sobre la muestra que se desea analizar y es aquí donde se tiene control sobre la resolución de la imagen.

Por otro lado, tenemos la *cámara de la muestra o stage* lugar donde se coloca la muestra, justo por debajo de la lente final. En éste se colocan los *stubs* o portamuestras; y, por último, tenemos la *unidad de detección* el cual está constituido por diversos detectores por ejemplo, un *detector de electrones secundarios* que permite obtener imágenes de alta resolución de la topografía y composición de la superficie y, un *detector de energía dispersiva* con el que se colectan rayos X generados por el material y con ello dar una distribución de los elementos que constituyen la superficie.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra produce una variedad de modos para visualizar la imagen del material, ya que se tiene electrones retrodispersados (ERD), electrones secundarios (ES), rayos X y cátodoluminiscencia. Estas señales son seleccionadas o combinadas para generar imágenes del material. La señal ERD es sensible a la composición del espécimen, mientras que la señal (SE) genera imágenes de alta resolución pero sensibles a la carga superficial del material.

2.5. Potencial Z

Una suspensión coloidal es un sistema formado por 2 o más fases por ejemplo, un sólido disperso en un fluido, donde el primero se encuentra en menor proporción que el segundo y, además, si se habla de partículas dispersas en un medio líquido, éstas son de mayor tamaño en comparación con aquellas que forman el medio dispersivo.

Cualquier modelo que se emplee para describir una suspensión coloidal, también debe exhibir las propiedades físicas de una partícula o entidad que forme al coloide. Asimismo, debe mostrar la variación en las propiedades entre partículas distintas por ejemplo, el tamaño y forma, en cuyo caso podemos tomar como punto de partida el movimiento Browniano.

Dentro de las propiedades físicas de una suspensión coloidal se tienen los parámetros gravimétricos, esto es, la densidad de la suspensión; reológicos, como la viscosidad y elasticidad; acústicos, térmicos, electrodinámicos, entre otros. Sin embargo, para fines de este trabajo (en el que la suspensión es precisamente multicapas de grafeno en agua con un surfactante) sólo se hace énfasis en la morfología y tamaño de la partícula así como en cierto parámetro electrodinámico que presenta dicha suspensión y que se describe a continuación.

La técnica denominada Potencial Z permite dar una estimación del tamaño de las plaquetas de grafeno sintetizadas por exfoliación de grafito en fase líquida, así como mostrar la estabilidad de la suspensión con base en un parámetro electrodinámico que da el nombre a esta técnica.

La mayoría de los cuerpos sólidos, como es el caso de las plaquetas de grafeno, adquieren carga en su superficie cuando entran en contacto con un medio polar, por ejemplo, agua. Existen diversos mecanismos que inducen la carga en la superficie, tales como ionización, adsorción de iones positivos o negativos, apareamiento de iones, etc. La adsorción puede considerarse el fenómeno que toma lugar en las suspensiones de multicapas de grafeno; ya que las moléculas del tensoactivo empleado son adsorbidas por de las plaquetas de grafeno. Además, este fenómeno de adsorción puede ser el resultado de un enlace hidrofóbico; ya que las cadenas hidrofóbicas

de las moléculas del tensoactivo (Triton X-100) se ven, por un lado, repelidas por el medio acuoso en que se encuentran y, por otro, son atraídas entre sí, lo cual facilita la adsorción sobre la superficie de las plaquetas de grafeno dando como resultado la formación de agregados de cadenas de dicho material.

La carga superficial se define como el número de cargas por cm^2 multiplicado por el valor de la carga elemental $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C. La carga presente en la superficie de las plaquetas de grafeno es compensada por la carga de los iones que se acumulan bajo su influencia en el líquido alrededor de su superficie. Por este efecto, los iones de la solución adyacente a esta que tiene carga opuesta son atraídos simplemente por interacción coulombiana. Mientras esto sucede, estos iones tienden a difundirse lejos de la superficie de las plaquetas de grafeno hacia el interior de la suspensión cuando ésta presenta una concentración menor en los puntos que existen iones que no están sometidos a influencias iónicas. Como resultado, se tiene una atracción preferente hacia la superficie de la plaqueta de grafeno que constituye una adsorción positiva, o sea con exceso de iones de carga opuesta a ésta en la suspensión. Por otro lado, los iones que tengan la misma carga que la superficie serán repelidos, obteniéndose una adsorción negativa, con pocos iones en la zona de influencia de la plaqueta de grafeno dentro de la suspensión. La región alrededor de la plaqueta de grafeno, esto es, entre su superficie y el seno del medio líquido no alterado por influencias eléctricas procedentes de la superficie de ésta última, se denomina *dobles capa eléctrica*.

Cuando dos fases están en contacto existe una diferencia de potencial entre ellas. Si una de las fases es un líquido polar, por ejemplo, el agua, sus moléculas (dipolos) tenderán a orientarse en una dirección particular de la interface, generando una diferencia de potencial.

A partir de la carga eléctrica de una partícula se pueden determinar de forma directa o indirecta muchas propiedades de los sistemas coloidales. Adsorción de iones y moléculas dipolares son determinadas por la distribución de carga y potencial eléctricos de éstas. En si mismo, la distribución del potencial eléctrico determina la interacción entre partículas, que en muchos

casos, es el parámetro de estabilidad de una suspensión, por lo que podemos anticipar si las partículas tenderán a aglomerarse.

2.5.1. Doble capa de Helmholtz

La primer teoría que apareció para explicar el fenómeno de la doble capa eléctrica fue propuesta por Helmholtz en 1879, en la que consideró que en la interfase sólido-líquido, los iones de carga opuesta a la superficie de éste se distribuyen paralelamente delante de ella dando como resultado dos capas cargadas de signos opuestos[77]. Como producto de este fenómeno, se presenta una caída drástica de potencial que se puede simular como la de un condensador, que tiene cierta dependencia de la energía cinética de los iones de la suspensión así como de la difusión de éstos hacia zonas de menor concentración.

Las situaciones mencionadas en el párrafo anterior demuestran que el modelo tiene ciertas deficiencias, razón por la cual, Gouy en 1910 y Chapman en 1913 refutaron dicha teoría, considerando que la segunda capa de Helmholtz era una distribución de iones opuestos (contrario a lo supuesto por Helmholtz) en forma de capa difusa, donde están presentes los iones de signos opuestos pero predominan aquellos de carga opuesta al sólido cuanto más pequeña es la distancia a éste[78].

Por otro lado, O. Stern (1924) planteó que la distribución de carga en la doble capa eléctrica era una combinación de la doble capa rígida con la difusa. Consideró que dicha distribución de iones debe estar influida por las fuerzas intermoleculares existentes entre estos iones y la superficie del sólido, ya que las fuerzas de atracción entre los iones en la suspensión y una superficie cargada son de gran magnitud y disminuyen rápidamente con la distancia, lo cual permite considerar que se forme una monocapa de iones fuertemente unidos a la superficie del sólido y el resto sólo forme una capa difusa(ver figura 2.2).

En el modelo de Stern, existe un plano que divide la doble capa eléctrica en dos partes: la

primera, de iones de carga opuesta al sólido, adsorbidos en su superficie cargada (interacción electrostática), con un radio igual al del ion atraído; la segunda, una capa difusa de Gouy-Chapman que se extiende hasta el interior de la suspensión.



Figura 2.2: (1) Superficie del sólido, (2) Capa rígida, (3) Capa difusa. Izquierda: Modelo de capa rígida propuesto por Helmholtz en 1879. Centro: Modelo de capa difusa propuesto por Guy-Chapman en 1904. Derecha: Modelo de la doble capa propuesto por Stern en 1924.

Con base en lo anterior podemos considerar 3 potenciales (ver figura 2.3), los cuales se puede denotar como: Ψ_0 al potencial de superficie del sólido, Ψ_δ al potencial en el plano de Stern y ζ a la diferencia de potencial entre el extremo de la capa fijada a la superficie y cualquier otro punto dentro de la suspensión sin influencias eléctricas de la superficie. El valor de esta diferencia puede ser del mismo signo u opuesto al de la superficie además de ser función del espesor de la capa fija a la superficie del sólido.

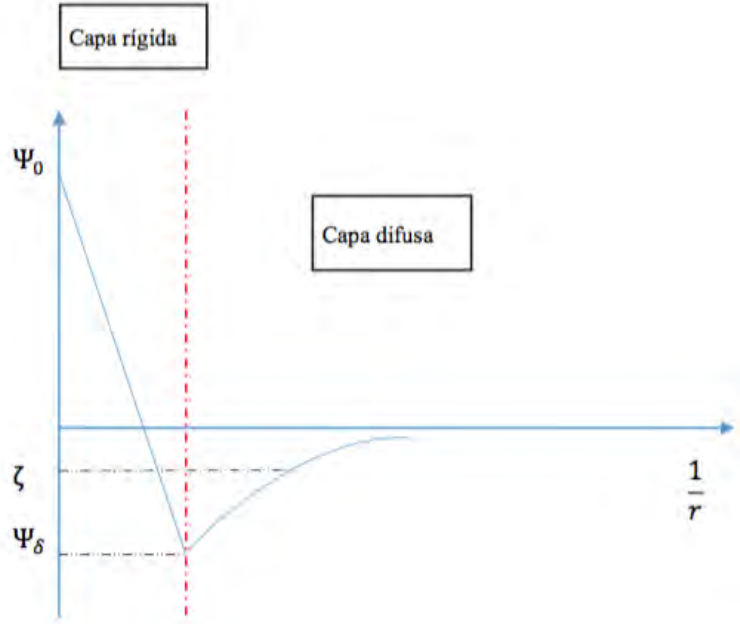


Figura 2.3: Diagrama del potencial eléctrico como función de la distancia a la superficie del sólido, que en nuestro caso corresponde a la plaqueta de grafeno. Se aprecia que el potencial en la capa rígida decae rápidamente, mientras que para la capa difusa tiende a cero conforme nos alejamos de la superficie de la plaqueta de grafeno.

Retomando la doble capa eléctrica difusa plana, según el modelo de Gouy-Chapman, la superficie se supone plana, uniformemente cargada y de extensión infinita, los iones de la parte difusa de la doble capa eléctrica se distribuyen de acuerdo a la distribución de Boltzmann, al solvente se le atribuye una influencia en la doble capa eléctrica sólo a través de su constante dieléctrica, mismo valor que se le asigna a lo largo de la capa difusa y, finalmente, se considera un electrolito simétrico de valencia Z . Además, se supone un potencial Ψ_0 en la superficie y un potencial Ψ_δ en el interior de la disolución a una distancia arbitraria x de la superficie. Tenemos:

$$n_{\pm} = n_0 \cdot \exp\left(\frac{\mp zeV}{k_{\beta}T}\right) \quad (2.9)$$

donde n_{\pm} son las respectivas concentraciones de iones positivos y negativos en el punto considerado de potencial V , expresadas en iones por unidad de volumen. Ahora, la densidad de volumen de carga ρ en un punto donde el potencial es Φ está dado por:

$$\rho = Z \cdot e \cdot (n_+ - n_-) = Z \cdot e \cdot n \cdot (\exp(\frac{-Ze\Psi}{k_\beta T}) - \exp(\frac{Ze\Psi}{k_\beta T})) \quad (2.10)$$

$$\rho = -2Z \cdot e \cdot n \cdot \sinh(\frac{Ze\Phi}{k_\beta T})$$

El potencial en el electrolito a una distancia x de la superficie está relacionado con la densidad de carga volumétrica con base en la ecuación de Poisson $\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon}$ donde ϵ es la constante dieléctrica del disolvente. Sustituyendo el valor de ρ de la ecuación 2.10 en la ecuación de Poisson se obtiene la ecuación diferencial para la doble capa eléctrica cuya solución considerando las condiciones de frontera está dada por:

$$\Psi = \frac{2k_\beta T}{Ze} \ln \frac{1 + \gamma \exp(-Kx)}{1 - \gamma \exp(-Kx)} \quad (2.11)$$

donde $\gamma = \frac{\exp(Ze\frac{\Phi_0}{2k_\beta T}) - 1}{\exp(Ze\frac{\Phi_0}{2k_\beta T}) + 1}$ y $K = (\frac{8\pi e^2 n_0 Z^2}{\epsilon k_\beta T})^{(1/2)}$, con k_β la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y e la carga del electrón.

Ahora, si se aplica la aproximación $\exp(x) \approx 1+x$ (potenciales Ψ_0 pequeños) a las expresiones para Ψ y γ se tiene que:

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-Kx) \quad (2.12)$$

El potencial Ψ_0 es considerado como el potencial Z y se determina a partir de fenómenos electrocinéticos, tales como electroforesis, electro-ósmosis, potencial de sedimentación y potencial de flujo. El equipo empleado en este trabajo (Apéndice B.1) usa como base de análisis la electroforesis, la cual consiste en el movimiento de las partículas dispersas (plaquetas de grafeno) en el medio dispersante (agua desionizada) bajo la acción de un campo eléctrico establecido.

2.5.2. Dispersión de Mie

Cuando se hace incidir un haz de luz sobre partículas, éstas la dispersan en todas direcciones con un patrón de intensidad que depende del tamaño de las mismas. La luz dispersada tendrá diferentes intensidades según el ángulo en el que se observen. Básicamente, las partículas pequeñas dispersan luz a grandes ángulos, mientras que las partículas grandes, por el contrario, dispersan luz a ángulos pequeños. Esta interdependencia de la distribución angular de luz dispersada, la intensidad de la dispersión y el tamaño de la partícula, alcanza su límite cuando el diámetro de ésta última es comparable con la longitud de onda de la fuente de luz empleada. En tal caso, se produce cierta interferencia que no puede dejarse de lado y hace más compleja la relación entre la intensidad de la dispersión con el tamaño de la partícula.

Para partículas del orden de nanómetros, caso en donde los diámetros son menores que la longitud de onda de la fuente, es posible usar la aproximación de Rayleigh. Mientras que para partículas donde el rango de su tamaño es mayor que la longitud de onda de la luz empleada, es conveniente usar la aproximación de Fraunhofer. Por otro lado, cuando el tamaño de las partículas es aproximadamente igual al de la longitud de onda de la fuente o, cuando el índice de refracción de la partícula es muy similar al del medio donde está suspendida, existe una dependencia estricta entre el diámetro de la partícula con la intensidad de luz de la dispersión y, entre el índice de refracción de la partícula con el medio que la rodea. En éste caso, el cual se considera en este trabajo que es el correspondiente para las plaquetas de grafeno, la mejor aproximación es la rigurosa teoría de Gustav Mie[79].

La solución planteada por Mie para las ecuaciones de Maxwell consideran dos cantidades, el coeficiente de absorción ϵ_{abs} y el coeficiente de dispersión ϵ_{dis} cuya suma algebraica da como resultado una tercera cantidad conocida como coeficiente de extinción ϵ_{ext} [80]. Estas cantidades adimensionales están relacionadas con el área de la sección transversal de las partículas que causan el fenómeno de dispersión y, en la actualidad pueden ser calculados a través de herramientas de cómputo, puesto que calcular el coeficiente de extinción es relativamente complicado ya que involucra funciones esféricas de Bessel. Sin embargo, este problema es menos complicado

que calcular el tamaño de partícula a partir de la observación de la luz dispersada por la misma. La razón es que un patrón de difracción puede estar relacionado con más de un conjunto de partículas de diversos tamaños y concentraciones. Por ello, los equipos que analizan dichos patrones de dispersión deben ser tan ricos en su base de datos como sea posible para poder comparar y asignar la mejor configuración que causa dicho fenómeno.

En este trabajo, este fenómeno de dispersión toma lugar dentro de una *celda* (ver apéndice B), donde se confina un cierto número de partículas N por unidad de volumen. Entonces, la transmitancia está dada por:

$$T = e^{-aL} \quad (2.13)$$

donde $a = N \epsilon_{ext}$ y L es la longitud de la celda. Ahora, el equipo mide la atenuación o en términos de la transmitancia, el inverso aditivo del logaritmo de ésta última.

$$A = N \epsilon_{ext} \log_{10} e \cdot L \quad (2.14)$$

Con base en las ecuaciones anteriores y expresando la densidad de partículas en términos de su volumen (considerando una geometría esférica), se tiene que el coeficiente de atenuación por unidad de longitud está dado por:

$$\frac{A}{L} = \frac{2 \log_{10} e}{4a} \cdot C_v (\epsilon_{dis} + \epsilon_{abs}) \quad (2.15)$$

donde C_v es la fracción de volumen ocupado por una partícula. En la sección 3.2.2 se profundiza en los parámetros que juegan un papel importante para asociar un valor numérico al tamaño de las plaquetas de grafeno dispersas en agua desionizada.

Capítulo 3

Suspensión de Multicapas de Grafeno (SMG)

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental que se llevó a cabo para obtener suspensiones de multicapas de grafeno, a partir de exfoliación de grafito en fase líquida, usando como surfactante no iónico Triton X-100 y como medio líquido agua desionizada. Después, se presenta un análisis morfológico y óptico con base en microscopía electrónica de transmisión, Potencial Z y espectroscopía UV-Vis.

3.1. Desarrollo experimental

El proceso de síntesis se divide en tres partes: *Molienda mecánica, baño ultrasónico y proceso de centrifugado.*

3.1.1. Molienda mecánica

Para la primera parte del proceso, se requiere de 15 mg de grafito (**Grafito Merk 4205**), el cual se somete a un proceso de molienda mecánica en un mortero de agata durante 15 min (reducción del tamaño de los cristales de grafito); después se incorporan 0.012 ml de Triton X 100 al grafito molido y se continúa con el proceso de molienda durante 45 min más. La finalidad de la molienda es exfoliar mecánicamente los planos de carbono en el grafito así como introducir

las moléculas del Triton X-100 entre dichos planos; precisamente, este último funge como cuña molecular.



Figura 3.1: Proceso de molienda mecánica grafito + Triton X-100. Al incorporar el Triton X-100 en el grafito se obtiene una consistencia *cremosa* que después de diversas pruebas es un factor de tipo cualitativo que resulta ser importante para estimar si la molienda mecánica fue eficaz. Ya obtenida la *crema de grafito* se añade agua desionizada (de los 10 ml que serán empleados) para retirarla del mortero.

Se hicieron diversas pruebas en el tiempo de molienda mecánica para conocer la dependencia de esta variable con la estabilidad de la suspensión. A partir de 60 min de molienda mecánica no se observa una mejora en la estabilidad de la suspensión, con base en esto y para fines prácticos, se tomó como parámetro fijo este tiempo de molienda. Sin embargo, es viable tomarse un intervalo de tiempo mayor, considerando que el proceso de molienda mecánica pueda ser a través de algún dispositivo automatizado y, como consecuencia de ello, se podría obtener un tamaño de partícula aún menor de los obtenidos en este trabajo.

Este proceso de molienda mecánica fue una variable muy importante para la síntesis de las plaquetas de grafeno en fase líquida, puesto que abre la posibilidad de incorporar otros materiales que promuevan el aumento de la distancia interplanar; por ejemplo, el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de potasio (KOH), quedando abierta la discusión de la estabilidad de la suspensión así como la viabilidad de retirar posteriormente estos materiales de las plaquetas exfoliadas para beneficio de una gran variedad de aplicaciones.

3.1.2. Baño ultrasónico (B-US)

Después del proceso de molienda mecánica, el Triton X-100 le da una consistencia cremosa al grafito (*crema de grafito*) a la cual se le agregan 10 ml de agua desionizada. Esta mezcla se coloca en un contenedor o frasco, el cual es sumergido parcialmente en una tina de baño ultrasónico (ver figura 3.2b) y se somete a sonicación durante 1 hora aumentando la temperatura de $T_{ambiente}$ (20°) a una temperatura final de $49^{\circ} \pm 1^{\circ}$. Es importante señalar que el valor de esta variable termodinámica es de suma importancia en la síntesis de la suspensión, ya que se comprobó que aplicar el proceso de sonicación a temperatura ambiente la estabilidad de la suspensión disminuye, resultado de una exfoliación deficiente.

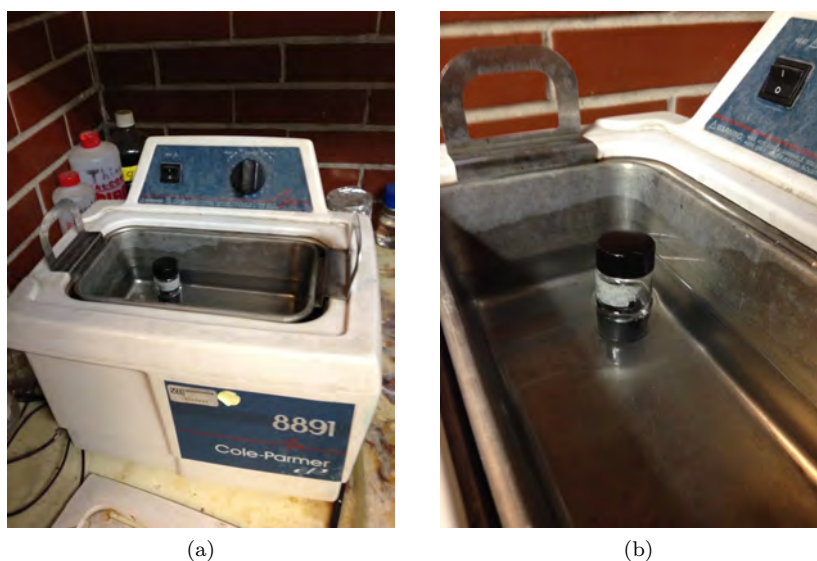


Figura 3.2: a) Tina de baño ultrasónico Cole-Parmer 8891 de uso común para la limpieza de material de laboratorio (Frecuencia de salida de 42000 Hz y potencia de 50/60 Hz). b) Suspensión dentro de la tina para su proceso de sonicación. El volumen de agua dentro de la tina sólo debe cubrir la altura del líquido dentro del frasco.

Esta segunda fase del proceso de síntesis, induce la exfoliación de los planos de carbono a través de la transferencia de energía que llevan las ondas de vibración producidas por el ultrasonido. También el aumento de la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas optimizando la exfoliación. Inicialmente, durante la sonicación de las plaquetas de grafito en la solución de agua desionizada con Triton X-100, las plaquetas más grandes son exfoliadas redu-

ciendo su tamaño y así sucesivamente; mientras más energía sea suministrada, el resultado será una concentración alta de plaquetas de grafeno de pocas capas así como una baja concentración de monocapas, puesto que, como se presenta en la literatura, la obtención de monocapas de grafeno por técnicas distintas a la exfoliación mecánica no son realmente eficaces.

En esta segunda fase ya se tiene una suspensión de multicapas de grafeno con una durabilidad alrededor de los 5 meses (ver figura 3.3). Sin embargo, durante este intervalo de tiempo una parte del material se deposita en el fondo. Efectivamente, las hojuelas o plaquetas de grafeno más grandes así como los cristales de grafito menos exfoliados tienden a depositarse en el fondo.

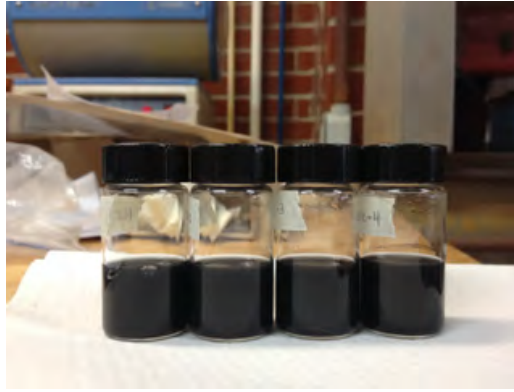


Figura 3.3: Suspensión de multicapas de grafeno en su segunda fase de síntesis. El proceso de sonicación permite una mejor dispersión de las plaquetas de grafeno después de ser exfoliadas mecánicamente.

El tiempo de sonicación se estableció con base en los resultados obtenidos en el proceso de molienda mecánica. Se espera que para intervalos de tiempo de sonicación mayores a 60 minutos, tanto la estabilidad como la concentración, aumenten de manera paulatina.

3.1.3. Centrifugado

Finalmente, si se desea una suspensión que en su mayoría tenga multicapas de grafeno delgadas, entonces se puede centrifugar la suspensión. En este caso, se centrifuga (IEC Thermo Scientific Medilite Microcentrifuge) a 3100 rpm durante una hora y posterior a este proceso es decantada en un frasco para su almacenamiento. Como una característica cualitativa, la suspensión después del proceso de centrifugado tiene un tono más claro, lo cual es de esperarse, ya que tanto la concentración como el tamaño de las hojuelas de grafeno disminuyeron como consecuencia de este último proceso.



(a)

Figura 3.4: Suspensiones de multicapas de grafeno después de las 3 etapas de su proceso de síntesis.

Para conocer la concentración de las suspensiones, se empleó un método análogo a la termogravimetría. Se tomó un volumen fijo de la suspensión $V_{susp} = 0.5ml$ y se colocó sobre un pedazo de papel aluminio del cual se midió previamente su masa.

De tal forma que $m_{susp} = m_T - m_{al}$. Donde m_T es la masa total y m_{al} la masa del pedazo de papel aluminio.

$$m_{susp} = m_{H_2O} + m_{MG} + m_{TritonX100} \quad (3.1)$$

Después, la gota que se colocó en el papel aluminio se calentó $\sim 95^\circ C$ para evaporar el agua y así sólo tener la masa de las plaquetas de grafeno así como de las moléculas de Triton X-100 que quedaron entre ellas. *i. e.*

$$m'_{susp} = m_{MG} + m_{TritonX100} \quad (3.2)$$

Podemos considerar que el volumen de Triton X-100 usado (0.012 ml) está distribuido de manera uniforme en los 10 ml de H_2O desionizada de tal forma que en el volumen V_{susp} hay 6×10^{-4} ml de Triton X-100 (ver Apéndice A.1). Con base en este volumen y la densidad del Triton X-100 ($1.07g/ml$) podemos expresar $m_{TritonX100} = \rho_{TritonX100} \cdot V_{TritonX100} = 0.642$ mg y podemos reescribir la expresión anterior como:

$$\begin{aligned} m'_{susp} &= m_{MG} + \rho_{TritonX100} \cdot V_{TritonX100} \\ m_{MG} &= m'_{susp} - \rho_{TritonX100} \cdot V_{TritonX100} \\ m_{MG} &= m'_{susp} - 0.642 \end{aligned} \quad (3.3)$$

La concentración antes del centrifugado fue de $C_{s/c} = 0.5$ mg/ml mientras que después del proceso de centrifugado fue de $C_{centrifugada} = 0.01$ mg/ml. Comparando estos valores con la concentración inicial $C_i = 1.5$ mg/ml se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{C_{s/c}}{C_i} &\approx 0.333 = 33\% \\ \frac{C_{centrifugada}}{C_i} &\approx 0.0066 = 0.66\% \end{aligned} \quad (3.4)$$

Los resultados anteriores muestran, efectivamente, que el proceso de centrifugado juega un papel muy importante en la concentración de la suspensión y permite proponer un comportamiento lineal de ésta como función del tiempo de centrifugado.

3.2. Análisis morfológico y óptico de la suspensión de multicapas de grafeno.

En esta sección se desarrolla la caracterización de la suspensión de multicapas de grafeno. Para el análisis óptico se usa UV-Vis, con el cual se muestra el pico de absorbancia característico del grafeno. Además, con base en microscopía electrónica de transmisión se determina el tamaño del material y se compara con las estimaciones estadísticas que arroja el análisis del Potencial Z.

3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión de SMG

Para el análisis TEM se colocó una gota de la suspensión de multicapas de grafeno en una rejilla especial, la cual tiene una membrana de carbono amorfo que permite que las hojuelas queden suspendidas.

Las imágenes obtenidas a través de esta técnica (figura 3.5a) revelan que las plaquetas de grafeno son transparentes. Además de ser delgadas, el tamaño de las multicapas de grafeno obtenidas es menor que las rendijas de la rejilla y por ende quedaron suspendidas en la membrana de carbono amorfo. Asimismo, con base en estas micrografías se corroboró que la exfoliación de grafito en fase líquida da como resultado en su mayoría multicapas de grafeno y, monocapas en menor proporción. La imagen 3.5b muestra la flexibilidad de la plaqueta de grafeno, puesto que la plaqueta presenta dobleces. Se obtiene un patrón de difracción generado por el mismo haz de electrones que impacta la muestra y, efectivamente, es un patrón hexagonal bien definido en el espacio recíproco, típico de estructuras carbonáceas con cierta periodicidad en su arreglo atómico. En cambio, si la estructura fuese amorfa, la difracción del haz de electrones daría lugar a anillos concéntricos como los que se muestran en la figura 3.5c.

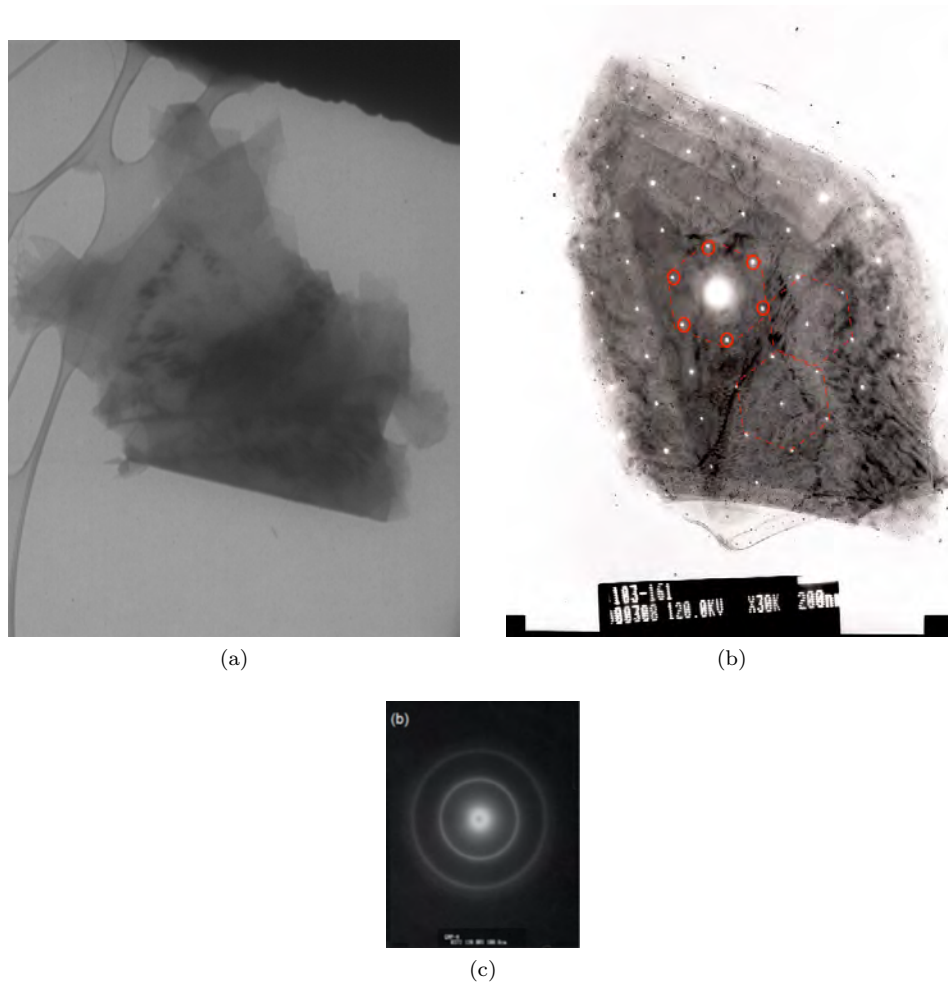


Figura 3.5: Imágenes TEM de multicapas de grafeno. a) Imagen digital a partir del microscopio electrónico de transmisión . b) Plaqueta de grafeno donde se superpone el patrón de difracción de electrones de dicha muestra, los circunferencias de color rojo indican los puntos de máxima intensidad que al unirlos forman un hexágono, patrón típico de un material carbonáceo cristalino [50]. c) Imagen tomada de [88] donde se muestra la difracción de electrones en carbono poroso amorfo.

3.2.2. Potencial Z y tamaño de partícula.

Esta técnica se aplicó a suspensiones centrifugadas y no centrifugadas con la finalidad de comparar el tamaño de las plaquetas de grafeno observado a través del microscopio electrónico de transmisión. Además de colocar un volumen $\sim 1\text{-}3$ ml en una celda dentro del equipo, se requiere del conocimiento previo de ciertos parámetros del disolvente al inicio de la medición, tales como la viscosidad y la constante dieléctrica que para el caso del agua desionizada son de $\nu = 0.89$ y $\epsilon = 78.5$ respectivamente. Así como el índice de refracción del material disperso en

la suspensión, el cual es de 1.33 para el grafeno[81].

Como se mencionó en la sección 2.5.1, se aplica una diferencia de potencial entre 2 electrodos dentro de la celdilla del equipo que genera un campo eléctrico que induce el movimiento de las plaquetas de grafeno hacia el electrodo de carga opuesta. A partir de este movimiento bajo la influencia del campo eléctrico no sólo se calcula el potencial Z sino también se determina la distribución de tamaño de las plaquetas de grafeno con base en la distribución de velocidades de éstas usando principios de dispersión de luz.

El analizador mide la velocidad adicional impartida a las plaquetas de grafeno cuando se aplica el campo eléctrico, y con dicha componente de la velocidad, se calcula la movilidad electroforética. El potencial zeta, con base en las ecuaciones mostradas en la sección 2.5.1 también se relaciona con la movilidad a partir de la ecuación de Smoluchowski[82]:

$$Z = \frac{\nu\eta}{\epsilon} \quad (3.5)$$

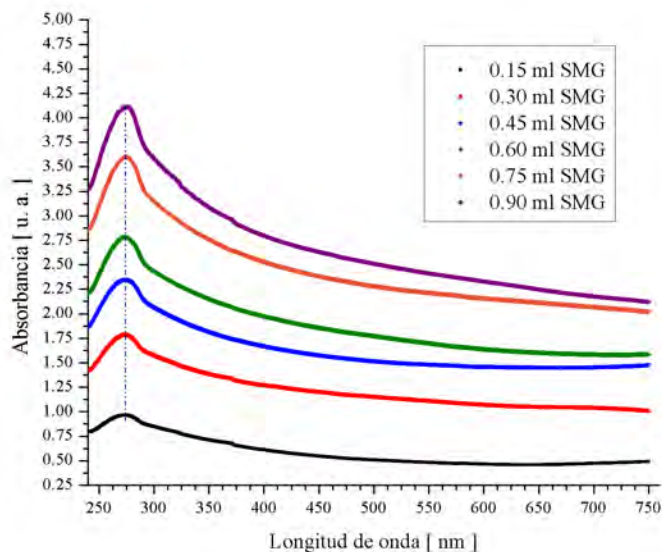
donde ν es la movilidad, η la viscosidad y ϵ la constante dieléctrica, que como ya se mencionó estos parámetros en este caso corresponden a los del agua a temperatura ambiente.

Para conocer el tamaño promedio de las plaquetas de grafeno se emplea luz de un diodo láser acoplado a la celda. La interfase entre la muestra y la probeta es una ventana; ésta última tiene dos funciones esenciales: la primera es reflejar el haz original a un fotodetector. Esta señal que tiene la misma frecuencia que la inicial, actúa como señal de referencia para la detección permitiendo que esta sea heterogénea. La segunda, permite que el láser pase a través de ella y se disperse por las plaquetas de grafeno que se encuentran suspendidas y bajo un movimiento Browniano. La frecuencia del láser cambia de acuerdo con el efecto Doppler relativo a la velocidad de la plaqueta de grafeno. La luz es dispersada en todas direcciones, incluso 180° y será transmitida por la ventana hacia el fotodetector. Estas señales con frecuencias distintas junto con la señal reflejada o de referencia, generan un amplio espectro de diversas frecuencias el cual es procesado por dispositivos digitales que aplican una transformada de Fourier pasando de un

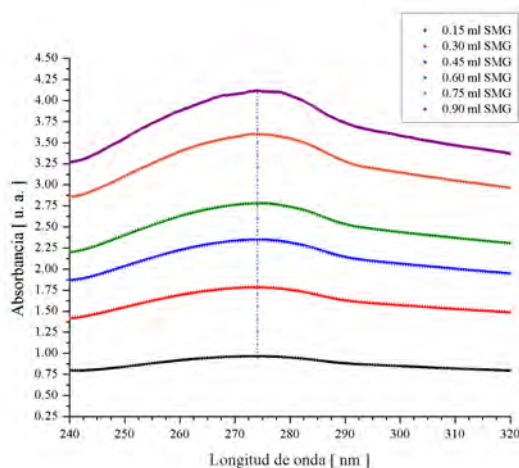
espectro de frecuencias a una distribución de tamaño de partícula.

El tamaño promedio de las hojuelas de grafeno en una suspensión no centrifugada fue de 254.8 nm mientras que para la suspensión centrifugada fue de 118 nm. Efectivamente, estos valores son comparables con los obtenidos a través de microscopía electrónica.

3.2.3. UV-Vis de SMG



(a)



(b)

Figura 3.6: Espectro UV-Vis de la SMG. a) Como se puede apreciar, el espectro de absorbancia presenta una intensidad máxima en 274.63 nm que varía en función de la concentración de SMG (0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 0.90 ml) en 3 ml de agua desionizada y no presenta corrimiento alguno en la longitud de onda con respecto a esta variable. Además, se puede apreciar que a partir de 550 nm la curva presenta, cualitativamente, una “meseta” que a continuación será interpretada para estimar el número de capas de las plaquetas de grafeno en la suspensión. b) Zoom de la zona donde se presenta el pico de intensidad máxima (200-300 nm) donde se aprecia la proporcionalidad entre ésta y la concentración de SMG en un volumen fijo de agua desionizada.

Para llevar a cabo esta técnica, la suspensión de multicapas de grafeno fue diluida en diversas proporciones en un volumen fijo de 3 ml de agua desionizada. El motivo de este procedimiento fue el resultado de ensayos de prueba y error al medir la suspensión sin ser diluida, ya que en éste último caso, el espectro de absorbancia no estaba bien definido. Teniendo en mente estas consideraciones al aplicar está técnica, uno de los resultados fue una dependencia entre la cantidad de suspensión diluida y la intensidad máxima de absorbancia alrededor de los 270 nm, longitud de onda que está relacionada con éste tipo de estructuras carbonáceas[83-84].

En primera instancia, los resultados que se muestran en la gráfica de la figura 3.6 pueden compararse con los obtenidos en [83](ver figura 3.7) , la diferencia radica en que la concentración no sólo varía a través de dilución sino también con el intervalo de tiempo para el baño ultrasónico.

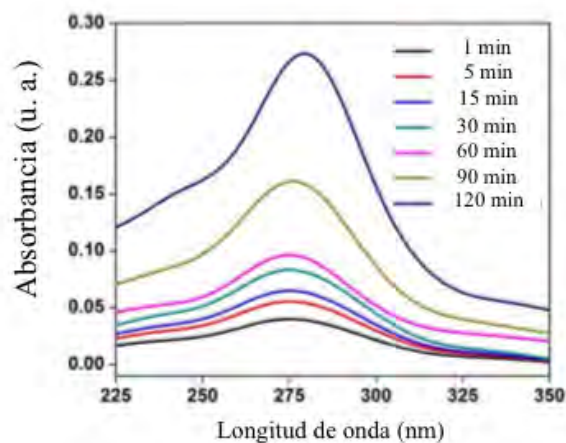


Figura 3.7: Imagen adaptada de [83] . Espectro UV-Vis de suspensión de grafeno en DMF con una concentración inicial de 0.1 mg/ml que posteriormente es diluida en 7 concentraciones distintas entre 0.005-0.03 mg/ml adicionando DMF. La absorbancia muestra una dependencia lineal con las concentraciones de grafeno y, al aplicar la ecuación de Beer - Lambert los autores obtienen un coeficiente de absorción $\epsilon = 2932 \text{ ml}/(\text{mgm})^{-1}$ a una longitud de onda de 450 nm.

En segunda instancia, el espectro UV-Vis puede ser una fuente de información para estimar el tamaño de las plaquetas de grafeno así como el número de capas que la conforman[84], permitiendo tener un control de dichos parámetros para diversas aplicaciones. En la referencia

[84] consideran que diversos cambios en el espectro UV-Vis pueden ser función del número de capas; por ejemplo, la razón de intensidad entre el pico $\pi - \pi^*$ (alrededor de los 270 nm) y la intensidad que se tiene al inicio de una meseta que se muestra en el espectro (alrededor de 550 a 800 nm) incrementa cuando aumenta el grosor de las plaquetas de grafeno. Asimismo, se tiene que para longitudes mayores a 550 nm la absorbancia es independiente de las dimensiones de las plaquetas de grafeno, es decir, la luz total absorbida en dicha región, sólo depende de la masa de grafeno presente. Es importante señalar que el espectro de la figura 3.6 es el resultado de la superposición de los espectros de la estructura carbonácea sintetizada y del surfactante empleado ya que, como se mostró en la sección 1.2.3.1, el Triton X-100 presenta un pico de absorbancia máxima alrededor de los 273 nm, mientras que para las plaquetas de grafeno se obtuvo un pico máximo ~ 263 nm, el cual se midió a partir de películas delgadas del material carbonáceo, cuya fabricación y análisis se presenta en el siguiente capítulo.

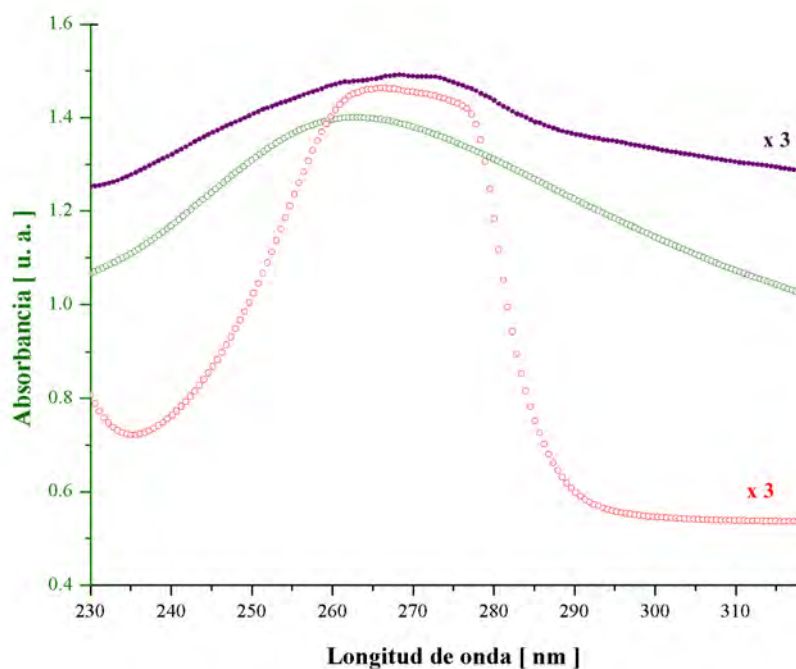


Figura 3.8: (Color verde) Curva de absorbancia de la plaqueta de grafeno en película delgada sobre cuarzo. (Color morado) Curva de absorbancia de la suspensión de multicapas de grafeno y (color rojo) curva de absorbancia del surfactante no iónico Triton X-100. En esta gráfica se puede apreciar que tanto las plaquetas de grafeno como el surfactante contribuyen al máximo de absorbancia obtenido en la SMG.

Anteponiendo lo anterior, podemos proceder y considerar un resultado que obtienen en la referencia [84], ajustando funciones empíricas, es que el grosor promedio de las plaquetas de grafeno queda determinado por:

$$\langle N \rangle = 0.42\lambda_{\text{pico}}(\text{nm}) - 108 \quad (3.6)$$

donde λ_{pico} se obtiene a partir del espectro de absorbancia. En este caso, con base en la gráfica de la figura 3.8 considerando el máximo de absorbancia de la película de multicapas de grafeno, $\lambda_{\text{pico}} = 263\text{nm}$, se tiene que el número promedio de capas está dado por:

$$\langle N \rangle = 0.42 \cdot (263) - 108 = 2.46 \quad (3.7)$$

Capítulo 4

Películas delgadas de multicapas de grafeno (PDMG)

En este capítulo se presenta una aplicación de las suspensiones de multicapas de grafeno. El diseño de películas delgadas para su posible uso como conductores transparentes es un reto para aquellos que deseamos dar una aplicación al grafeno. Además de la fabricación de las películas delgadas de multicapas de grafeno (PDMG), se hace un análisis estructural con base en su espectro Raman, un análisis morfológico usando microscopía electrónica de barrido, así como un análisis UV-Vis para conocer su transmitancia y finalmente, el estudio de su resistividad como función de la temperatura. El balance entre estas dos últimas propiedades son importantes para el diseño de conductores transparentes; se busca tener un material que tenga baja resistencia eléctrica y que transmita un porcentaje razonable de luz.

4.1. Desarrollo experimental

Para el diseño de las películas delgadas se hicieron pruebas a través de la técnica *spin-coating* la cual consiste en hacer girar un material que fungirá como sustrato, esto es, sobre el que se depositará otro material, formando una capa de grosor controlado. De ahí el nombre de la técnica, puesto que se tiene como resultado un recubrimiento sobre el sustrato, es decir, una película delgada de un material distinto.

Como primera prueba se fabricó una muestra sobre vidrio la cual fue calentado durante todo el proceso; dominado el proceso, se cambio el substrato por uno de cuarzo. El calentar el substrato permite que el agua se evapore en un intervalo de tiempo menor, permitiendo que el material se distribuya de forma homogénea y se quede en el substrato en cuanto las gotas de suspensión caen sobre él. Para fabricar las películas delgadas de multicapas de grafeno, se usó un montaje experimental como el que se muestra a continuación:



Figura 4.1: Montaje experimental para el diseño de películas delgadas. (1) Fuente de voltaje. (2) Motor eléctrico, 9.0 V. (3) Soporte y cautín. (4) SMG y pipeta. En la parte inferior derecha, se muestra una imagen ampliada del substrato de cuarzo montado sobre la superficie giratoria, la posición en la que se montó el cautín y cómo se depositaban las gotas de la SMG sobre éste. La distancia punta de cautín - substrato fue de ~ 1 cm.

El cautín fue usado para calentar el substrato y se calibró con ayuda de un termopar para mantener una temperatura estacionaria de $80^\circ \pm 1^\circ$ C. Mientras el substrato giraba con ayuda del motor eléctrico y se mantenía a la misma temperatura del cautín, se fue depositando sobre éste gotas de la suspensión de multicapas de grafeno ~ 1 gota cada minuto. El tiempo de fabricación de una película delgada oscila entre 1 y 2 horas, debido a la consistencia poco viscosa de la suspensión debido al agua desionizada utilizada.

4.2. Análisis estructural, morfológico y óptico de las PDMG

4.2.1. Espectro Raman de PDMG

El espectro Raman, como era de esperarse, permitió estudiar el material carbonáceo obtenido en el medio acuoso de manera satisfactoria a partir de la deposición del mismo en forma de película delgada sobre vidrio o cuarzo. En la siguiente figura se muestra la presencia de la banda D, la cual se encuentra ausente para el caso de grafeno sintetizado por exfoliación mecánica mientras que para el método CVD dicha banda tiene una intensidad casi nula.

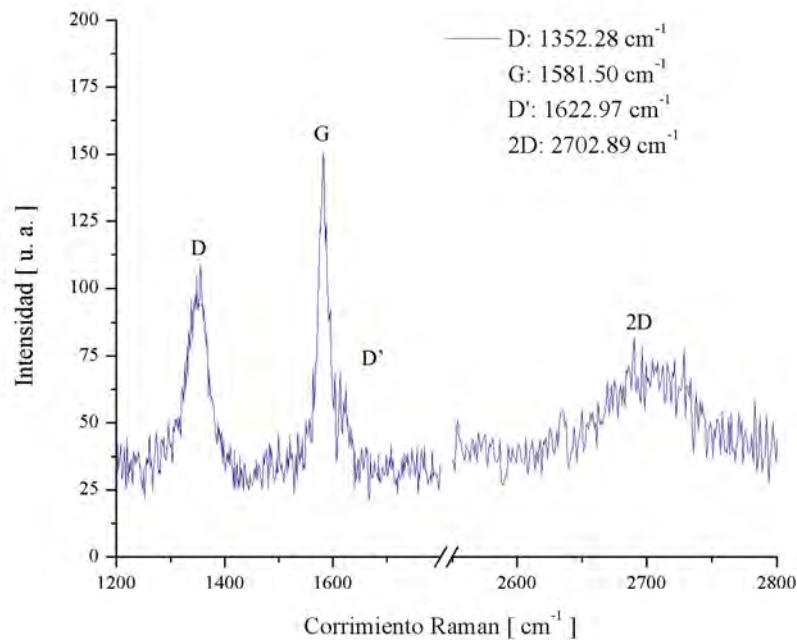


Figura 4.2: Espectro Raman (excitación láser de 532 nm) de una película de multicapas de grafeno sobre cuarzo, donde se puede apreciar el alto grado de desorden en el material carbonáceo, cuya intensidad de la banda correspondiente (banda D) es el resultado del tamaño de orden nanométrico de las plaquetas de grafeno.

La razón de intensidades entre las bandas 2D y G fue de $I(2D)/I(G) = 0.46$, lo cual es de esperarse por el apilamiento de plaquetas de grafeno al ser depositadas sobre el sustrato. Asimismo, este apilamiento tiene como consecuencia la aparición de la banda D, que está asociada a los defectos en las plaquetas de grafeno, que son de tipo frontera o de borde y también puede ser asociada al desorden estructural creado por los esfuerzos cortantes en el plano basal del

grafito prístino durante el proceso de molienda mecánica. Es importante señalar que el espectro Raman de la figura anterior no corresponde al espectro del grafeno (ver sección 2.1), la razón es que al depositar las multicapas de grafeno obtenidas en medio acuoso, éstas se apilan una sobre otra dando lugar a una estructura similar a la del grafito y cuya diferencia está en la aparición de la banda D.

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido de PDMG

Con base en la microscopía electrónica de barrido se puede conocer la morfología de las hojuelas de grafeno que conforman la PDMG sobre el sustrato de cuarzo. Esta técnica muestra que las plaquetas de grafeno se depositaron unas sobre otras dando lugar a una película continua como se muestra en la figura 4.3.

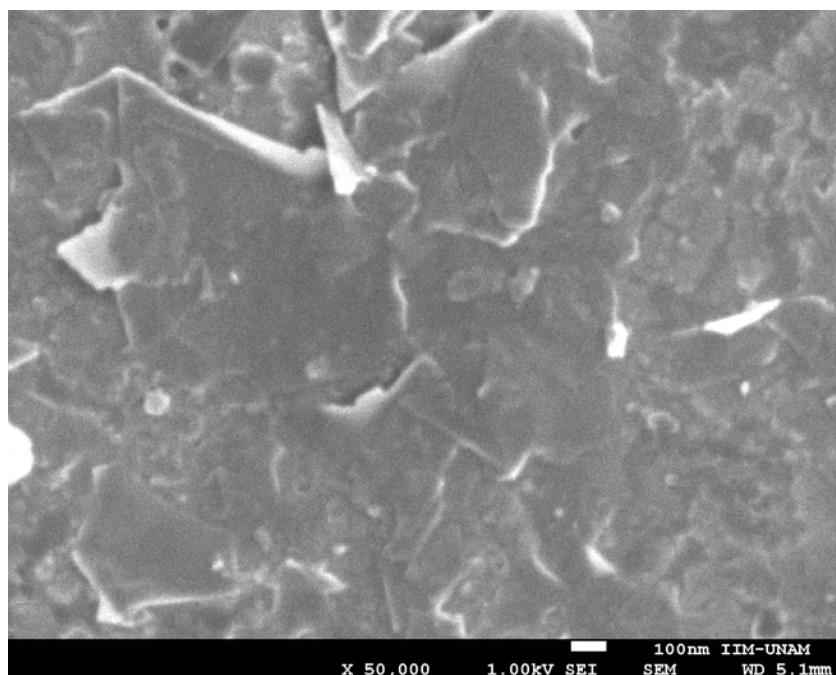


Figura 4.3: Imagen tomada a través de un microscopio electrónico de barrido (JEOL 7600F) de una película delgada de multicapas de grafeno fabricadas a partir de la SMG.

En la figura anterior se observa que el contorno de las plaquetas de grafeno es más brillante que el resto de la misma, esto se puede asociar a dobleces que éstas presentan, consecuencia de su alta flexibilidad. Además, se puede estimar que el tamaño de las plaquetas de grafeno es alrededor de 180 nm, valor comparable con los obtenidos a través de la técnica de potencial Z en la SMG.

4.2.3. Transmitancia de las PDMG

En cuanto a la transmitancia de las películas que fueron fabricadas, se obtuvo un 70 % para aquellas que se depositaron sobre vidrio y de un 28 % para las que se depositaron sobre cuarzo(ver figura 4.4). Las PDMG sobre vidrio sólo fueron caracterizadas en el visible, puesto que se sabe que el vidrio absorbe en la región UV. Por otro lado, las PDMG sobre cuarzo se caracterizaron desde la región ultravioleta hasta 700 nm presentando un pico de absorbanca ~ 263 nm, el cual es característico del grafeno [74] y que para el caso de plaquetas de grafeno, tiene dependencia con el número de capas de la conforman[75].

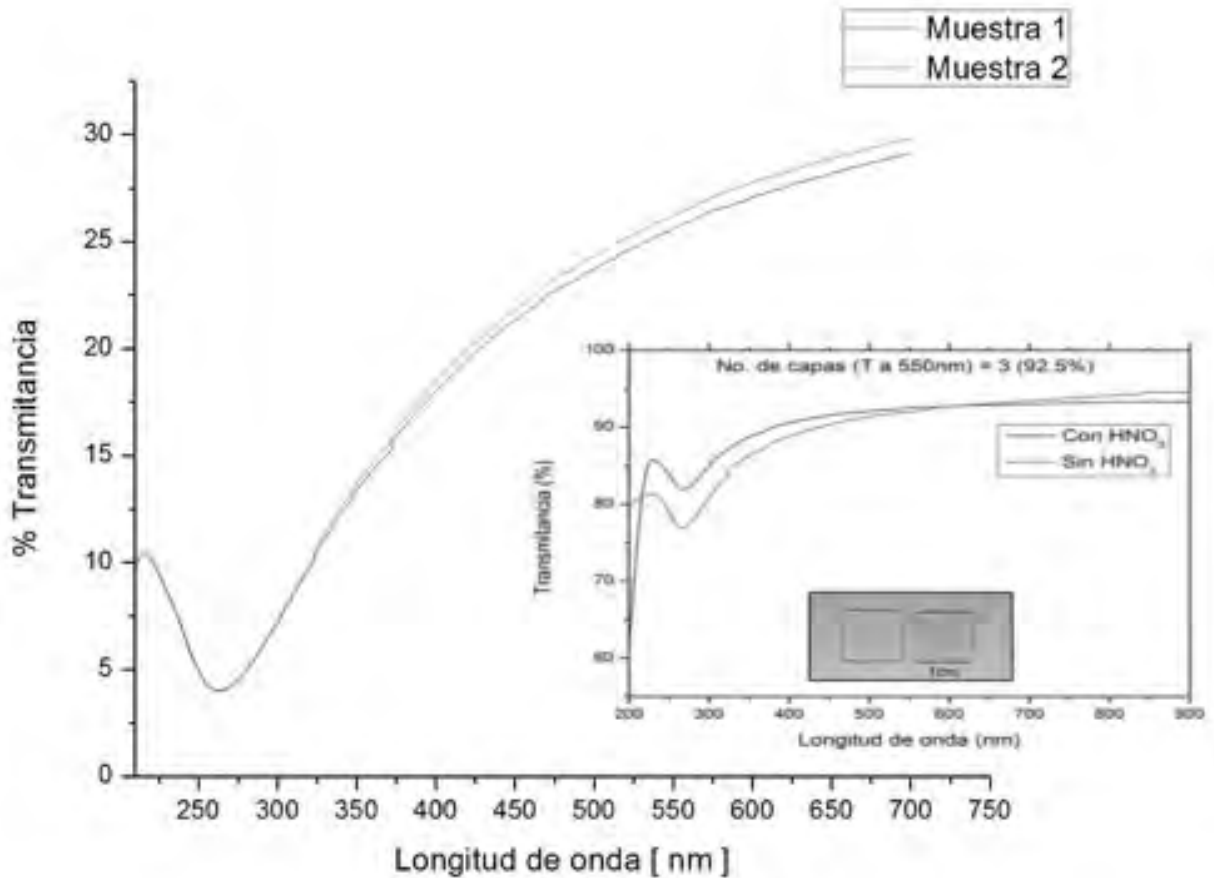


Figura 4.4: Espectro UV vis de PDMG sobre cuarzo (se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu U-2600) donde se puede apreciar la curva característica del grafeno ya que se tiene un mínimo de transmitancia (máximo de absorbanca) ~ 263 nm y que es similar al obtenido en muestras de grafeno sintetizado por CVD [50], ~ 267 . (imagen inferior derecha).

La transmitancia es un factor importante para el diseño de conductores transparentes, en este caso obtener un valor alrededor del 30% (a una longitud de onda de 550 nm) es un paso importante comparando con resultados reportados en películas delgadas fabricadas por *spray coating* a base de grafeno implementadas en modulos solares cuya transmitancia es del 44% [86].

4.3. Propiedades eléctricas de PDMG.

Por definición, la resistencia eléctrica de un alambre delgado está dada por la siguiente expresión:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (4.1)$$

donde ρ es la resistividad, l la longitud del alambre y A el área de la sección transversal del mismo. Aplicando la ecuación anterior al caso de películas delgadas, se tiene que la sección transversal está dada por $A = d \cdot w$ como se observa en la figura 4.5a.

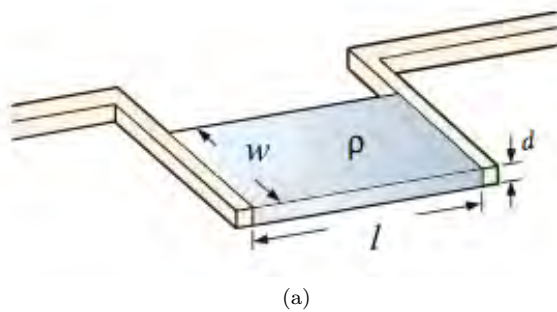


Figura 4.5: a) Imagen adaptada de [87] donde se muestra una representación de un resistor en película delgada. b) Contactos fabricados con pintura de plata sobre la PDMG considerando un área de 1 mm × 2 mm.

Entonces la ecuación 4.1 puede reescribirse como:

$$\begin{aligned}
 R &= \rho \frac{l}{d \cdot w} = \frac{\rho}{d} \cdot \frac{l}{w} = R_s \cdot \frac{l}{w} \\
 R &= R_s \cdot \frac{l}{w} \\
 R_s &= R \cdot \frac{w}{l}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

donde R_s se le denomina *sheet resistance* o resistencia cuadro.

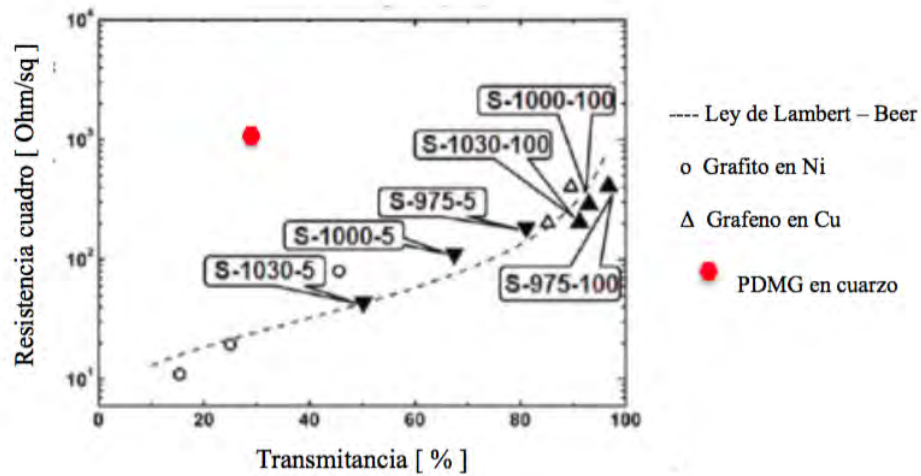
Con base en lo anterior, las PDMG sobre vidrio presentaron una *sheet resistance* del orden de $1.8M\Omega/sq$, la cual no sólo se atribuye al Triton X-100 sino también a que dichas películas tenían una transmitancia alta, 3 veces mayor en comparación con las fabricadas sobre cuarzo, las cuales presentaron una *sheet resistance* de $4.34k\Omega/sq$, por lo que se comprueba, como era de esperarse, que la resistencia de las PDMG es función del grosor de la misma y de su transmitancia.

Los resultados anteriores muestran un compromiso entre la transmitancia y la resistencia cuadro de la PMDG. Para interpretar dicha relación tenemos que la transmitancia a través de un material homogéneo retomando la ecuación de Beer-Lambert está dada por $T = e^{-\alpha d}$, donde α es el coeficiente de absorción dado por $\alpha = 4\pi k/\lambda$, d es el grosor de la película, k es el coeficiente de extinción y λ la longitud de onda del haz incidente. Dadas las expresiones anteriores y considerando la ecuación 4.2, podemos expresar la resistencia cuadro como:

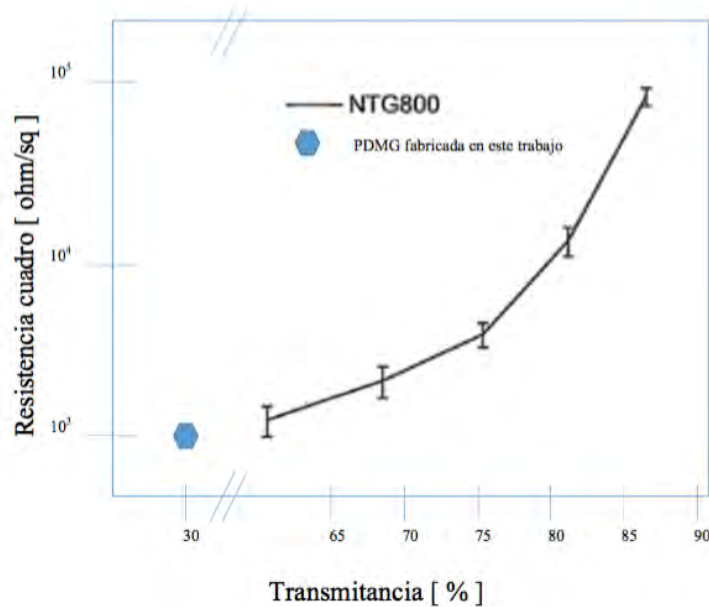
$$R_{cuadro} = -\frac{4\pi k}{G\lambda \ln T}
 \tag{4.3}$$

donde G es la conductancia y k es una constante cuyo valor es 1.3 [90].

Al aplicar la ecuación anterior para estimar el valor de la resistencia cuadro con una transmitancia del 30% se obtiene un valor completamente alejado del experimental. Esta discrepancia se atribuye a que la ecuación anterior es válida para multigráfico obtenido por CVD. Por otro lado, en la gráfica de la figura 4.6b, la relación entre la resistencia cuadro y la transmitancia de las PDMG fabricadas se ajustan mejor a los valores obtenidos en [67].



(a)



(b)

Figura 4.6: a) Imagen adaptada de [89]. En esta gráfica se compara la resistencia cuadro y la transmitancia de la PDMG sobre cuarzo con multicapas de grafeno obtenidas por CVD sobre sustratos de Ni y Cu, así como con la relación teórica expresada por Lambert-Beer. Se observa una diferencia de 2 órdenes de magnitud para la resistencia cuadro del material sintetizado en este trabajo con respecto al valor teórico. Sin embargo, en la figura b) se tiene una mejor correlación entre los valores experimentales obtenidos en [67], con lo cual se concluye que el material carbonáceo obtenido adquiere propiedades que están fuertemente asociadas a su proceso de síntesis.

Otro punto de análisis fue medir la corriente I como función del voltaje aplicado V para cada una de las PDMG. Se obtuvo un comportamiento de tipo ohmico, es decir, se satisface la ecuación de Ohm $V = RI$ (figura 4.7). Por lo que podemos jugar con estas variables y expresar la resistencia como función sólo de la corriente considerando una diferencia de potencial constante. $R = \frac{V}{I}$. De tal forma, que si deseamos conocer la resistencia como función de la temperatura, basta con tener un sistema que mida la corriente a través de la muestra al aplicar una diferencia de potencial constante conforme se aumenta o disminuye la temperatura de la misma.

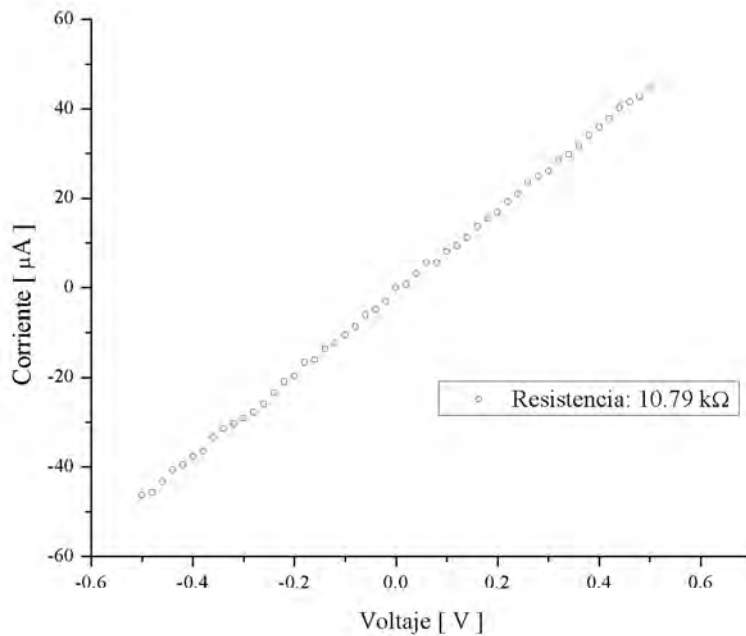


Figura 4.7: Corriente como función de la diferencia de potencial aplicada en una PDMG sobre un substrato de cuarzo donde claramente se observa el comportamiento ohmico del material carbonáceo.

4.3.1. Resistencia como función de la temperatura.

Con base en el comportamiento ohmico de las PDMG se hace un estudio del comportamiento de la resistencia como función de la temperatura con ayuda del sistema que se muestra a continuación.



Figura 4.8: Sistema de medición de propiedades eléctricas en nuestro laboratorio. A la izquierda se tiene (1) un multímetro que suministra un voltaje fijo así como (2) un amperímetro que mide la corriente en intervalos de tiempo programados con Labview y, (3) un multímetro conectado a un termopar para medir la temperatura. En la parte central está (4) la cámara de vacío y detrás de ésta, se encuentra (5) la bomba turbomolecular de vacío que permite obtener una presión en la cámara alrededor de 10^{-4} Torr. En la derecha se tiene el sistema que controla la tasa de calentamiento con ayuda de (6) un Variivolt.

Adentro de la cámara de vacío está la muestra que será analizada (ver figura 4.8). La PDMG se fija con ayuda de pintura de plata sobre un bloque metálico (excelente conductor térmico) que sirve como puente de calentamiento entre la muestra y el filamento. Asimismo, se conectaron 2 cables en los contactos hechos con pintura de plata con una separación de 1 mm entre ellos (dimensiones que se tomaron en cuenta para conocer la resistencia cuadro). El intervalo de temperatura que se consideró fue de temperatura ambiente (20 ± 3 °C) hasta 150 ± 3 °C con una tasa de calentamiento de 1 °C/s la cual fue controlada con ayuda del Varivolt.

Es importante señalar que en esta parte del experimento es donde se comprueba una de las hipótesis de este trabajo. Después de la primera medición de R vs T, la resistencia de las PDMG fue menor al finalizar la misma, ya que el valor inicial dependía de la cantidad de moléculas de Triton X-100 presentes entre las capas de grafeno que conforman la película, por lo que si éstas se calentaban a una cierta temperatura, era muy probable que las moléculas del surfactante se evaporaran dando como resultado una disminución en la resistividad, lo cual motiva la implementación de tratamientos térmicos específicos. Asimismo, en este punto se puede dar una justificación del porque el espectro UV-Vis de la PDMG no presenta una contribución adicional del Triton X-100 tan marcada como el espectro de la SMG (sección 3.2.3) . La razón es que al depositar las plaquetas de grafeno en el sustrato, este se encontraba a una temperatura estacionaria (temperatura del caudín) y favorecía la evaporación de moléculas de Triton X-100, por lo tanto, las PDMG tenían una menor concentración de este surfactante gracias a este pretratamiento térmico.

4.3.2. Tratamientos térmicos.

Los tratamientos térmicos que se llevaron a cabo consistían en someter la muestra a una temperatura de 150 ± 5 °C durante intervalos de 30 minutos. Ésto dio un resultado satisfactorio ya que la resistencia en las PDMG sobre vidrio bajó 3 órdenes de magnitud, dando un valor promedio de 80 k Ω mientras que para las PDMG sobre cuarzo bajo aproximadamente a la mitad de su valor inicial, es decir, llegó a los 5 k Ω .

La siguiente gráfica muestra el comportamiento ohmico de una PDMG sobre cuarzo después de cada tratamiento térmico. La resistencia después del tercer tratamiento baja a un 40 % de su valor inicial.

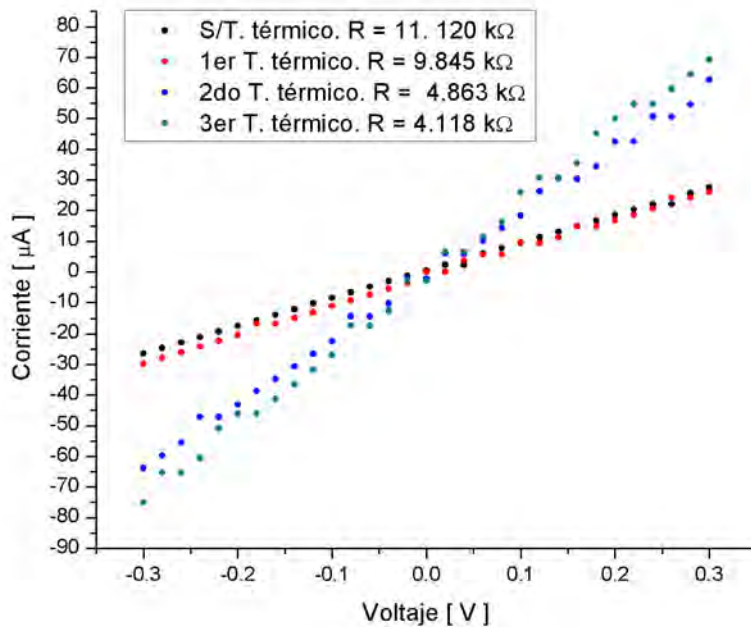
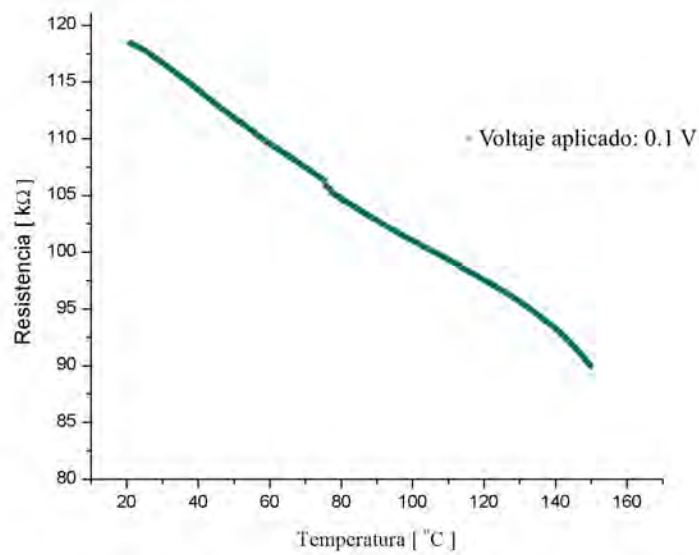
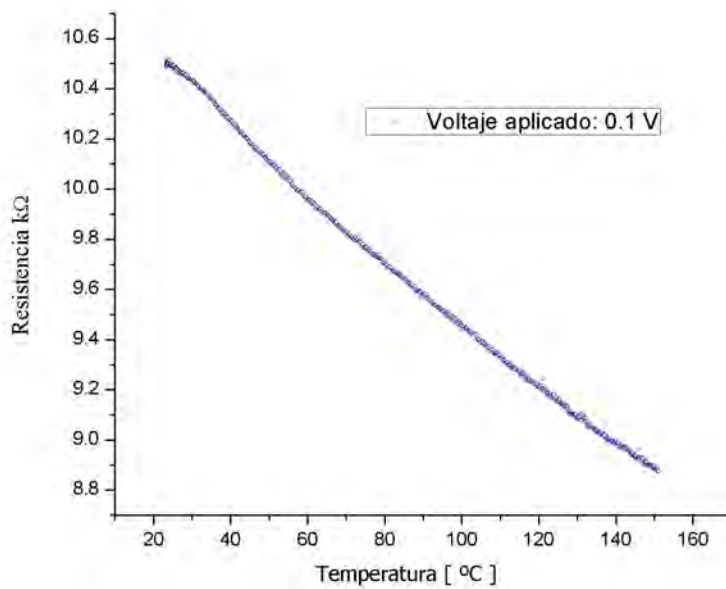


Figura 4.9: Corriente como función del voltaje en una película delgada de multicapas de grafeno en un sustrato de cuarzo (1cm^2).

Efectivamente, la resistencia de las PDMG disminuye conforme la temperatura aumenta y, a mayor número de tratamientos térmicos la resistencia medida a temperatura ambiente era cada vez menor.



(a)



(b)

Figura 4.10: a) Resistencia como función de la temperatura de una PDMG sobre vidrio. A pesar de tener una tendencia a ser un comportamiento lineal, se observan intervalos con ligeras curvaturas, lo cual puede estar asociado a cambios en la estructura el material debido a la evaporación del surfactante. b) Resistencia como función de la temperatura de una PDMG sobre cuarzo. En ambos casos se observa un comportamiento lineal, típico de estructuras carbonáceas [88].

Conclusiones

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo fueron satisfactorios y permitieron la comprobación de las hipótesis planteadas. En primera instancia, la implementación del proceso de molienda mecánica fue un punto importante para lograr estabilidad en las suspensiones de multicapas de grafeno. No sólo disminuyó el tamaño de los micro cristales de grafito sino que también permitió la incorporación de las moléculas de Triton X-100 entre los planos de éstos. Además, se puede considerar un balanceo entre los intervalos de tiempo que intervienen en el proceso de síntesis, $t_{total} = t_{molienda} + t_{sonicación}$. Sin embargo, siempre se deberá cumplir un $t_{molienda}$ mínimo (~ 1 hora) para el caso de molienda mecánica manual, puesto que para un proceso automatizado y más eficiente, podría ser aún menor. Asimismo, el volumen de Triton X-100 empleado es una cota superior, ya que cantidades mayores restaban estabilidad a la suspensión; sin embargo, aún puede reducirse la cantidad de este material.

En segunda instancia, las técnicas de caracterización empleadas en la suspensión de multicapas de grafeno, tales como la microscopía electrónica de transmisión y la técnica de Potencial Z, arrojan resultados compatibles. El análisis TEM mostró un patrón de difracción hexagonal bien definido, el cual es resultado de la conservación de la estructura cristalina del grafito después de los procesos de molienda, de la incorporación del surfactante así como del proceso de sonicación. Además, da a relucir la transparencia de las plaquetas de grafeno obtenidas así como su alta flexibilidad al obtener imágenes donde se pueden apreciar dobleces en los bordes de las hojuelas. Sin embargo, la correlación en los resultados del TEM y del Potencial Z debe tratarse con cierto cuidado, ya que ésta última considera a las plaquetas de grafeno como un ente de forma esférica, cuyo radio puede asociarse con la magnitud de la dimensión más grande de las plaquetas de

grafeno. Asimismo, la caracterización óptica recalca el hecho de que usar sustancias orgánicas para propiciar la dispersión de las plaquetas de grafeno puede enmascarar el pico de absorbancia característico del grafeno, ya que tanto éste como dichas sustancias presentan un máximo de absorbancia en el mismo intervalo de la región ultravioleta.

Por otro lado, la fabricación de películas delgadas de multicapas de grafeno resultó satisfactoria; sin embargo, se debe perfeccionar la técnica de spinning para reducir el tiempo de fabricación. En cuanto a su caracterización morfológica, el microscopio electrónico de barrido hace visible el apilamiento de plaquetas de grafeno que forman la película delgada y muestra una diversidad en el tamaño de las mismas cuyo valor promedio fue estimado con base en la suspensión de multicapas de grafeno. La caracterización óptica a través del espectro UV-Vis muestra el pico característico del grafeno con un cierto corrimiento en la longitud de onda, pero que es comparable con los citados en la referencias. Además, el calentamiento del substrato durante la deposición de la suspensión de multicapas para la fabricación de las PDMG dio lugar a la evaporación de moléculas del Triton X-100, lo cual redujo la contribución de éste en el espectro UV-Vis y permitió dar un análisis más exhaustivo del espectro de la suspensión de multicapas de grafeno al superponer los espectros de la PDMG y el Triton X-100 en el de la SMG. Ahora, con relación a la caracterización eléctrica, la resistencia obtenida al término de la fabricación fue relativamente alta, que adicionando su baja transmitancia, la PDMG no resulta competitiva para usarse como contacto conductor transparente. Sin embargo, es importante señalar que la implementación de tratamientos térmicos mejoró la conductancia de las PDMG, lo cual a su vez muestra que el surfactante Triton X-100 tiene una contribución negativa en la conductancia de la película delgada de multicapas de grafeno.

Finalmente y con base en lo anterior, se comprobó que las propiedades físicas del grafeno dependen de su proceso de síntesis. Como se mencionó al inicio de este trabajo, la técnica Scotch-Tape es excelente para la investigación de propiedades fundamentales del grafeno, mientras que técnicas como la deposición química de vapores y la exfoliación en fase líquida arrojan propiedades disímiles dependientes de las trayectorias del proceso. Por ello, este trabajo da

lugar a una línea de investigación en torno a la exploración de otras trayectorias implementando procesos de molienda automatizada, el uso de otros surfactantes o materiales que propicien la intercalación de planos en el grafito, así como diversos disolventes que permitan, por ejemplo, la fabricación de tintas para recubrimientos o incorporación en otros materiales con la finalidad de potenciar las propiedades de éstos.

Apéndice A

A.1 Variación en las cantidades de surfactante Triton X-100

La cantidad de Triton X-100 es un factor de suma importancia para la síntesis de la suspensión de multicapas de grafeno. El exceso de éste afecta de manera directa la estabilidad de la suspensión. Se hicieron pruebas para 0.05 y 0.025 ml con 15 mg de grafito y 10 ml de agua desionizada; se obtuvo poca exfoliación y por ende, muy baja estabilidad para ambos valores, más notorio para 0.05 ml. Con base en lo anterior, se consideró bajar el volumen del surfactante a 0.012 y 0.006 ml, este último se obtuvo diluyendo 0.012 ml de Triton X-100 en 20 ml de agua desionizada, dando como resultado una concentración de 0.0006 ml de Triton X-100. Tomando 10 ml de dicha solución se obtuvo la concentración deseada. Si embargo, la concentración de 0.006 ml surfactante no resultó eficiente para la estabilidad de la suspensión ya que no se encontró una forma de incorporarse al proceso de molienda mecánica, puesto que el agua desionizada no permitía una molienda satisfactoria. Finalmente, el volumen que permitió un proceso de molienda eficaz y buena estabilidad en la suspensión fue de 0.012 ml de Triton X-100.

A.2 Etanol como medio líquido

Al reemplazar el agua desionizada por etanol, la suspensión adquiere características cualitativas distintas. La más notoria es que después del proceso de sonicación hay mayor material en el fondo que las muestras con agua desionizada y su estabilidad es baja (alrededor de 2-3 días). Sin embargo, si se toma como 10 ml de disolvente = 5 ml etanol + 5 ml de agua desionizada, la suspensión presenta una consistencia y estabilidad similar a la sintetizada sólo con agua

desionizada. La combinación de etanol con agua desionizada en la suspensión de multicapas de grafeno permite fabricar películas delgadas con menor dificultad ya que el etanol se evapora rápidamente. En cuanto a las propiedades eléctricas de las películas delgadas obtenidas con dicha suspensión, no hay una diferencia en la resistencia como función de la temperatura ni en sus cambios bajo tratamientos térmicos.

Apéndice B

B.1 Equipo Nanotrak



Figura B.1 Equipo Microtrac Wave empleado para estimar el tamaño de las hojuelas de multicapas de grafeno así como la estabilidad de la suspensión.

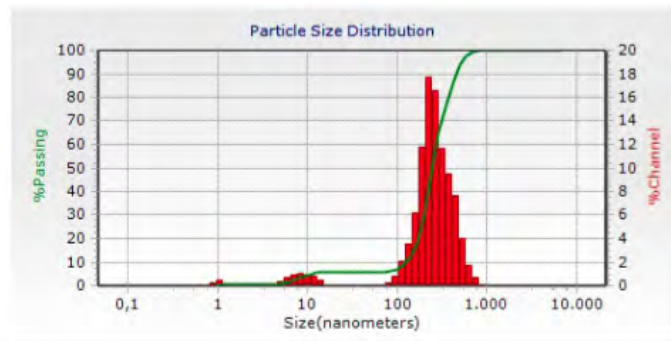
En la siguiente tabla se muestran los parámetros que considera el equipo Nanotracs Wave así como sus límites de resolución.

Tamaño de partícula	0.8 a 6500 nanómetros (expresados en nanómetros, micrones o angstroms).
Potencial Z	± 200 mV, movilidad ± 15.5 micrones/sec/volt/cm rango de tamaño de 10nm a 20 micrones.
Peso molecular	< 300 Da to > MDa
Volumen de la muestra	250 μ l a 3 ml, Zeta 0.7 a 3 ml.
ángulo de medición	180 grados.
Repetibilidad	1 % o mejor para 100 nm Poliestireno.
Límites de concentración	de ppb a 40 % por volumen en ciertas condiciones.
Láser	Diodo láser, 780 nm, 3mW Nominal, no requiere alineamiento.
Temperatura de control	5 a 90 grados usando un dispositivo Peltier.
Celda módulo para muestra	Nano, Zeta.
Compatibilidad química	Solventes orgánicos acuosos, polares y no polares. Superficies de acero inoxidable, zafiro y teflón.
Rango de pH	2 a 12 pH
Conductividad recomendada	< 5 mS/cm.
Ambiente	Temperatura de operación: 10 a 50 °C Humedad: por encima del 90 % no condensada.
Dimensiones	38.1 x 35.5 x 33 centímetros.
Masa	6.8 Kg.
Sistema eléctrico	90 a 240 VAC, 47 a 63 Hz, 75 Watts máx.

Tabla B.1 Datos técnicos Nanotracs Wave.

B.2 Equipo Nanotracs

A continuación se muestran los datos obtenidos a través del equipo Nanotracs Wave para una muestra **no centrifugada**.



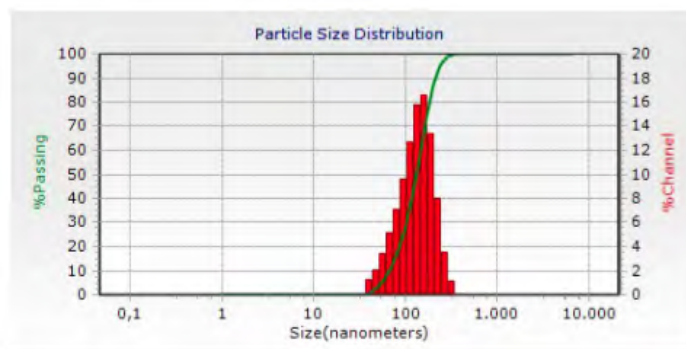
(a)

Zeta Potential	
Mobility	-0,66u/ s/ V/ cm
Zeta Potential	-8,5 mv
Charge	-0,01631 fC
Polarity	Negative
Conductivity	11 uS/ cm
Field Strength	5,0 kV/ m
Sample Information	
Fluid	
Water	
Viscosity	0,993
Temperature	20,36 C
Dielectric Const	79
Dispersant	
pH	7
Concentration	
Particle	
Concentration	

(b)

Figura B.2.1 a) Gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula obtenida a través del equipo Nanotracs Wave. b) Información sobre el potencial Z de la suspensión de multicapas de grafeno sin llevar a cabo el proceso de centrifugado.

En la siguiente figura se muestran los datos obtenidos para una muestra **centrifugada**.



(a)

Zeta Potential	
Mobility	-0,95u/ s/ V/ cm
Zeta Potential	-12,2 mv
Charge	-0,01304 fC
Polarity	Negative
Conductivity	10 uS/ cm
Field Strength	5,0 kV/ m
Sample Information	
Fluid	
Water	
Viscosity	1,023
Temperature	19,15 C
Dielectric Const	79
Dispersant	
pH	
Concentration	
Particle	
Concentration	

(b)

Figura B.2.2 a) Gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula obtenida a través del equipo Nanotracs Wave para una muestra centrifugada. b) Información sobre el potencial Z de la suspensión de multicapas de grafeno después de su proceso de centrifugado.

Como se observa en las tablas de las figuras B.2.1b y B.2.2b se tiene un potencial zeta de -8.5 mv y -12.2 mv respectivamente. Lo cual es de esperarse puesto que la suspensión centrifugada tiene hojuelas de menor tamaño lo cual la hace más estable comparada con la muestra antes de centrifugar.

Referencias

- [1] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306** 306-666 (2004).
- [2] Weiss NO, Zhou H, Liao L, Liu Y, Jiang S, Huang Y, et al. Graphene: an emerging electronic material. *Adv Mater* **24**, 5782-5825 (2012).
- [3] Zhu Y, James DK, Tour JM. New routes to graphene, graphene oxide, and their related applications. *Adv Mater* **24**, 4924 - 4955 (2012).
- [4] Wei D, Liu Y. Controllable synthesis of graphene and its applications. *Adv Mater.* **22** 3225-3241 (2010).
- [5] Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem Rev.* **110** 132-145 (2010).
- [6] Park S, Ruoff R. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol.* **4** 217-224 (2009).
- [7] Compton OC, Nguyen ST. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small***6**, 711-723, (2010).
- [8] Pei S, Cheng H. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **50** 3210-3228 (2012).
- [9] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nano-ribbon semiconductors. *Science* **319** 122-132 (2003).
- [10] Li X, Zhang G, Bai X, Sun X, Wang X, Wang E, et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. *Nat Nanotechnol* **3**538-542 (2008).

- [11] Hao R, Qian W, Zhang L, Hou Y. Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets. *Chem Commun* 6576-6578 (2008).
- [12] Price B, Hudson J, Tour J. Green chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in ionic liquids. *J Am Chem Soc* **127**, 14867-14870 (2005).
- [13] Wenseleers W, Vlasov I, Goovaerts E, Obraztsova E, Lobach A, Bouwen A. Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles. *Adv Funct Mater* **14**1105-1112 (2004).
- [14] Simmons TJ, Bult J, Hashim DP, Linhardt RJ, Ajayan PM. Noncovalent functionalization as an alternative to oxidative acid treatment of single wall carbon nanotubes with applications for polymer composites. *ACS Nano* **3** 865-870 (2009).
- [15] Paloniemi H, Aaritalo T, Laiho T, Liuke H, Kocharova N, Haapakka K, et al. Water-soluble full-length single-wall carbon nanotube polyelectrolytes: preparation and characterization. *J Phys Chem B* **109** 8634-8642 (2005).
- [16] Schlierf A, Yang H, Gebremedhn E, Treossi E, Ortolani L, Chen L, et al. Nanoscale insight into the exfoliation mechanism of graphene with organic dyes: effect of charge, dipole, and molecular structure. *Nanoscale* **5** 4205-4216 (2013).
- [17] Yang H, Hernandez Y, Schlierf A, Felten A, Eckmann A, Johal S, et al. A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt. *Carbon* **53** 357-365 (2015).
- [18] Yenny Hernandez et al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotech.* **3** 215 (2008).
- [19] Wencheng Du, Xiaoqing Jiang and Lihua Zhu, From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene. *J. Mater. Chem. A* **1** 10592 (2013).
- [20] Alexandra S. Pavlova, Ekaterina A. Obraztsova, et al. *Journal of Nanophotonics* Vol **10(1)** (2016).

- [21] Min Qian et al., Production of few-layer graphene through liquid-phase pulsed laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite. *App. Surf. Sci.* **258** 9092-9095 (2012).
- [22] Pierson H. O., Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications, Noyes Publications (1993).
- [23] Chung D. D. L., Review graphite, *J. Mater. Sci.* **37**, 1475-1489 (2002).
- [23] Mermin N. D., Crystalline order in two dimensions, *Phys. Rev.* **176**, 250-254 (1968).
- [24] Venables J. A., Spiller G. D. T. and Hanbucken M., Nucleation and growth of thin films, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399-459 (1984).
- [25] Evans J. W., Thiel P. A. and Bartelt M. C., Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds, *Surf. Sci. Rep.* **61**, 1128 (2006).
- [26] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S.V. et al, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306**, 666-669 (2004).
- [27] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V. and Geim A. K., Two dimensional atomic crystals. *Procl. Natl. Acad. Sci USA* **102**, 10451-105453 (2005).
- [28] A. K. Geim y K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature* **6**, 183-191 (2007).
- [29] Meyer J. C., Geim A. K., Katsnelson M. I., Novoselov K. S., Booth T. J. and Roth S., The structure of suspended graphene sheets, *Nature* **446**, 60-63 (2007).
- [30] Marcin Mucha-Kruczynski, Theory of Bilayer Graphene Spectroscopy, Springer Theses Recognizing Outstanding Ph. D. Research.
- [31] Wallace P. R., The band theory of graphite, *Phys. Rev.* **71**, 622-634 (1947).
- [32] Neto A. H. C., Guinea F. Peres N. M. R., Novoselov K. S. and Geim A. K., The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109-162 (2009).

- [33] Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczak J. A. and Geim A. K., Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008).
- [34] Chen J. H., Jang C., Xiao S., Ishigami M. and Fuhrer M. S., Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206-209 (2008).
- [35] Lin Y. M., Dimitrakopoulos C., Jenkins K. A., Farmer D. B., Chiu H. Y., Grill A. and Avouris P., 100 GHz Transistors from wafer scale epitaxial graphene, *Science* **327**, 662 (2010).
- [36] Stampfer C., Schurtenberger E., Molitor F., Günger J. Ihn T. and Ensslin K. Tunable graphene single electron transistor, *Nano Lett.* **8** 2378-2383 (2008).
- [37] Novoselov K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837-848 (2011).
- [38] Tsuneya Ando, The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. *NPG Asia Mater* **1**, 17-21 (2009).
- [39] Yoo E. et al. Large reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries, *Nano Lett.* **8**, 2277-2282 (2008).
- [40] Lee C., Wei X., Kysar J. W. and Hone J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* **321**, 385-388 (2008).
- [41] Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I. and Novoselov K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* **6**, 652-655 (2007).
- [42] Kuzmenko A. B., Van Heumen E. Carbone F. and Van Der Marel D., Universal optical conductance of graphite, *Phys. Rev. Lett* **100**, 117-401 (2008).
- [43] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R. and Geim A. K., Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* **320**, 1308 (2008).

- [44] Bae S. et al., Roll to roll production of 30 inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574-578 (2010).
- [45] Schniepp H. C., Li J. L., McAllister M. J., Sai H., Herrera Alonso M. Adamson D. H., Prud'homme R. K., Car R., Saville D. A. and Aksay I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem.* **B 100**, 8535-8539 (2006).
- [46] Blake P., Brimicombe P. D., Nair R. R., Booth T. J., Jiang D., Schedin F., Ponomarenko L. A., Morozov S. V., Gleeson H. F., Hill E. W., Geim A. K. and Novoselov k. S., Graphene based liquid crystal device, *Nano Lett.* **8**, 1704-1708 (2008).
- [47] Wang X., Zhi L. and Mullen K., Transparent, conductive graphene electrodes for dye sensitized solar cells, *Nano Lett.* **8**, 323-327 (2007).
- [48] Matyba P., Yamaguchi H., eda G. Chhowalla M., Edman L. and Robinson N. D., Graphene and mobile ions: the key to all plastic, solution processed light emitting devices, *ACS Nano* **4**, 637-642 (2010).
- [49] Flores Bautista, Claudia; "Grafeno Graphene", [en línea], YouTube, 21 de diciembre de 2012, Dirección URL: <https://www.youtube.com/watch?v=h9KvTgidDzg>, (Consulta: 17 Agosto de 2016).
- [50] Campos Contreras, Abraham Federico; "Síntesis, caracterización y estudio de la estructura de multigrafeno bajo el efecto de tratamientos térmicos. Tesis de Licenciatura en Física, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México (2015).
- [51] Benítez Benítez, José Luis; "Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y acústicas en multicapas de grafeno". Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México (2016).
- [52] Flores Bautista, Claudia, "Transferencia de carga y modificación de las propiedades ópticas y electrónicas de grafeno y multicapas de grafeno". Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México (2016).

- [53] Stankovich S., Piner R. D., Chen X., Wu N., Nguyen S. T. and Ruoff R. S., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium-4styrene sulfonate), *J. Mater. Chem.* **16**, 155-158 (2006).
- [54] Li D., Muller M. B., Gilje S., Kaner R. B. and Wallace G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101-105 (2008).
- [55] Keqing Zhou et al., A facile liquid phase exfoliation method to prepare graphene sheets with different sizes expandable graphite. *Mater. Reseach. Bulle.* **48** 2985-2992 (2013).
- [56] Sudhir Ravula, Sheila N. Baker, Ganesh Kamath and Gary A. Baker, Ionic liquid-assisted exfoliation and dispersion: stripping graphene and its two-dimensional layered inorganic counterparts of their inhibitions. *Nanoscale* **7** 4338 (2015).
- [57] Bourlinos A. B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T. A. and Athanasios K. Stubos, Liquid Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes, *Small* **5**, 1841-1845 (2009).
- [58] Hernandez Y., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C. and Coleman J. N., High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 563-568 (2008).
- [59] Minzhen Cai, daniel Thorpe, Douglas H. Adamson and Hannes C. Schniepp, Methods of graphite exfoliation. *J. Mater. Chem.* **22**, 24992, (2012).
- [60] Wencheng Du, Jie Lu, Peipei Sun, Yinyan Zhu, Xiaoqing Jiang, Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene. *Chem. Phys. Lett.* 568-569 (2013).
- [61] Park S., Ruoff R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* **4**, 2009.
- [62] Dreyer D. R. , Park S., Bielawski CW, Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* **39** (1), 228-240 (2010)

- [63] Qingbin Zheng et al., Graphene for Transparent Conductors. Synthesis, Properties and Applications Springer.
- [64] Jianxin Geng and Hee-Tae Jung, Porphyrin Functionalized Graphene Sheets in Aqueous Suspensions: From the Preparation of Graphene Sheets to Highly Conductive Graphene Films., J. Phys. Chem. C **114**(18), pp.8227-8234 (2010).
- [65] J. X. Geng et al., Chem. Commun., **46**, 5091-5093 (2010).
- [66] Peter Blake et al., Graphene-Based Liquid Crystal Device. Nano Lett. 8, No. 6 1704-1708 (2008).
- [67] Se Young Oh, Sung Hwan Kim, Yong Seung Chi, Tae Jin Kang, Fabrication of oxide-free graphene suspension and transparent thin films using amide solvent and thermal treatment. Applied Surface Science **258**, 8837-8844 (2012).
- [68] L. Guardia et al., High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. Carbon **49** 1653 - 1662 (2011).
- [69] Wexler, A. S., Anal. Chem, **35**, 1936-1943 (1963).
- [70] Raman C. V. and Krishnan K. S., A new type of secondary radiation, Nature **121**, 501-502 (1928).
- [71] K. Takai et al., General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. Applied Phys. Lett. **88** 163106 (2006).
- [72] L. M. Malard et al., Raman spectroscopy in graphene, Phys. Rep. **473** 51-87 (2009).
- [73] Ferrari A. C. and Robertson J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B **61**, 14095-14107 (2000).
- [74] R. R. Nair , P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. Science **320**, 1308 (2008).

- [75] Sukang Bae et al. Roll to roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574-778 (2010).
- [76] J. C. Meyer, Transmission electron microscopy (TEM), University of Vienna, Austria.
- [77] Helmholtz, *Wied. Ann.* **7**, 337 (1897).
- [78] Chapman P. L. *Philos. Mag.* (6) **25**, 475 (1913).
- [79] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* **330**, 377-445 (1908).
- [80] Bohren, Craig F., Huffman, Donald R.; *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1983.
- [81] Dukhin, Andrei S. et al., *Ultrasound for Characterizing Colloids Particles Sizing, Zeta Potential, Rheology*, Academic Press, 2002.
- [82] Hunter, Robert J. et al., *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*, Academic Press, 1981.
- [83] Rakhee Durge, R. V. Kshirsagar, Pankaj Tambe, Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation of graphite. *Procedia Engineering* **97**, 1457-1465 (2014).
- [84] Claudia Backes et al., Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* **8**, 4311 (2016).
- [86] Simone Casaluci et al. Graphene-based large area dye-sensitized solar cell modules. *Nanoscale* **8**, 5368 (2016).
- [87] Boylestad, Robert L., *Introductory circuit analysis*, Onceava edición, 2007, pp. 1178.
- [88] D. Mendoza, Porous Carbon Grown by Chemical Vapor Deposition on Copper Substrates. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **3**, 16-20 (2015).
- [89] D. Mendoza, C. B. Flores, R. Y. Sato Berrú, Graphene-like carbon synthesized from popcorn flakes., *Journal of Physics Conferecne Series* **582**, 012-032, (2015).

[90] Shanshan Chen et al., Synthesis and Characterization of Large-Area Graphene and Graphite Films on Commercial Cu-Ni Alloy Foils, *Nano Lett.* **11**, 3519-3525 (2011).