



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**REDUCCIÓN LÁSER DE ÓXIDO DE GRAFENO CON
UN QUEMADOR DE CD UTILIZANDO UN SISTEMA
DE BAJO COSTO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

YASAB RUIZ HERNÁNDEZ



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. MATHIEU CHRISTIAN ANNE HAUTEFEUILLE
2017**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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:

Ruiz

Hernández

Yasab

56 73 07 23

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

308735783

2. Datos del tutor

Dr

Mathieu Christian Anne

Hautefeuille

3. Datos del sinodal 1

Dra

Margarita

Rivera

Hernández

4. Datos del sinodal 2

Dr

Naser

Qureshi

5. Datos del sinodal 3

Dra

Laura Natalia

Serkovic

Loli

6. Datos del sinodal 4

M. en C.

Alejandro

Esparza

García

7. Datos del trabajo escrito

Reducción láser de óxido de grafeno con un quemador de CD utilizando un sistema de bajo costo

63 p

2017

Dedicatoria

A la vida.

A Luz María y Yanil, por el apoyo que me han dado siempre.

A mi familia.

A las personas que fueron cercanas para mí durante la carrera, y a las que tuvieron alguna interacción conmigo. En particular a mis grupos de amigos de la carrera: los Chicos de las Mesitas, la Pandilla del Prometeo y la Banda MicroFab. A las personas cercanas que conservo de tiempos anteriores y a las personas que conocí en otros ámbitos.

A los profesores e investigadores que me transmitieron su conocimiento y experiencia y de los cuales aprendí en la carrera.

A mi facultad y universidad: la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México.

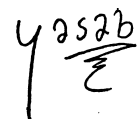
A mi país: a mi México.

Si al leer esto te preguntas si esta dedicatoria te incluye, tenlo por seguro. Si te lo estás preguntando es porque interactuaste conmigo en mayor o menor medida; y estoy convencido de que todas las interacciones que uno recibe en la vida tienen influencia en el camino que uno toma. Entonces también te dedico este trabajo a ti, por haber tenido influencia en mí en lo que es ahora mi titulación como Físico.

“Caminante no hay camino. Se hace camino al andar.”

Cantares.

Canción de Joan Manuel Serrat sobre un poema de Antonio Machado.



Agradecimientos técnicos

Al Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille por su asesoría en este proyecto.

Fís. Martín Reyes Gallegos en la preparación de muestras y recubrimiento de electrodos por evaporación.

Fís. Verenice Graciela Bautista Arce en la preparación de muestras y colaboración en la mejora del método de recubrimiento.

Fís. Aarón Cruz Ramírez por la operación y el apoyo en el uso de la Máquina Láser de Prototipado Rápido.

Fís. Diego Zamarrón Hernández por la caracterización por medio de perfilometría.

Dra. María del Pilar Carreón Castro e Ing. Socorro Cruz Ángeles en el análisis por espectroscopía FTIR.

Fís. María José González Vázquez e Ing. María Cristina Zorrilla Cangas en el análisis por espectroscopía Raman.

M. en I. Jehú López Aparicio en el apoyo en mediciones eléctricas.

Ing. Sabino Servin Girón por las imágenes por SEM.

QFI. Luz María Hernández Juárez y M. en C. Lidia Escutia Guadarrama en asesoría en procedimientos de experiencia química.

A los miembros del grupo de Micro-NanoTecnología del Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para Diagnóstico y Terapia (LaNSBioDyT-uNTec).

A CONACYT (proyectos 246988 y 280317), y DGAPA-PAPIIT (proyectos TA100315 e IT102017) por el financiamiento.

Reducción láser de óxido de grafeno con un quemador de CD utilizando un sistema de bajo costo

Resumen

En este trabajo se exploró un método para modificar la superficie de un recubrimiento de óxido de grafeno (GO) enfocado a la reducción de los grupos funcionales oxígeno. Esto se realiza utilizando una máquina láser de prototipado rápido de bajo costo, que usa como unidad de grabación un diodo láser de CD de 785 nm, capaz de grabar diseños personalizados. Se presenta la utilización de otros recubrimientos y sustratos alternativos, llegando a seleccionar pasta de óxido de grafeno sobre portaobjetos de vidrio para el grabado. Se presentan caracterizaciones eléctricas de los grabados preliminares sobre estas muestras, que validan la elección del sustrato y del recubrimiento, y que establecen una reducción en la impedancia del material después de ser grabado. Durante este trabajo, se encontró con la necesidad de obtener un método para mejorar el recubrimiento de dichas muestras, el cual se expone y fue validado con análisis de perfilometría. De los grabados finales obtenidos en el recubrimiento de GO se presenta caracterización topográfica utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), que muestra que hay una modificación de superficie del GO a nivel micrométrico; caracterización por espectroscopía Raman, que muestra un corrimiento de las bandas D y G, y un aumento de la razón ID/IG; además caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que muestra las bandas características del GO y una disminución en las bandas asociadas a grupos oxígeno después de la irradiación láser. Las caracterizaciones presentadas coinciden con lo reportado en la literatura para la reducción de GO, por lo que el método de modificación de superficie presentado está efectivamente enfocado hacia la reducción del GO.

Autor: Ruiz Hernández, Yasab

E-mail: yasab[arroba]ciencias[punto]unam[punto]mx

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México

Av. Universidad 3000, Circuito Exterior S/N, CDMX, C.P. 04510, México

2017

Laser reduction of graphene oxide with a CD burning unit using a low-cost system

Abstract

In this work a method to modify graphene oxide (GO) surface was studied, aiming at the reduction of oxygen functional groups. This was done with a low-cost, rapid-prototyping laser machine; which uses as an etching unit a 785 nm CD laser diode, capable of etching custom designs. An exploration of alternate substrates and coatings is presented, leading to the selection of glass slides as substrates with graphene oxide paste as coating. Electrical characterizations are presented of the preliminary etchings of this samples, which validate the choice of the substrate and the coating, and that show a reduction in the impedance of the material after etching. During this work, the need to obtain a method to improve the coating of the samples emerged, method which is shown and validated by profilometry analysis. The final etchings obtained on the GO coatings were characterised: by its topography, using Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), showing that there is a micrometric topographic modification of the GO surface; by Raman spectroscopy, showing a shift of the D and G bands, and growth in the ID/IG ratio; and by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) which shows the characteristics bands of GO and a decrease in intensity of the bands associated to functional oxygen groups after laser irradiation. The characterisations shown agree with those reported in literature for GO reduction, so the surface modification method presented is effectively focused toward GO reduction.

Índice

Resumen	3
Índice	5
1. Introducción	6
1.1. Grafeno y el óxido de grafeno	6
1.2. Métodos de preparación de muestras utilizados	13
1.3. Métodos de caracterización utilizados	16
1.3.1. Caracterización eléctrica: Medición del par impedancia-fase (Z , θ)	16
1.3.2. Caracterización topográfica: Perfilometría, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	18
1.3.3. Caracterizaciones espectroscópicas: FTIR y Raman	22
2. Planteamiento del problema y objetivos	28
3. Presentación del trabajo, metodología y resultados	29
3.1. Máquina láser de prototipado rápido y método de grabado utilizados para la modificación del óxido de grafeno	29
3.2. Selección preliminar de muestras a grabar	32
3.3. Método de recubrimiento de vidrio utilizando una suspensión de óxido de grafeno	42
3.4. Caracterización de los grabados láser sobre óxido de grafeno	48
3.4.1. Caracterización topográfica: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de óxido de grafeno	48
3.4.2. Caracterización espectroscópica: Raman y FTIR de óxido de grafeno	52
4. Conclusiones	56
5. Trabajo a futuro	58
6. Bibliografía	61

1. Introducción

1.1. Grafeno y el óxido de grafeno

El grafeno es el nombre dado a una monocapa plana de átomos de carbono, compacta en una red bidimensional (2D) en forma de panal de abeja y es un bloque de construcción para los materiales gráfiticos de todas las otras dimensionalidades [1]. Puede ser envuelto en fulerenos cero-dimensionales (0D), enrollado en nanotubos de carbono unidimensionales (1D) o apilado para formar grafito tridimensional (3D), como se puede apreciar en la Figura 1. Es un material de reciente descubrimiento experimental, pues fue reportado experimentalmente en 2005 por Geim y Novoselov [2], aunque explorado teóricamente desde 1947. [3]

El descubrimiento de este material atrajo el interés de la comunidad científica, pues se había predicho anteriormente que los materiales bidimensionales resultaban ser termodinámicamente inestables, y hasta ese entonces no había sido previamente explorado.

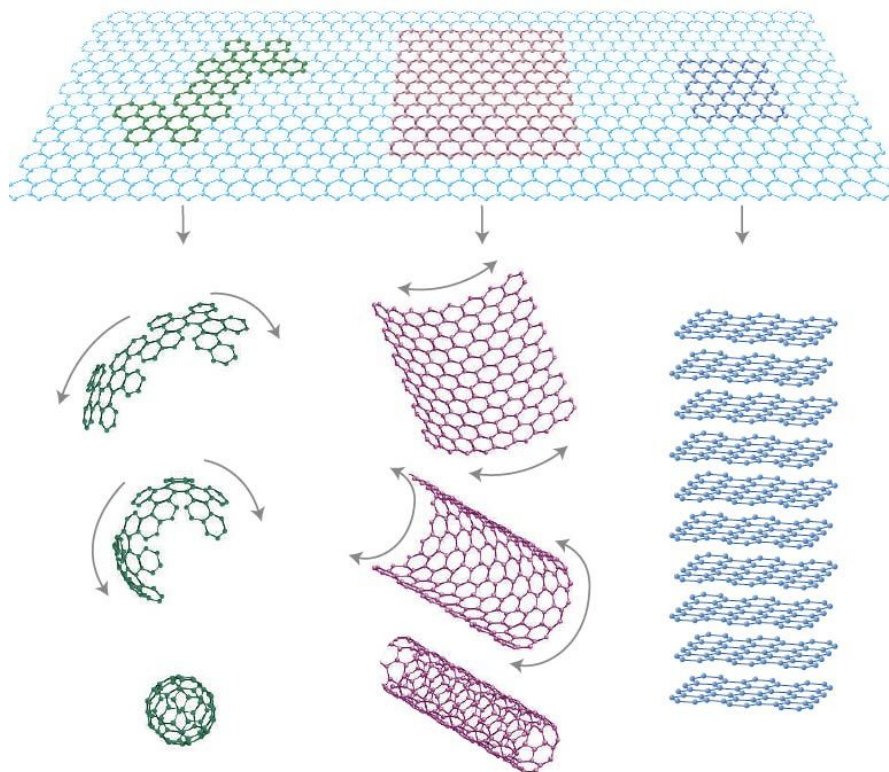


Figura 1. Grafeno como bloque de construcción bidimensional para otras estructuras de carbono, tales como fulerenos, nanotubos de carbono y grafito. [1]

El aislamiento experimental de grafeno de una sola capa dio lugar al estudio de una gran cantidad de propiedades físicas de gran interés, por mencionar algunas: La observación del efecto de campo ambipolar del grafeno, el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente y mediciones de movilidad de portadores de carga extremadamente alta. [4] El grafeno es un conductor extremadamente delgado, mecánicamente muy resistente, transparente y flexible. Su conductividad se puede modificar en un rango amplio por dopaje químico o mediante campos eléctricos. La movilidad de los portadores de carga en el grafeno es elevada, lo cual hace al material muy interesante para aplicaciones electrónicas de alta frecuencia. [5] Estas propiedades generaron un alto interés en la posible implementación del grafeno en una gran cantidad de dispositivos. Estos incluyen generaciones futuras de dispositivos lógicos de alta velocidad y radiofrecuencia, compuestos reforzados conductores de calor y electricidad, sensores, y electrodos transparentes para pantallas y celdas solares. [4]

En un principio, uno de los problemas que se encontraron para el uso del grafeno fue que, el método de producción encontrado por Geim & Novoselov, no permitía la producción de grafeno a grandes escalas. A lo largo del tiempo de su descubrimiento experimental hasta la fecha, se han desarrollado un gran número de métodos para la obtención de grafeno. Entre ellos se encuentran exfoliación mecánica de grafito, descomposición térmica de SiC, deposición de vapor químico (CVD), deposición con haz molecular, desenvolvimiento de nanotubos de carbono, pirólisis de sodio-etanol, entre otros; cada uno con sus ventajas y desventajas. [6].

Otro método de obtención de grafeno que se ha explorado que es de interés para este trabajo, consiste en la sonicación y reducción de óxido de grafeno (GO). Este método llama la atención por su procesabilidad química en húmedo y disponibilidad a gran escala para monocapas. [7]

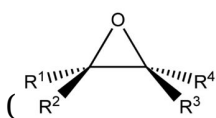
El óxido de grafeno se obtiene a partir de la oxidación del grafito y su posterior dispersión en solventes, que da como resultado capas individuales de óxido de grafeno. [8] El óxido de grafeno contiene un amplio rango de grupos funcionales oxígeno reactivos, lo que lo vuelve un buen candidato para aplicaciones tales como compuestos poliméricos, materiales relacionados con la energía, sensores, materiales

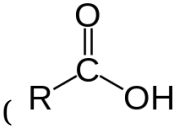
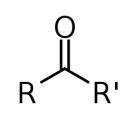
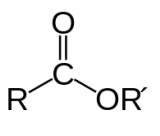
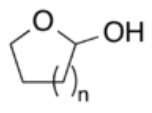
similares a papel, transistor de efecto campo (FET) y aplicaciones biomédicas, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. [9]

El método más utilizado para la síntesis de óxido de grafeno se conoce como el método de Hummers modificado. Este método consiste en los siguientes pasos [10]:

1. Se expone el grafito a un proceso de pre expansión, con una mezcla concentrada a 80°C de ácido sulfúrico (H_2SO_4), persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) y óxido de fósforo V (P_2O_5) por varias horas.
2. Se prepara una mezcla libre de agua de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio como agentes oxidantes, y se agregan al grafito debajo de 45° C para su oxidación. Esta etapa de oxidación era el método de Hummers original; la pre expansión fue uno de las modificaciones al método.
3. Se realiza una dispersión del óxido de grafito, generalmente en 30% H_2O_2 , agua desionizada, 10% de ácido clorhídrico (HCl). Posteriormente se centrifuga y dializa para la separación y purificación, obteniéndose así una dispersión de óxido de grafeno.

El óxido de grafeno comparte estructura con el óxido de grafito, siendo la única diferencia el espesor de las capas de estos. Consiste en una hoja corrugada de carbono, con más de la mitad de los átomos funcionalizados con grupos hidroxilo

(-OH) y epóxido () , y bordes parcialmente ocupados por estructuras hidroxilo, carboxilo

() , cetonas () , éster () , e incluso lactol () .

[7]

Las propuestas más recientes sobre la estructura de este material son los modelos de Lurf-Klinowski [11] y Szabó-Dékány [12], que se muestran en la figura 2.

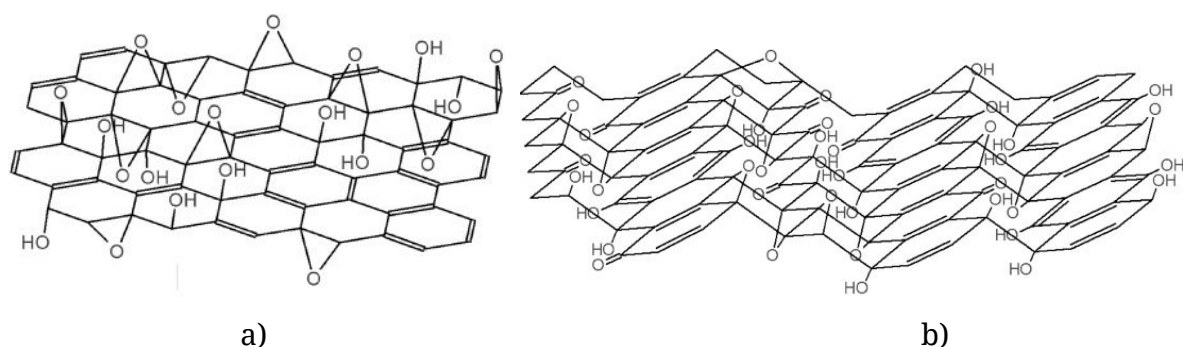


Figura 2. Estructura química del óxido de grafeno, propuestas por a) Lerf-Klinowski [11] y b) Szabo-Décany [12].

La estructura precisa del óxido de grafeno permanece esquivada. Entre las razones, se encuentran variabilidad de muestra a muestra debido a diferentes métodos y grados de oxidación; la naturaleza amorfa y no estequiométrica del GO y la resolución limitada en técnicas de caracterización mayores como Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (SSNMR) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). En este caso los términos “óxido de grafito” y “óxido de grafeno” pueden referirse a una familia de diferentes compuestos con ciertas discrepancias en la distribución de grupos funcionales y contenido relativo. [7]

Los grupos polares O y OH formados durante el proceso de oxidación hacen al óxido de grafito hidrofílico, lo que permite que sea exfoliado químicamente en diversos solventes, incluyendo agua. [8] La solución de óxido de grafito puede ser sonicada para formar nanoplacas de óxido de grafeno. Posteriormente, se pueden remover los grupos oxígeno mediante un proceso de reducción involucrando uno de muchos procesos y agentes reductores existentes; ya sean químicos o térmicos, y obtener óxido de grafeno reducido (rGO). [6]. Para la reducción de óxido de grafeno, se han utilizado una variedad muy grande de métodos y agentes reductores, algunos de los cuales se enlistan a continuación [13]: químico por hidrazina en distintas presentaciones, ácido yodhídrico + ácido acético, yoduro de hidrógeno, agua desionizada, grabado con vapor hidrotermal, dióxido de azufre, aminoácidos no aromáticos, microondas, plasma de metano, polifenol, alcoholes supercríticos, borohidruro de sodio, reducción térmica, reducción térmica con solventes, deshidratación hidrotermal, vitamina C, raíz de zanahoria, bacteriorodopsina, albúmina de suero bovino, reducción electroquímica, desplazamiento galvánico, polvo de aluminio, polvo de zinc con ultrasonicación, hidroquinona, radiación UV,

radiación de sincrotrón de Ultravioleta al Vacío, irradiación de rayos gamma en fase gaseosa, prensado con calor, e irradiación láser. Cada uno de los distintos métodos de reducción tiene diferente eficiencia, ventajas y desventajas y arroja distintos grados de pureza del óxido de grafeno reducido obtenido.

En general, los enfoques de reducción química y térmica (que incluye la excitación con ondas electromagnéticas) tienen sus propias ventajas. Con los métodos químicos, el GO puede ser reducido en una fase acuosa y el rGO resultante puede tener varios grupos funcionales orgánicos o nanoestructuras que se pueden utilizar para sintonizar las propiedades del rGO. Por otro lado, para los procesos de reducción térmica, el grado de la reducción del rGO puede ser controlado por la temperatura de calentamiento, la duración y el ambiente gaseoso. Átomos extraños, p. ej. N pueden ser inyectados en la red de carbono sp^2 para ajustar las propiedades electrónicas del rGO. [14] En la figura 3 se presentan modelos propuestos para el mecanismo de reducción térmica de óxido de grafeno.

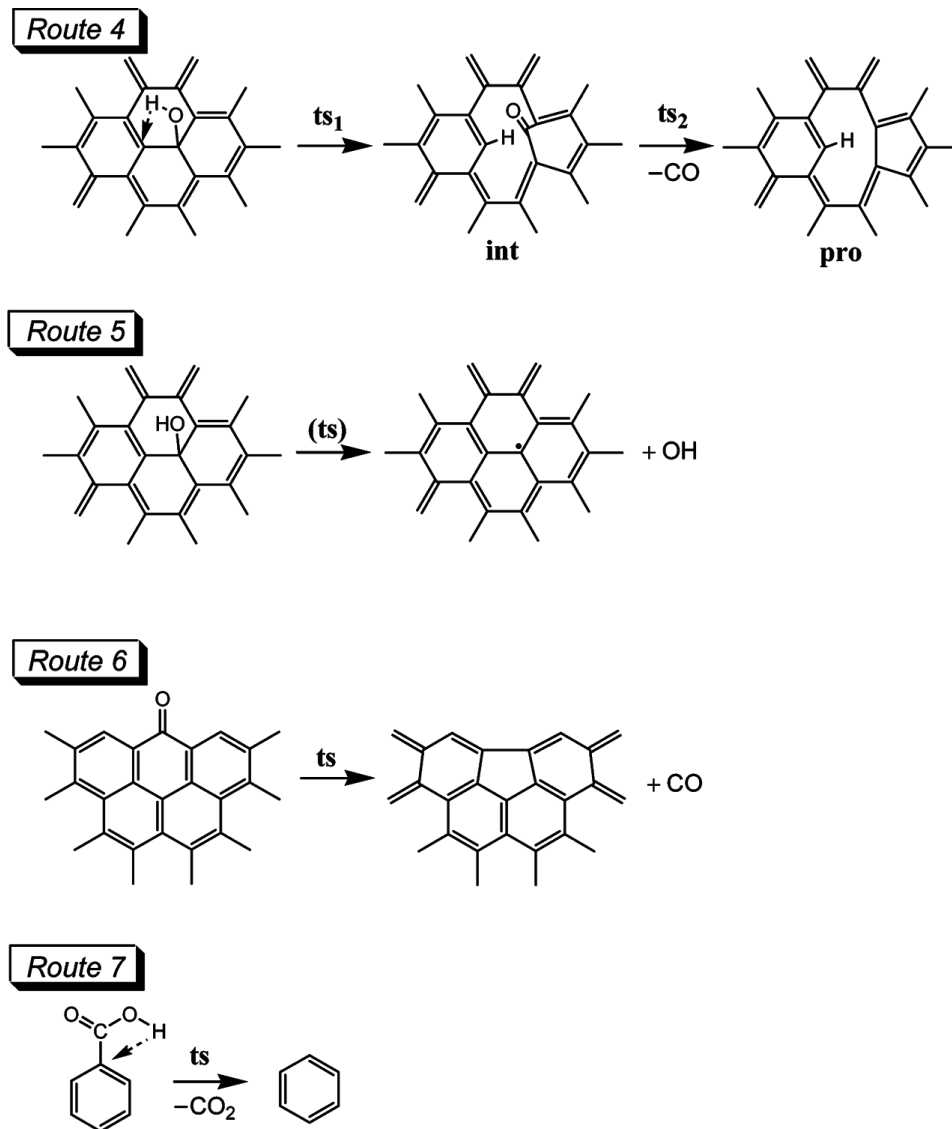


Figura 3. Modelos propuestos para la reducción térmica de óxido de grafeno. Imagen adaptada de [15].

Actualmente, las tendencias en la preparación de rGO se enfocan en desarrollar un método simple, verde y eficiente para la producción en masa de rGO. Basado en las aplicaciones como los materiales de los ánodos en las baterías de litio, emisores de campo y sustratos de almacenamiento de hidrógeno, la producción masiva de rGO es necesaria porque la cantidad de rGO utilizada en estas aplicaciones es grande comparada con los sensores y transistores de rGO. Otra dirección futura en la preparación del rGO es sintonizar las propiedades eléctricas o estructurales de rGO al funcionalizar las hojas de rGO con grupos funcionales o nanopartículas metálicas o semiconductoras. Los métodos de reducción químicos son más adecuados para este

tratamiento y las nanoestructuras híbridas resultantes pueden traer ventajas adicionales en aplicaciones de rGO. [14]

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de obtener el óxido de grafeno reducido consiste en la obtención de un material similar al grafeno, que hereda algunas de las propiedades de éste. Sin embargo, la estructura del rGO es diferente del grafeno pristino, incluso si todos los grupos funcionales oxígeno son completamente removidas de la red de carbono. Las diferencias estructurales inherentes y las variaciones de las propiedades dependientes en rGO y grafeno son cruciales para las aplicaciones de materiales basados en el grafeno, y requieren más investigaciones en aspectos futuros de modelaje y experimentación.[14]

Sin embargo, la obtención de un material similar al grafeno es de interés para este trabajo, por las propiedades que hereda el óxido de grafeno reducido. Los GOs, rGOs y sus derivados han mostrado varias aplicaciones prometedoras en catálisis, compuestos, almacenamiento de energía, sensores, purificación de agua, electrónica, etc.[7] En particular, una de las aplicaciones de interés son las bioaplicaciones, como la biofuncionalización de grafeno y materiales similares al grafeno, el desarrollo de biosensores basados en Transferencia de Energía de Resonancia Fluorescente (FRET) al utilizar grafeno o materiales basados en grafeno, y la investigación de grafeno o nanomateriales basados en grafeno para estudios con células vivas. [16]

De los muchos métodos de reducción del óxido de grafeno, nos son de interés los métodos que han utilizado excitación láser para la reducción del óxido de grafeno. Ha habido métodos de reducción por medio de láser que han utilizado láseres pulsados de KrF (longitud de onda = 248 nm, duración de pulso = 20 ns, tasa de repetición= 20 Hz) [17], láser de picosegundos de alta potencia (longitud de onda = 1064 nm, duración de pulso = 10 ps, tasa de repetición= 100 kHz) [18], láser excimer de KrF (longitud de onda=248 nm, duración de pulso = 20 ns, tasa de repetición= 50 Hz) [19].

Nos son de interés ya que en el laboratorio se encuentra una máquina de microestructuración láser de prototipado rápido, que utiliza un diodo láser comercial de CD de 785 nm[20], que se describe más adelante, en la sección 3.1. *Máquina láser de prototipado rápido y método de grabado utilizados para la modificación del óxido de grafeno.* La microestructuración láser es parte de las técnicas que se conocen como

microfabricación. La microfabricación es el proceso de fabricar estructuras miniatura de escalas micrométricas y menores. La máquina que se utiliza en el laboratorio utiliza CNC (Control Numérico por Computadora). Una máquina CNC es un dispositivo que es controlado por una computadora para seguir una serie de instrucciones que permitirán la creación de un producto. [21] En este caso, la máquina convierte un diseño a una impresión láser que se enfoca sobre la muestra, en donde se puede controlar el modo de pulso (continuo o pulsado), el tiempo de pulso, el número de irradiaciones por cada pulso, y la intensidad del pulso. De esta forma, se puede controlar la densidad superficial de energía óptica, que se define como la cantidad de energía irradiada en una superficie.

Llama la atención que se haya intentado reducir el óxido de grafeno con un diodo láser comercial de CD de 785 nm, debido a la potencia y longitud de onda de los láseres con los que se ha logrado la reducción de óxido de grafeno por otros grupos. Sin embargo, existe un trabajo reportado [22], [23] en donde utilizan la tecnología Lightscribe para reducir el óxido de grafeno, mejorar sus propiedades eléctricas y generar microsupercapacitores. La tecnología Lightscribe, hoy en día descontinuada, fue desarrollada por Hewlett Packard, y permitía, utilizando el mismo láser de escritura del disco (780 nm), grabar con diseños personalizados un recubrimiento fotosensible [24]. Esto permitía la personalización del disco sin utilizar etiquetas o serigrafía. El hecho de que se hayan reportado la mejora de propiedades eléctricas del óxido de grafeno después de ser irradiado utilizando la tecnología Lightscribe nos llevaron a utilizar la máquina de microfabricación láser disponible en el laboratorio para estudiar la modificación de superficie del óxido de grafeno, encaminada a la reducción del mismo..

1.2. Métodos de preparación de muestras utilizados

Para preparar las muestras, a lo largo de este trabajo se utilizaron distintas técnicas de laboratorio, para distintas formas y etapas de la preparación de las muestras. Los detalles experimentales de cada etapa se discutirán en el capítulo 3. *Presentación del trabajo, metodología y resultados:*

- Drop casting: Es probablemente la forma de preparación de películas más utilizado. No se necesita ningún equipo además de una superficie de trabajo muy horizontal. El procedimiento es simplemente depositar una solución en

un sustrato, seguido de un proceso de secado. Aunque es posible preparar películas de buena calidad, así como películas gruesas, la técnica sufre de una falta de control sobre el grosor de la película y generalmente se observan efectos similares al marco de una fotografía cerca de los bordes de la película o precipitación al secado. En casos donde la tensión superficial del líquido domina el secado, la película es inhomogénea. Además, hay un requerimiento que el material a recubrir tenga una solubilidad alta en el solvente usado si se desea evitar la cristalización o la precipitación. [25]

- Doctor blading (navaja de doctor): Consiste en colocar una navaja afilada a una distancia fija de la superficie del sustrato que se recubrirá. A diferencia de la técnica de spin coating, es una técnica parsimoniosa, y con práctica la pérdida de solución de recubrimiento se puede minimizar de tal forma que menos del 5% sea perdido. Como no hay esencialmente una pérdida de la solución de recubrimiento, debería ser idealmente posible llegar a películas funcionales cuando hay muy poco material disponible. En términos prácticos, sin embargo, y para trabajo de prototipos, lleva algún tiempo encontrar las condiciones adecuadas para el recubrimiento y la pérdida inicial de solución es grande y no da ventaja alguna sobre spin coating. Además, comparado con spin coating donde la formación de la película húmeda es rápida, en doctor blading la formación es relativamente baja y si el material disuelto tiene una propensión para formar agregados o cristalizarse a concentraciones altas. [25]
- Spin coating (recubrimiento por giro): La típica operación de spin coating involucra la aplicación de un líquido a un sustrato seguido por aceleración del sustrato a una velocidad rotacional seleccionada. Alternativamente, la solución líquida puede ser aplicada mientras el sustrato se encuentra girando. La velocidad angular del sustrato con la solución colocada resulta en la expulsión de la mayor parte del líquido aplicado donde solamente se deja una película delgada en el sustrato. El grosor, morfología y topografía de superficie de la película final obtenida de un material en particular en un solvente dado a una concentración dada es altamente reproducible. Cabe mencionar que uno se encuentra limitado a la observación del grosor resultante, la morfología y la topografía de superficie, y a que la preparación de una película de acuerdo a diferentes especificaciones pueden ofrecer un reto considerable y típicamente sólo un intervalo (i. e. un intervalo de grosor) puede ser obtenido. Se sabe que estas tres propiedades dependen altamente en la velocidad de rotación,

viscosidad, volatilidad, difusividad, peso molecular y concentración de los solutos. [25] Este y los dos métodos anteriores se exploraron en su momento para recubrir el sustrato con la suspensión de óxido de grafeno.

- Physical Vapor Deposition (PVD) (Depósito de vapor físico): La evaporación física es uno de los métodos más viejos para el depósito de películas metálicas. El metal es calentado al punto de evaporación y posteriormente se evapora para formar una película delgada cubriendo la superficie del sustrato (generalmente se utiliza silicio). Para controlar la composición del material depositado, la evaporación se realiza bajo condiciones de vacío. [26] Este método se utilizó para la creación de electrodos en el sustrato, para la medición de propiedades eléctricas.
- Corte láser: Una técnica que utiliza un láser enfocado para cortar una superficie. El corte láser de no metales tiene tres requerimientos: un haz de energía enfocado a una longitud de onda que pueda ser fácilmente absorbida por el material, de tal suerte que ocurra una fusión o vaporización; un chorro comprimido de gas, usualmente aire comprimido, para retirar los sobrantes del área de corte; y formas de generar cortes en diseños rectos o curvos. Al ser sujetos a un haz láser, el papel, la madera y otros materiales de celulosa sufren vaporización causada por combustión. La velocidad de corte depende en la potencia del láser, material, grosor y contenido de agua y aire del material. [27] Se utilizó este método para generar un esténcil para controlar el PVD.
- Esténcil: Consiste en el depósito del material en áreas selectivas utilizando una mascarilla. Se basa en el principio de utilizar una máscara de sombra (shadow mask) para enmascarar un flujo de átomos, moléculas o partículas para modificar localmente la superficie de un sustrato por diferentes métodos, tales como depósito, ataque, o implantación de iones. [28] Se utilizó este método para controlar el depósito por PVD en sustratos de vidrio, para la construcción de electrodos.
- Baño de ultrasonido: Consiste en un equipo que emite ondas ultrasónicas en un medio líquido para agitar partículas en una muestra. En un baño ultrasónico típico, un transductor montado en el fondo genera vibraciones de alta frecuencia en el tanque de limpieza en respuesta a una señal eléctrica. Una vez generadas, las vibraciones del transductor se propagan a través del medio fluido en el tanque de limpieza hasta llegar al sustrato que se requiere limpiar. La onda de presión acústica pasa por un ciclo de compresión y

rarefacción, y la presión en el líquido se vuelve negativa durante la porción de rarefacción del ciclo. Cuando la presión negativa cae bajo la presión de vapor del medio líquido, la onda ultrasónica puede causar burbujas huecas, llamadas cavitaciones, en el fluido. Algunas de estas burbujas crecen rápidamente y colapsan violentamente. Durante el colapso, el fluido circundante fluye para llenar el vacío creado por la implosión de la burbuja que colapsa. Las implosiones que ocurren cerca o en el sustrato generan ondas de choque que agitan las partículas en el sustrato, generalmente utilizado para limpieza. [29] Este proceso se utilizó para dispersar la suspensión de óxido de grafeno en una solución de alcohol y agua, y de esta forma disminuir los grumos y facilitar el filtrado. Aprovechamos la propiedad del óxido de grafeno de ser altamente dispersable en agua. [30]

- Filtración al vacío: Es un método de filtración para separar rápidamente un producto sólido de un solvente o una mezcla de una reacción líquida. La mezcla de sólidos y líquidos son vertidos a través de un papel filtro en un embudo Buchner. El sólido es atrapado por el filtro y el líquido es llevado a través del embudo dentro de un matraz colocado, por medio de un vacío. [31] Este método se utilizó para mejorar la calidad de la suspensión para recubrir el sustrato.

1.3. Métodos de caracterización utilizados

Para evaluar que el óxido de grafeno fue modificado utilizando el método presentado en este trabajo, se recurrieron a diferentes métodos de caracterización:

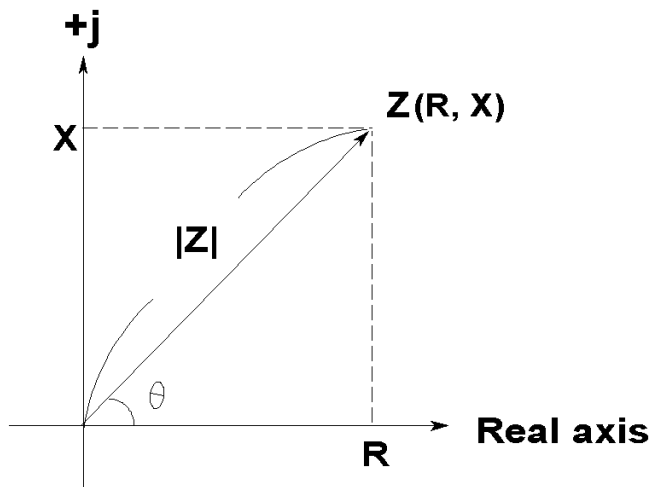
1.3.1. Caracterización eléctrica: Medición del par impedancia-fase (Z , θ)

Para evaluar las propiedades eléctricas del óxido de grafeno antes y después del proceso de reducción, se realizó una caracterización eléctrica, en donde se midió el par impedancia-fase, para ver las propiedades eléctricas de bulto del material.

La impedancia es un parámetro importante utilizado para caracterizar circuitos electrónicos, componentes y los materiales utilizados para fabricar componentes. La impedancia (Z) es generalmente definida como la oposición total que un dispositivo o

circuito ofrece al flujo de corriente alterna (AC) a una frecuencia dada, y es representada como una cantidad compleja que es gráficamente mostrada en un plano vectorial. Un vector de impedancia consiste de una parte real (resistencia R) y una parte imaginaria (reactancia, X), como se muestra en la figura 4:

Imaginary axis



$$\mathbf{Z} = R + jX = |\mathbf{Z}| \angle \theta$$

$$\begin{cases} R = |\mathbf{Z}| \cos \theta \\ X = |\mathbf{Z}| \sin \theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} |\mathbf{Z}| = \sqrt{R^2 + X^2} \\ \theta = \tan^{-1} \left(\frac{X}{R} \right) \end{cases}$$

Figura 4. Vector impedancia en el plano complejo.

La impedancia puede expresarse en coordenadas rectangulares como $Z = R + jX$, o en forma polar como una magnitud y un ángulo de fase $|\mathbf{Z}| \angle \theta$. La unidad de impedancia es el ohm (Ω). [32] La reactancia toma dos formas: reactancia inductiva (X_L) y reactancia capacitiva (X_C). Por definición, $X_L = 2\pi fL$ y $X_C = \frac{1}{2\pi fC}$, donde f es la frecuencia de excitación, L la inductancia y C la capacitancia. [32] El ángulo θ , en el plano (R, X) nos indica el tipo de comportamiento que tiene el elemento del circuito. Si es cercano a $\pi/2$, se trata de un componente con comportamiento más cercano a un inductor (L), si es cercano a $-\pi/2$, el comportamiento es más cercano a un capacitor (C), y si es cercano a 0, el comportamiento es más cercano a un resistor (R). Cabe mencionar que un elemento de un circuito puede descomponerse en varios elementos R, L, C; y el modelaje puede ser complicado; pero una medición del par (Z, θ) nos da una idea del comportamiento eléctrico de bulto del material. El valor R está relacionado con la oposición que presenta un material al paso de la corriente eléctrica, y está definido como la constante de proporcionalidad entre el voltaje aplicado y la corriente en circuitos de corriente directa ($V = RI$). [33] Es decir, en circuitos de corriente directa, se puede caracterizar el comportamiento eléctrico de un material realizando curvas I-V. La resistencia es una propiedad extensiva, depende de la geometría y cantidad de materia. La propiedad intensiva con la que

está relacionada es la resistividad (ρ). El inverso de la resistencia y de la resistividad también son cantidades usualmente utilizadas y se conocen como conductancia (G) y la conductividad (σ).

El estudio utilizando corriente alterna es interesante ya que las señales eléctricas obtenidas de la naturaleza, por ejemplo, bioseñales, se presentan más frecuentemente en corriente alterna que en corriente directa. Y entre ensayos basados en cultivos celulares, los sensores impedimétricos han atraído atención debido a la alta sensibilidad, confiabilidad y simplicidad. [34]

EL GO pristino es un aislante eléctrico, y después de su reducción, se vuelve eléctricamente conductor. Se observan varios órdenes de magnitud en el aumento de la conductividad durante procesos de reducción. [7] Se ha reportado que en la reducción de óxido de grafeno, en particular la conversión por métodos láser, presenta un aumento de conductividad eléctrica de hasta 6 órdenes de magnitud. [22] Cabe mencionar, no obstante que hasta el momento todos los materiales de grafeno derivados del GO tienen una cristalinidad y movilidad de portadores de carga menor que el grafeno obtenido por exfoliación mecánica. A pesar de ello, los GO y rGO han mostrado varias aplicaciones prometedoras en catálisis, compuestos, almacenamiento de energía, sensado, purificación de agua, electrónica, etc. [7]

1.3.2. Caracterización topográfica: Perfilometría, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó también una caracterización topográfica de las muestras. A nivel macroscópico se utilizó perfilometría para evaluar la calidad del recubrimiento, y a nivel microscópico microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

La caracterización topográfica de superficies ha sido una técnica que se ha desarrollado por mucho tiempo. Los instrumentos que utilizan stylus, es decir que recorren la superficie con una punta son popularmente utilizados para medir perfiles de superficies. De esta forma se obtiene información sobre la topografía de la superficie. La medición cuantitativa por medio de la obtención de perfiles en 2D, que al sumarse arrojan una imagen en 3D, puede dar una información completa de la

topografía de la superficie. La topografía es obtenida en términos de la variación en altura como función de la posición x y y . [35]

El funcionamiento es el siguiente: Un stylus con una punta pequeña recorre la superficie a ser medida (p. ej. en la dirección z) y un transductor físicamente conectado a la punta convierte el movimiento vertical (p. ej. en dirección z) del stylus en una señal eléctrica. Esta señal es amplificada y procesada electrónicamente. Para obtener la tercera dimensión (p. ej. y), se realiza un escaneo multilínea (raster scan), en donde se toma cierto número de perfiles cercanos entre sí, referenciados a un origen en común para dar la tercera dimensión. Es decir, las primeras dos dimensiones (x, z) se obtienen cuando se obtiene un perfil 2D, mientras que la tercera dimensión y , perpendicular al plano (xz) se genera cuando se obtiene cada línea adicional del escaneo. [35]

Una información que se puede obtener a partir de los datos de la topografía consiste en la rugosidad de la muestra. La rugosidad es un parámetro utilizado para medir las irregularidades de un recubrimiento. Existen varias formas de medir la rugosidad y varios parámetros para caracterizarla. Los parámetros de amplitud caracterizan la superficie basados en las desviaciones verticales del perfil de rugosidad del promedio. De estos parámetros, uno de los más comunes consiste en el parámetro denotado R_Q o R_{RMS} , que es el valor RMS de estas desviaciones. [36]

Para observar el cambio en la topografía de las muestras, a nivel microscópico, se utilizó microscopía de fuerza atómica (AFM). En este tipo de microscopía, el equipo va recorriendo y sensando físicamente la topografía de la superficie del material con una punta afilada. El equipo reconstruye una imagen de la altura de la superficie de la muestra. Los datos obtenidos de un AFM deben ser tratados para formar una imagen del tipo que se obtiene con un microscopio. Este tratamiento de datos es simple y muy flexible, ya que al tener los datos de altura de la muestra se puede utilizar software de análisis de datos muy simple para generar imágenes de la muestra desde cualquier ángulo. Además, los datos de altura permiten medir fácilmente la altura, longitud, ancho o volumen de cualquier estructura de la imagen. [37] Un AFM sigue un principio similar al de un perfilómetro: una punta recorre físicamente la superficie. Sin embargo, en comparación con el perfilómetro, el AFM tiene una mayor resolución X-Y, debido a que la punta de AFM es más afilada. El

control fino de las fuerzas entre la superficie y la punta que permite el mecanismo de retroalimentación del AFM permite el uso de fuerzas de carga más pequeñas, que permite el uso de puntas más afiladas, resultando en una resolución X-Y mucho más alta. La diferencia en fuerza aplicada es muy alta. Mientras que los perfilómetros típicamente aplican $\sim 10^{-6}$ N a la superficie, el AFM puede obtener imágenes con 10^{-9} N o menos. Además, la electrónica de control presente en el AFM permite alcanzar una resolución vertical mucho mayor que los perfilómetros. [37]

Los principales componentes de un AFM son el cuerpo del microscopio, electrónica de control y una computadora. El cuerpo del microscopio contiene el escáner (el mecanismo para mover la punta del AFM de forma relativa a la muestra), portamuestras y un sensor de fuerza, para sostener y monitorear la punta de AFM. El cuerpo también incluye usualmente un microscopio óptico integrado para ver la muestra y la punta. Frecuentemente, la punta está soportada en una plataforma que aísla de vibraciones, que reduce el ruido e incrementa la resolución obtenible. La electrónica de control generalmente toma la forma de una caja conectada con el cuerpo del microscopio y con la computadora. La electrónica es usada para generar las señales utilizadas para manejar el escáner y cualquier otro componente motorizado en el cuerpo del microscopio. También digitalizan las señales obtenidas del AFM de tal forma que puedan ser mostradas y registradas por la computadora. La retroalimentación entre las señales que salen y las que regresan al cuerpo del AFM son manejadas por la electrónica de control, de acuerdo a parámetros establecidos por la computadora. El software en la computadora es utilizada por el operador para adquirir y mostrar imágenes de AFM. El usuario opera el software, y los parámetros relevantes de adquisición se pasan a la caja de control electrónica. La computadora usualmente contiene un programa separado para procesar y analizar las imágenes obtenidas.[37]

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es usada comúnmente en la literatura para caracterizar el grosor de las hojuelas de GO, para discriminar si se trata de GO de monocapas o de pocas capas. [7] También se utiliza para observar el cambio de dirección, si es que lo hubo, en las hojuelas de GO antes y después de la reducción. [38]

Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica también utilizada para caracterizar la topografía de materiales heterogéneos orgánicos o inorgánicos en una escala entre nanométrica y micrométrica. La popularidad del SEM surge de su capacidad de obtener imágenes similares a tridimensionales de la superficie de un rango amplio de materiales. En el SEM, el área para ser examinada o el microvolumen para ser analizada es irradiada con un haz de electrones finamente enfocado, que escanea la superficie de la muestra. Los tipos de señales producidas de la interacción del haz de electrones incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, y otros fotones de varias energías. Las señales de mayor interés consisten en los electrones secundarios y retrodispersados debido a que estos varían principalmente debido a una diferencia en la topografía de la muestra. La emisión de electrones secundarios, confinado a un volumen muy pequeño cerca del área de impacto para ciertas selecciones de la energía del haz, permite obtener imágenes a una resolución cercana al tamaño del haz de electrones enfocado ($\sim 10nm$). [39]

Los dos principales componentes de un SEM son el cañón de electrones y la consola de control. La columna de electrones consiste de una pistola de electrones y dos o más lentes de electrones que influyen en el camino de los electrones que viajan por un tubo a baja presión ($\sim 10^{-4}Pa$). En la microscopía electrónica de barrido se hace que un haz de electrones enfocado en un área de irradiación menor a 10 nm se mueva sobre cada punto del objeto. La consola de control consiste en un detector de electrones y las perillas y teclado para controlar el haz de electrones. [39]

El cañón de electrones genera electrones y los acelera en un rango de energías de 0.1-30 keV. Se utiliza un sistema de lentes de electrones para enfocar el haz y se dirige sobre la muestra. La imagen se forma punto a punto y un sistema de deflexión hace que el haz se mueva punto por punto en la imagen para formar una línea, y después se escanea la siguiente línea, de tal forma que se genere un escaneo de la superficie. Este sistema de deflexión controla el aumento de la imagen obtenida con el SEM. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se genera una de las señales mencionadas anteriormente, siendo las más utilizadas para análisis de topografía los electrones secundarios y electrones retrodispersados. Un detector colecta estas señales, y estas son procesadas para generar la imagen. [39]

1.3.3. Caracterizaciones espectroscópicas: FTIR y Raman

En este trabajo se utilizan dos métodos de caracterización espectroscópica, que son Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman. Estos métodos forman parte de un conjunto de técnicas conocidas como espectroscopía vibracional, técnicas en las que se excita la muestra a cierta energía. Entonces, la muestra presenta transiciones entre estados cuantizados de energía vibracional, que liberan energía. Esta energía se detecta y se obtiene el espectro vibracional de la muestra.

Las vibraciones moleculares pueden ir del movimiento simple acoplado de los dos átomos de una molécula diatómica al movimiento mucho más complejo de cada átomo en una molécula polifuncional. Moléculas con N átomos tienen $3N$ grados de libertad, 3 de los cuales representan movimiento traslacional en direcciones mutuamente perpendiculares (ejes x , y , z) y 3 representan movimiento rotacional alrededor de los ejes x , y , z . Los restantes $3N-6$ grados de libertad dan el número de maneras que los átomos en la molécula pueden vibrar, i.e. el número de modos vibracionales.[40]

Cada modo involucra aproximadamente desplazamiento armónico de los átomos de sus posiciones de equilibrio; para cada modo i , todos los átomos vibran a cierta frecuencia característica ν . Para cualquier modo en donde los átomos vibran con movimiento armónico simple, los estados de energía vibracional $V_{i\nu}$ están descritos por la ecuación:

$$V_{i\nu} = h\nu_i(v_i + \frac{1}{2})$$

Donde h es la constante de Planck, ν_i es la frecuencia fundamental del modo en particular y v_i es el número cuántico vibracional del i -ésimo modo. ($v_i = 0, 1, 2, \dots$)

[40] Las frecuencias vibracionales son frecuentemente dadas, en vez de unidades de Hz , en unidades del número de onda, es decir, el número de ondas por unidad de longitud. La unidad más común de longitud es el centímetro, en cuyo caso el número de onda tiene unidades de cm^{-1} , y se le da el símbolo $\tilde{\nu}$. La diferencia de energía para transiciones entre el estado base ($v_i = 0$) y el primer estado excitado ($v_i = 1$) de la

mayoría de los modos vibracionales corresponde a la energía de radiación en el espectro del infrarrojo medio (MIR) ($400 - 4000\text{cm}^{-1}$). [40] Por esta razón, se utiliza una longitud de onda de excitación en la región infrarrojo del espectro electromagnético. A este tipo de espectroscopía se le conoce como espectroscopía infrarroja (IR).

Para moléculas con algunos elementos de simetría, algunos modos vibracionales pueden ser degenerados, de tal forma que más de un modo tiene una frecuencia vibracional dada mientras otros pueden estar completamente prohibidos. Además, para muchos modos vibracionales, solamente unos cuantos átomos tienen desplazamientos grandes y el resto de la molécula es casi estacionaria. La frecuencia de dichos modos es característica del grupo funcional específico en el cual el movimiento está centrado y es mínimamente afectado por la naturaleza de los otros átomos en la molécula. Por lo tanto, la observación de características espectrales en cierta región del espectro es frecuentemente indicadora de un grupo funcional químico específico en la molécula. Tablas de correlación entre espectro y estructura se han desarrollado para permitir a los químicos asignar una o más bandas de absorción en un espectro infrarrojo dado al modo o los modos de vibración asociados con un cierto grupo funcional. Estas tablas pueden ser encontradas en muchos libros de texto sobre la interpretación de espectros IR. [40]

No todas las bandas son útiles para identificar la presencia de grupos funcionales en la estructura de moléculas orgánicas. Otras bandas involucran movimiento significativo de varios átomos y por lo tanto su frecuencia varía de una molécula a otra que contenga el grupo funcional en particular. Estos modos son útiles para distinguir una molécula de otra conteniendo grupos funcionales similares y por lo tanto se les conoce frecuentemente como *fingerprint bands* (bandas de huella digital). [40] Cada molécula tiene modos vibracionales ligeramente diferentes de otras moléculas (con la excepción de enantiómeros). Entonces el espectro vibracional de una molécula dada es único y puede ser utilizado para identificar dicha molécula. Los espectros infrarrojo y Raman, del que se hablará más adelante, dan información mucho más detallada que simplemente permitir la identificación de la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales. [40] Hoy en día, gracias al desarrollo de los espectrómetros Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR), que han permitido que los espectros IR se utilicen para mucho más que elucidación estructural. [40] Esta

técnica utiliza un espectrómetro de transformada de Fourier, en donde la radiación es separada en sus números de onda componentes por medio de una transformada de Fourier del interferograma producido por un interferómetro.[41]

Para el óxido de grafeno, se ha reportado que aparecen bandas características en el espectro de FTIR para $C = O$ (1735 cm^{-1}), $C = C$ aromático (1622 cm^{-1}), carboxi $C - O$ (1414 cm^{-1}), epoxi $C-O$ (1228 cm^{-1}) y $C-O$ (1116 cm^{-1}) [42]. Después de la reducción de óxido de grafeno, estas bandas se ven reducidas significativamente, y esto se puede analizar para ver la calidad del método de reducción del rGO (Ver p. ej. [42]–[44]). En la figura 5, se muestra un espectro FTIR de óxido de grafeno antes y después de su reducción por reducción térmica a presión atmosférica.

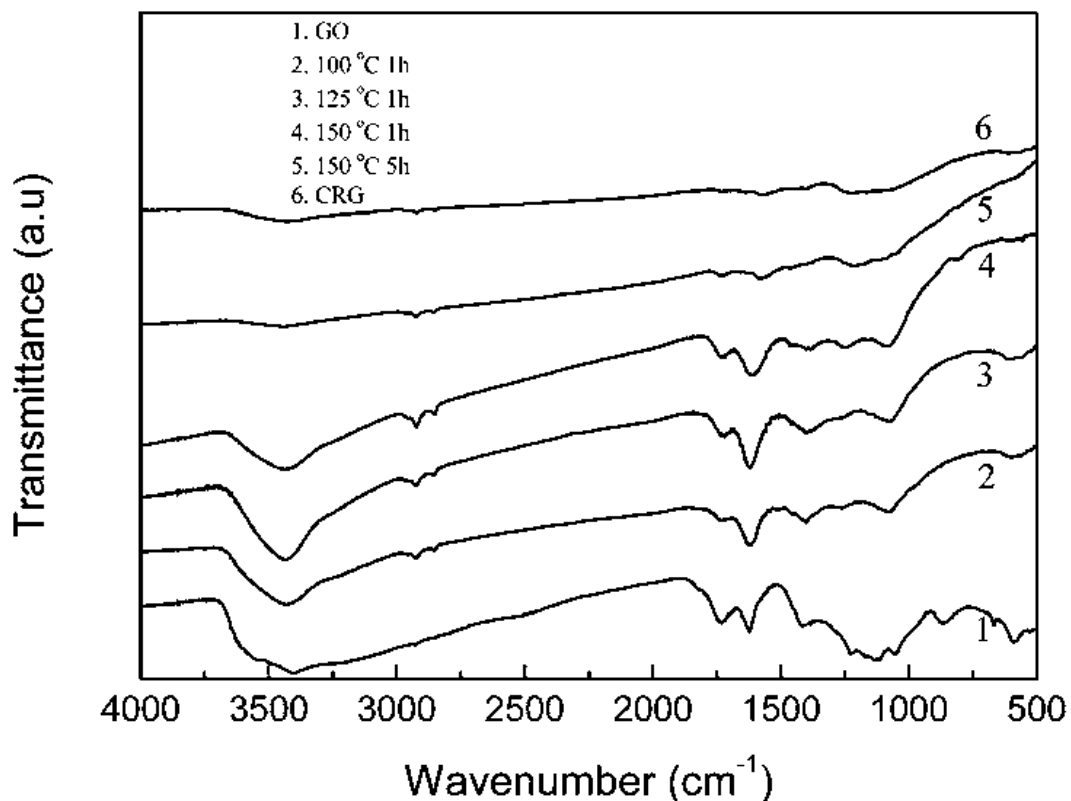


Figura 5. Espectro FTIR de óxido de grafeno antes (1) y después de ser reducido por métodos térmicos a 100 °C por 1 h (2), 125 °C por 1h (3), 150°C por 1 h (4), 150° C por 5 h (5) y reducido químicamente para su comparación (6). [42]

Existe otra técnica de espectroscopía vibracional conocida como espectroscopía Raman. La espectroscopía Raman es una forma de medir espectros vibracionales alternativa y complementaria a la espectroscopía por infrarrojo. En la espectroscopía Raman, la muestra es iluminada con un haz monocromático de radiación de número

de onda ν_0 , generalmente de un tipo de láser. Todos los fotones que interactúan con la muestra causan que la energía potencial de una molécula se eleve a un estado virtual $h\nu_0$ sobre el estado base. Casi inmediatamente la mayoría de las moléculas regresan al estado base a través de la emisión de un fotón de la misma longitud de onda que el fotón incidente. Como la energía del fotón incidente y esparcido es idéntica, este proceso es una forma de esparcimiento elástico que se conoce como esparcimiento Rayleigh. Una pequeña fracción de los fotones incidentes regresan al primer estado vibracional excitado del i -ésimo modo vibracional de la molécula, de tal forma que la energía del fotón dispersado es $h(\nu_0 - \nu_i)$, es decir, se observará a un número de onda $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i)$, donde $\tilde{\nu}_i$ es el número de onda del i -ésimo modo vibracional. Debido a que la energía del fotón incidente es diferente a la del esparcido, el esparcimiento es inelástico. Este proceso se conoce como dispersión Raman Stokes. Como una molécula dada tiene diferentes modos de vibración, la medición del espectro de $\tilde{\nu}_0$ a $(\tilde{\nu}_0 - 4000\text{cm}^{-1})$ permite que se midan todas las bandas vibracionales Raman activas. [40]

Por otro lado, las moléculas que se encuentran en un estado vibracional excitado, sufrirán efectos similares al ser iluminados por un láser. De nuevo, muchas de estas moléculas presentarán dispersión Rayleigh, pero una pequeña fracción de estas regresarán del estado virtual al estado base vibracional. En este caso, que es conocido como dispersión anti-Stokes, la radiación se observará a un número de onda $(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_i)$. [40] De manera similar a la espectroscopía por IR, existen bandas características de grupos funcionales y moléculas.

Existen muchas razones para medir el espectro Raman de los compuestos. Primeramente, muchas bandas que son débiles en el espectro IR se encuentran entre las bandas más fuertes en el espectro Raman. Además, algunas bandas Raman se encuentran a frecuencias muy características. Finalmente, las bandas de baja frecuencia son por mucho más fácilmente medibles por espectroscopía Raman que por IR. [40]

Para verificar la estructura de materiales con carbono como base, se elige la espectroscopía Raman sobre la espectroscopía infrarroja. En el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), se observa una banda en el espectro Raman asignada a la vibración de estiramiento del enlace $C = C$. Una banda en el espectro Raman

asignada al grupo de vibración E_{2g} (que es uno de los modos de vibración que se mencionaron anteriormente) se observa a 1581 cm^{-1} en HOPG, como un pico muy estrecho. La frecuencia máxima del modo E_{2g} , que en espectroscopía Raman se conoce como la banda G (por “grafito”), sufre un corrimiento hacia una frecuencia más alta con el decremento en el tamaño de dominio cristalino de las capas de grafito. Este decremento se puede interpretar como imperfecciones presentes en la estructura cristalina. Además, aparecen bandas adicionales alrededor de 1355 y 1610 cm^{-1} con este decremento. Estas bandas son conocidas como las bandas D (por “desorden”) y D' , respectivamente. La banda D es más fuerte y la banda D' contribuye a un aparente ensanchamiento de la banda G . Se ha encontrado que la intensidad relativa de la banda de 1355 cm^{-1} con respecto a la banda a 1581 cm^{-1} (conocida como razón I_D/I_G) varía inversamente proporcional al tamaño del dominio de cristal planar; es decir, esta razón es un indicador del grado de desorden en el carbono. El tamaño de dominio cristalino se ha determinado al medir esta razón I_D/I_G . [45], [46]

Las bandas de interés en el espectro del GO consisten en una banda D ancha ($\approx 1,350\text{ cm}^{-1}$) y una banda G ($\approx 1,580\text{ cm}^{-1}$), con un hombro débil extendido entre $2,681$ a $3,050\text{ cm}^{-1}$. La razón I_D/I_G está cerca de 0.95 , indicando una gran número de defectos dentro de la red cristalina. Sin embargo, después de la reducción química, usualmente se observa un aumento en la razón I_D/I_G , la explicación para lo cual permanece ambigua. [7] En la figura 6, se muestra un espectro Raman del óxido de grafeno antes y después de un proceso de reducción utilizando un láser excimer de KrF ($\lambda = 248\text{ nm}$, duración de pulso = 20 ns , máxima energía de pulso = 700 mJ y máxima tasa de repetición de 50 Hz), obtenida de [19]. Cabe destacar el aumento de la razón I_D/I_G y el corrimiento de las bandas D y G hacia un número de onda menor después de la irradiación.

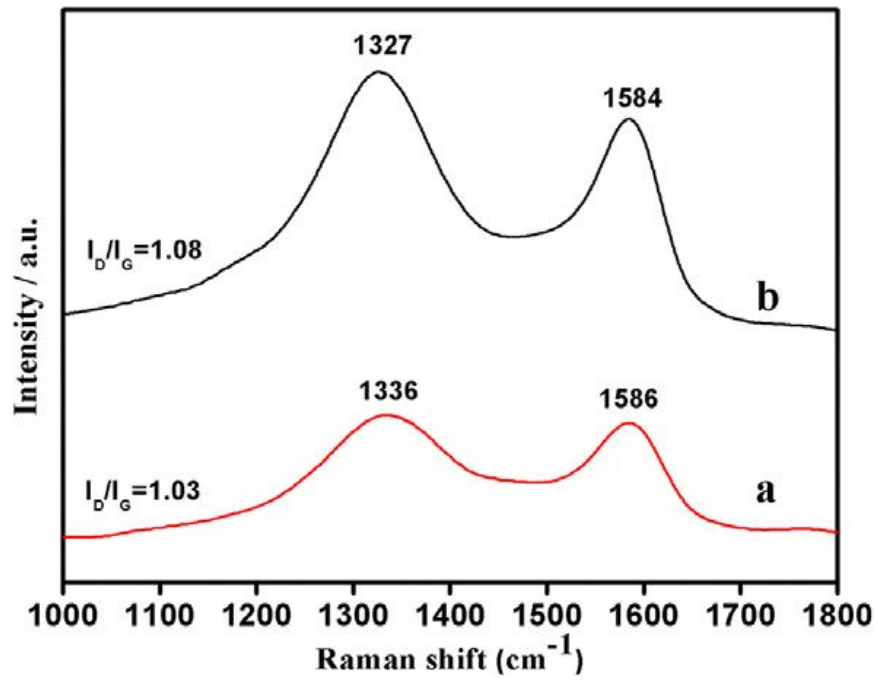


Figura 6. Espectro Raman de óxido de grafeno antes (a) y después (b) del tratamiento con láser. [19]

2. Planteamiento del problema y objetivos

- El óxido de grafeno es un material de interés: Es un material fácilmente obtenible. En su reducción, que se traduce en la disminución de grupos funcionales que contengan oxígeno; hereda algunas de las propiedades de bulto del grafeno. Sin embargo, los métodos de reducción suelen ser complicados, de alto costo, sujetos a geometrías limitadas o reducen la muestra en su totalidad, sin lograr reducir solamente unas secciones en particular de la muestra. Con una Máquina Láser de Prototipado Rápido, previamente existente en el laboratorio, de fabricación personalizada, se busca obtener una modificación de la superficie de óxido de grafeno, encaminada hacia la reducción del mismo.
- El objetivo general de este trabajo es presentar un método de modificación de superficie vía láser utilizando un sistema de bajo costo, que permite grabar con diseños personalizados; cuyos resultados se encaminan a la reducción del óxido de grafeno.
- Los objetivos particulares consisten en:
 - Explorar sustratos y recubrimientos alternativos al uso de óxido de grafeno.
 - Explorar las propiedades del óxido de grafeno antes y después de la irradiación con láser.
 - Desarrollar un método de preparación de muestras que sea conveniente para la irradiación del material.
 - Mostrar las caracterizaciones topográficas y espectroscópicas del óxido de grafeno después de ser modificado para validar que existe una reducción del óxido de grafeno.

3. Presentación del trabajo, metodología y resultados

3.1. Máquina láser de prototipado rápido y método de grabado utilizados para la modificación del óxido de grafeno

Como se mencionó anteriormente, en el laboratorio existe una máquina láser de prototipado rápido (MLPR) que se describe en la figura 7:

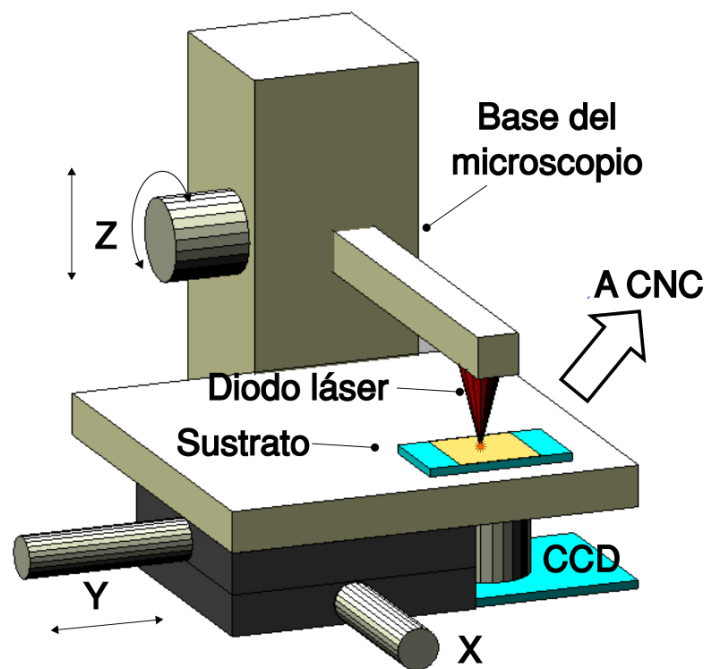


Figura 7. Diagrama de la máquina de prototipado rápido.

Esta máquina utiliza como dispositivo de modificación de la superficie un diodo láser de 785 nm, en la región del infrarrojo cercano, componente de la unidad óptica de un quemador de CD marca LG modelo GH22LS40. Este diodo se encuentra montado en un brazo sobre la base de un microscopio. El haz se enfoca sobre el sustrato que se desea grabar, ajustando los tornillos de la base del microscopio para lograr un movimiento en el eje z (vertical). El sustrato debe tener la característica de ser un material opaco, para permitir la absorción de la energía óptica. Si la energía es

suficiente, el material entra a un estado de incandescencia, liberando una alta cantidad de energía. Esta máquina ya se ha utilizado anteriormente en el laboratorio para diversos trabajos (ver p. ej. [20], [47], [48]). Un par de motores a pasos acoplados a la platina permiten el movimiento de la plataforma en los ejes x y y . Estos motores se controlan utilizando Control Numérico por Computadora (CNC), y se encuentran sincronizados con el láser. Se tiene control sobre si el láser se opera en modo continuo o pulsado, el tiempo de pulso del láser, el número de pulsos por pixel y la intensidad de cada pulso. De esta manera, y con ayuda del enfoque, se puede controlar la densidad de energía óptica que incide sobre la muestra. A partir de un bitmap monocromático cuadrado, éste se convierte a una matriz de 1's y 0's que la máquina interpreta como píxeles en los que graba y no graba, de manera similar a una impresora. Al momento de realización de este trabajo, la máquina contaba con una resolución en motores de $1\ \mu\text{m}/\text{píxel}$, es decir, cada pixel en el diseño se traducía en $1\ \mu\text{m}$ de desplazamiento en los motores; y un tamaño de área de irradiación, dependiente del enfoque, de $20\ \mu\text{m}$.

Como se mencionó anteriormente, se ha reportado que fue posible utilizar un quemador Lightscribe para reducir un sustrato de óxido de grafeno. [22], [23] La MLPR disponible en el laboratorio tiene la misma longitud de onda que este tipo de quemadores, por lo que se decidió reproducir el experimento logrado con el grabador Lightscribe en nuestro laboratorio, con la ventaja de que la MLPR no está limitada a la geometría, ya que los sustratos de óxido de grafeno grabados utilizando Lightscribe debían tener una geometría circular similar a un disco compacto.

Debido a que la información sobre el pulso no es inmediatamente obtenible en las especificaciones técnicas de los quemadores, fue necesario caracterizar el período de pulso (T) del quemador. Esto se realizó mediante la grabación por medio de video de un quemador Lightscribe abierto que se encontraba en el laboratorio.

De esta caracterización, se obtuvo un tiempo de pulso $T \sim 0.5\text{ms}$; y con esto se consideró adecuada la viabilidad de la MLPR para reproducir el experimento de Lightscribe sobre el óxido de grafeno, ya que los tiempos de pulso a los que tiene acceso la MLPR son: $5.8\ \text{ms}$, $1.6\ \text{ms}$, $0.9\ \text{ms}$, $272\ \mu\text{s}$, $68\ \mu\text{s}$, $24\ \mu\text{s}$ y $3.2\ \mu\text{s}$.

Asimismo, se descargó el software Lightscribe y se grabó sobre un disco Lightscribe para observar la forma del grabado con este método, cuyo resultado se muestra en la figura 8.

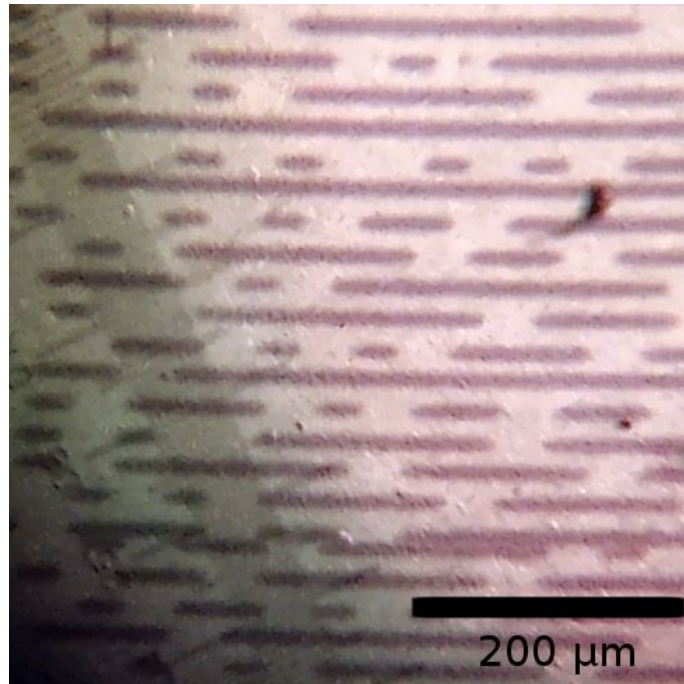


Figura 8. Forma de grabado utilizando un quemador Lightscribe sobre un sustrato Lightscribe, polímero fotosensible diseñado originalmente para dibujar la carátula del disco. El área que se ordenó grabar consistía en un área sólida. A diferencia del grabado Lightscribe, la MLPR disponible en el laboratorio permite un grabado ininterrumpido.

Llama la atención que la forma de grabado se ve interrumpida, con una separación entre líneas de $\sim 20\mu m$. Para realizar el grabado de un área sólida, utilizando el software Lightscribe se debe realizar varias veces el mismo grabado. La MLPR disponible en el laboratorio supera este obstáculo debido a que la resolución y tamaño del área de irradiación son suficientes para mejorar esta resolución. (resolución 1 micra/pixel, área de irradiación $\sim 20\mu m$). En la figura 9 se muestra esquemáticamente la forma en la que la MLPR realiza el grabado.

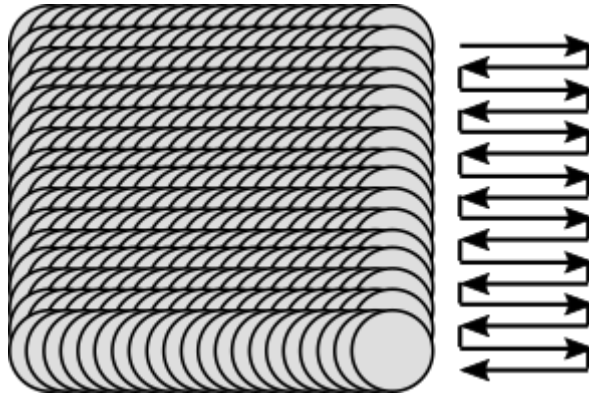


Figura 9. Diagrama esquemático de la forma de grabado de la MLPR. Del lado izquierdo cada círculo representa una irradiación del láser en modo pulsado. De acuerdo al diseño enviado, la MLPR lo interpreta como irradiar o no irradiar. Recorre cada línea del diseño y cuando termina se sigue a la siguiente línea, grabando en dirección contraria. Los pulsos sucesivos de una misma línea se superponen, asegurando que se irradie toda la superficie dentro del diseño, pero este espaciamiento se puede controlar.

3.2. Selección preliminar de muestras a grabar

En esta sección se presenta la exploración de recubrimientos alternativos al óxido de grafeno sobre diferentes sustratos, de tal forma que la irradiación de dichos materiales causara una modificación en las propiedades del recubrimiento conveniente para este trabajo.

En un primer momento, en el laboratorio no se contaba con el óxido de grafeno. Por lo tanto, mientras no se tuviera al alcance, se exploraron otro tipo de muestras sobre las cuales realizar el grabado. Los grabados que se habían realizado sobre otros recubrimientos en trabajos previos en este laboratorio se han realizado sobre sustratos de acrílico y portaobjetos de vidrio, entre otros. Aprovechando esta experiencia, y teniendo en cuenta que el óxido de grafito tiene una estructura similar química al óxido de grafeno, salvo por el espesor de las capas, se decidieron hacer pruebas de grabado sobre muestras alternativas, y una caracterización preliminar sobre estas muestras.

Las muestras utilizadas en esta etapa fueron:

- ❑ Acrílico + óxido de grafito

❑ Vidrio + óxido de grafito

El procedimiento para la preparación de dichas muestras consistió en lo siguiente:

- Se colocó el óxido de grafito sobre el sustrato utilizando una espátula.
- Se añadieron gotas en la cantidad suficiente de alcohol etílico para que se formara una pasta húmeda.
- Se calentaron las muestras sobre una parrilla, a una temperatura de 60°C para fomentar la evaporación de agua y alcohol.
- Esta pasta posteriormente se esparció sobre el sustrato utilizando una varilla y se dejó reposar a temperatura ambiente para lograr la evaporación del alcohol y que el óxido de grafito permaneciera depositado.
- Posteriormente, estas muestras se sometieron al proceso de grabado, a una potencia óptica de $\sim 70mW/cm^2$. Aprovechando que se pretendía controlar las propiedades del material con respecto a los parámetros de grabado, se realizaron distintos tipos de grabado.

De estas pruebas preliminares de grabado se realizaron distintas caracterizaciones, que se presentan a continuación.

Para los sustratos de acrílico + óxido de grafito, se realizó caracterización por espectroscopía Raman de la muestra antes y después de ser grabada.

Se realizó espectroscopía Raman, utilizando un microscopio Raman Thermo Scientific® DXR, de las muestras de óxido de grafito sobre acrílico. cuyos resultados se muestran en la figura 10.

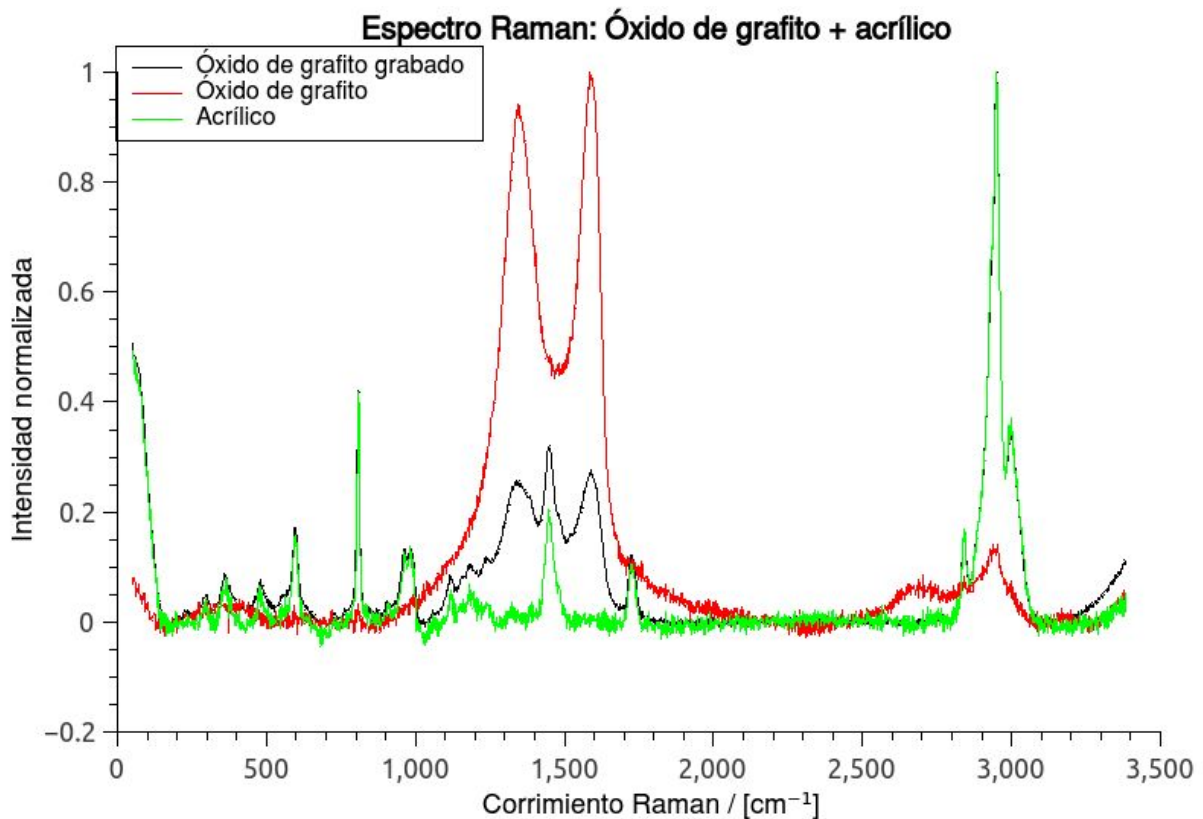


Figura 10. Espectro Raman del óxido de grafito sobre acrílico.

En la figura 10, podemos observar tres señales espectroscópicas del óxido de grafito grabado, sin grabar y de acrílico solo. El resultado más notable de estos espectros consiste en que el espectro del óxido de grafito grabado consiste en una superposición de las señales de acrílico y de la señal de óxido de grafito con intensidad disminuida. Esto quiere decir que hay una modificación del sustrato debido al óxido de grafito irradiado, debido a la incandescencia del material grabado sobre el polímero. En este trabajo se pretende modificar el recubrimiento sin afectar el sustrato, por lo que este resultado es contrario a lo deseado.

Asimismo, dado que nos es de interés observar el comportamiento eléctrico de los grabados debido a que se pretenden utilizar para la aplicación de sus propiedades eléctricas en biosensores. se realizó una medición de la impedancia del material antes de grabar y después de grabar, utilizando un equipo de medición de componentes LCR (inductor, capacitor, resistor) de Precisión Agilent® E4980A. Durante esta etapa preliminar, se realizaron, a partir de un equipo medidor de impedancia mediciones preliminares de la impedancia. El equipo está adaptado utilizando unas puntas de alfiler con movimiento vertical y horizontal, que permite controlar la distancia de

medición con precisión submilimétrica, como se puede ver en la figura 11. Se realizaron mediciones en la parte central de grabados cuadrados de 256 μm por lado, y se comparó con una medición a la misma distancia del sustrato sin grabar. Esta caracterización de impedancia se realizó en cinco muestras:

- Acrílico.
- Acrílico recubierto con óxido de grafito, sin grabar.
- Acrílico recubierto con óxido de grafito, grabado en modo continuo.
- Acrílico recubierto con óxido de grafito, grabado en modo pulsado, con un $t_p = 5.8\text{ms}$.
- Acrílico recubierto con óxido de grafito, grabado en modo pulsado, con un $t_p = 1.6\text{ms}$.

Los resultados de esta caracterización de impedancia se muestran en la tabla 1.

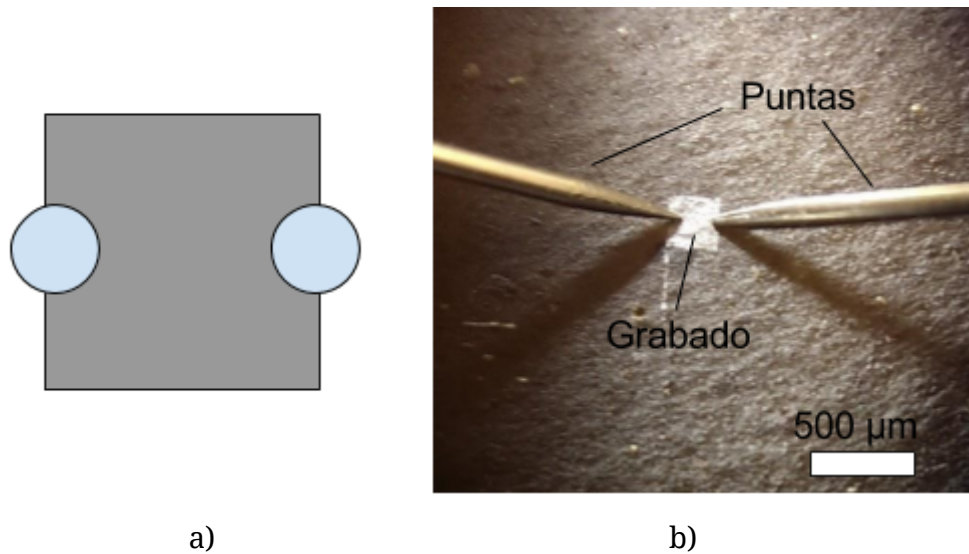


Figura 11: a) Diagrama de la zona de los grabados sobre la cual se colocaron los electrodos para la medición de propiedades eléctricas. b) Acercamiento de los electrodos colocados sobre el grabado.

Los resultados obtenidos de esta caracterización de impedancia se muestran en la tabla 1:

Muestra	Par impedancia-fase (Z, θ)
Acrílico	(2.6 G Ω , -90°)
Óxido de grafito + Acrílico Sin grabar	(354 M Ω , -23°)

Óxido de grafito+Acrílico: Modo Continuo	(1.7GΩ, -90°)
Óxido de grafito+Acrílico Modo pulsado ($t_p=5.8ms$)	(2.7GΩ,-90°)
Óxido de grafito+Acrílico Modo pulsado ($t_p=1.6ms$)	(1.95GΩ,-90°)

Tabla 1. Datos de par de valores (Z, θ) para las pruebas de grabado de acrílico sobre óxido de grafito. Las mediciones fueron realizadas a un voltaje de excitación de 1V y frecuencia de 10 kHz.

De esta caracterización podemos observar que hay un aumento de la impedancia en la muestra de óxido de grafito sobre acrílico después de grabar con respecto a antes de grabar. Además, esta impedancia es similar en orden de magnitud a la muestra de sólo acrílico. Los resultados que se esperaban consistían en la disminución de la impedancia después del grabado láser. Por lo tanto, los resultados de impedancia obtenidos con el grabado de óxido de grafito sobre acrílico no son convenientes para este trabajo.

Hay que recordar que en el proceso de grabado, si el recubrimiento es adecuado, éste se lleva a la incandescencia, lo que causa la modificación del material. Para el caso del óxido de grafito sobre acrílico, es posible que la energía de esta incandescencia haya afectado el sustrato. Esto pudo haber causado que las partículas de óxido de grafito se insertaran en el material, que el sustrato de acrílico se haya degradado debido a esta interacción, o alguna otra explicación en ese sentido. Esta modificación se ve reflejada tanto en el espectro Raman, en donde el óxido de grafito grabado presenta una forma similar a una superposición de los espectros del acrílico y del óxido de grafito sin grabar; como en las mediciones de impedancia, donde se presenta un aumento de la misma cuando se esperaba una disminución. Por ser el sustrato un polímero se espera una alta resistencia a la corriente eléctrica, y al insertarse las partículas de óxido de grafito dentro del material, o al degradarse el polímero; el material como tal presenta un aumento de la impedancia. Debido a que el interés de este trabajo consiste en la modificación del recubrimiento y no del sustrato, estos resultados nos llevaron a descartar los sustratos de materiales poliméricos. Con esto, se descartó la utilización de sustratos de acrílico y se optó por escoger un material

resistente a la incandescencia producida por la chispa del material. El material que se seleccionó más adecuado como sustrato consistió en portaobjetos de vidrio.

Una vez habiendo seleccionado el sustrato adecuado, se siguió explorando para seleccionar un recubrimiento alternativo al óxido de grafeno. Para este fin se realizaron grabados sobre muestras de sustrato de vidrio con recubrimiento de óxido de grafito.

En los sustratos de vidrio recubierto con óxido de grafito, se realizaron grabados cuadrados de 256 μm y se realizaron caracterizaciones eléctricas sobre estos grabados, de forma análoga a lo mostrado en la figura 11. Debido a que la impedancia depende de la frecuencia de excitación del voltaje aplicado, se realizó esta caracterización a distintas frecuencias de excitación, con un voltaje de excitación de 1V. Los resultados obtenidos de dichas caracterizaciones se presentan en la tabla 2.

Frecuencia de excitación	Antes de grabar	Grabado
1 kHz	Z=(1.4G Ω , -40°)	Z=(11G Ω , -75°)
10 kHz	Z=(464M Ω , -75°)	Z=(1G Ω , -86°)
100 kHz	Z=(100M Ω , -69°)	Z=(118M Ω , -85°)
1 MHz	Z=(14M Ω , -82°)	Z=(13M Ω , -23°)

Tabla 2. Medición del par impedancia-fase en sustratos de óxido de grafito sobre vidrio antes y después del grabado.

De la tabla anterior podemos observar que se presentó un aumento de la impedancia después de la irradiación con láser para todas las muestras. Esto se puede explicar con que la irradiación láser sí lograba modificar el óxido de grafito, pero no una modificación enfocada a la reducción. Por ejemplo, que el grabado promoviera la disminución del espesor del recubrimiento, y al ser un semiconductor, que esto causara que se disminuyera la sección transversal del material, y por lo tanto aumentara la impedancia. Según los resultados que se han reportado, la reducción de óxido de grafeno provoca una mejora de la conductividad eléctrica; es decir una disminución de la impedancia, por lo que los resultados obtenidos con este

experimento son contrarios a lo que se desea. A partir de estos resultados, se optó por descartar el uso de óxido de grafito como alternativa al óxido de grafeno como recubrimiento y se optó por utilizar para este trabajo como sustratos portaobjetos de vidrio y como recubrimiento óxido de grafeno.

Una vez que se tuvo disponible el óxido de grafeno¹ (GO), se realizaron también pruebas de grabado sobre este material. En la figura 12, se muestran imágenes del grabado en óxido de grafeno sobre vidrio, a diferentes escalas.

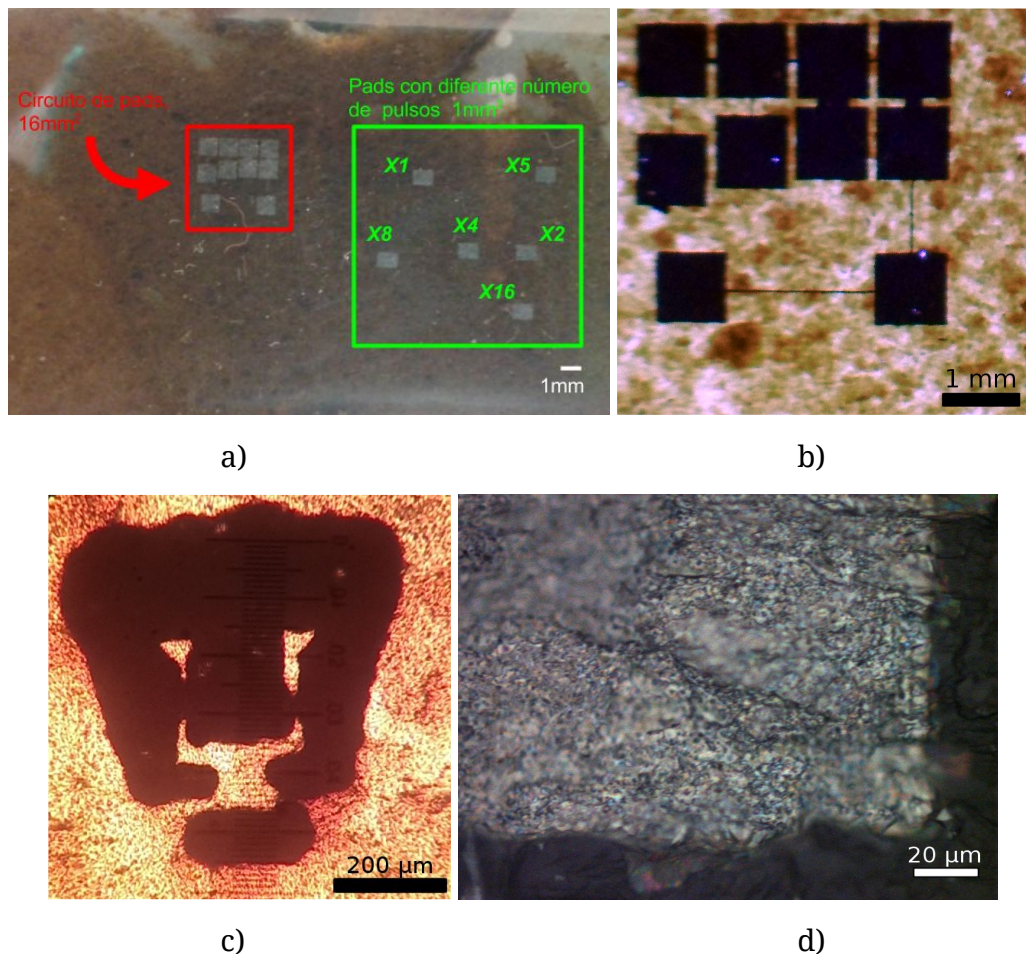


Figura 12: Imágenes de los grabados sobre óxido de grafeno obtenidos a distintas escalas. a) Grabados distribuidos sobre el recubrimiento de óxido de grafeno, correspondientes a un circuito de pads (verde) y rectángulos dispersos (rojo) . Se observa a simple vista la modificación en el material después de grabado. b) Detalle

¹ ID-nano (GOx-ID01), Hojuelas de grafeno nanoestructurado con alto contenido de oxígeno (1:4) y bajo porcentaje de azufre y otros elementos. [49] Para la síntesis se emplea exfoliación ácida muy similar al método de Hummers. La pasta es una solución acuosa (agua destilada con el 10% de etanol).

del circuito de pads, con iluminación por transmisión. c) Logo deportivo de la UNAM, grabado sobre el óxido de grafeno, para demostrar la capacidad de grabado de diseños personalizados de la MLPR. La zona más oscura corresponde a la zona grabada. d) Acercamiento del grabado, iluminado por reflexión. La zona grabada corresponde a la parte superior izquierda de la imagen.

De la figura 12, podemos observar que es notoria a simple vista la modificación del material después de la irradiación con láser. Podemos observar que el grabado afecta las propiedades ópticas del material, ya que el material presenta diferentes comportamientos ópticos de transmisión y reflexión entre las zonas grabadas y no grabadas.

Se muestran en la figura 13 y en la tabla 3 los resultados de espectroscopía Raman de este material. Las caracterizaciones se llevaron a cabo en óxido de grafeno sin grabar y en grabados en modo continuo y en modo pulsado ($t_p = 5.8ms$).

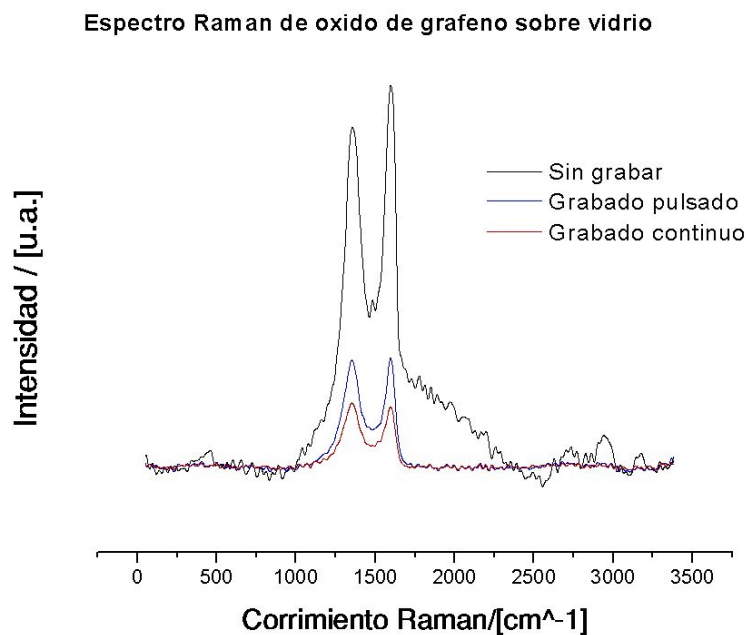


Figura 13: Espectro Raman del óxido de grafeno pristino y grabado en modo pulsado y modo continuo.

Del espectro Raman mostrado en la figura 13, se obtuvo la siguiente información sobre las bandas D y G.

	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	Id/Ig
Óxido de grafeno Pristino	1358.87± 2.41	1603.79±1.45	0.908±0.006
Óxido de grafeno Modo continuo	1352.03±1.88	1600.22±2.10	0.966±0.105
Óxido de grafeno Modo pulsado (tp=5.8 ms)	1349.71±3.34	1594.15±0.56	0.989±0.055

Tabla 3. Información espectroscópica obtenida a partir de la caracterización preliminar del espectro Raman. Se muestra la posición de las bandas D y G, así como la razón entre las intensidades I_D/I_G .

De los resultados espectroscópicos aquí presentados, podemos observar que existe un corrimiento en la banda D y en la banda G hacia un número de onda más bajo (que corresponde a una frecuencia más alta), y un aumento en la razón I_D/I_G , que coincide con lo reportado en la literatura. [7]

Además, se realizaron caracterizaciones sobre la impedancia del óxido de grafeno sobre vidrio antes y después de grabar, en grabados cuadrados de 256 μm y se realizaron caracterizaciones eléctricas sobre estos grabados, nuevamente de acuerdo a lo mostrado en la figura 11. La caracterización se realizó en vidrio, óxido de grafeno sin grabar y óxido de grafeno grabado en modo continuo y modo pulsado ($t_p = 5.8\text{ms}$); con un voltaje de excitación de 1V y una frecuencia de 10 kHz y los resultados se muestran en la tabla 4.

Muestra	Par impedancia-fase (Z,θ)
Vidrio	Z=(1.17 GΩ,-82°)
Vidrio + GO. Sin grabar	Z=(~0.9-1MΩ,-13°)
Vidrio + GO. Grabado Continuo	Z=(100kΩ, -11°)
Vidrio + GO. Grabado pulsado (t _p =5.8 ms).	Z=(16kΩ,-8°)

Tabla 4. Medición de la impedancia de los grabados realizados.

De la tabla 4 podemos observar que hay una disminución en la impedancia del óxido de grafeno después del grabado láser, tanto en modo continuo como en modo pulsado. En modo continuo, la impedancia es de 10% con respecto a la impedancia del GO sin grabar, y en modo pulsado, la impedancia es de 1.6% con respecto a la impedancia del GO sin grabar. Esta diferencia se puede atribuir a que la interacción en modo continuo puede causar que el material se degrade, y por lo cual la irradiación en modo pulsado sea lo mejor para el objetivo de este trabajo.

Asimismo, dado que se pretendía obtener una sintonización de las propiedades eléctricas del material a partir de los parámetros controlables del láser, se realizó una medición de las propiedades eléctricas a distinto número de pasadas, obteniendo los datos mostrados en la tabla 5.

Número de pulsos (tp=5.8 ms)	Z, θ (1V, 10 kHz)
GO sin grabar	(37 kΩ,-26.8°)
1	(9 kΩ,-3.1°)
2	(5.7 kΩ,-2.5°)
4	(5.8 kΩ,-3.7°)
5	(6 kΩ,-2.8°)
8	(5.3 kΩ,-2.6°)
16	(6.5 kΩ,-3.3°)

Tabla 5. Mediciones preliminares de impedancia con distintos números de pulsos después de la irradiación del óxido de grafeno.

Observamos que hay una disminución de la impedancia después del grabado del óxido de grafeno, y que la impedancia obtenida tiene un comportamiento asintótico con respecto al no. de pulsos. Este comportamiento se puede atribuir a que, debido al espesor de la película, el láser sólo interactúa con el óxido de grafeno hasta cierto punto, por lo que la reducción del material por este método tiene un límite.

Se observa que los resultados de la caracterización eléctrica son consistentes con el objetivo deseado: facilitar el paso de corriente eléctrica, que se traduce en la reducción de impedancia del material después del tratamiento con láser.

Con estas pruebas de grabado, se determinó que los grabados se debían realizar en sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido de grafeno. Debido a lo observado sobre los modos de grabado, se decidió establecer los parámetros de grabado en los parámetros estándares de la MLPR, que corresponden una a potencia de ($70mW/cm^2$) 4 pulsos por pixel, y tiempo de pulso $t_p = 5.8ms$.

En esta sección se realizaron y caracterizaron pruebas de grabado para establecer los parámetros de operación de la MLPR para la irradiación de GO, que nos llevó a la selección de sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido de grafeno, descartando óxido de grafito como recubrimiento y sustratos poliméricos, en particular acrílico, como sustratos. Cabe mencionar que el conjunto de caracterizaciones presentadas aquí es presentado como prueba de concepto para verificar si se podía utilizar la MLPR para la modificación del material, en el sentido de la reducción del GO. Una caracterización más completa de la espectroscopía de óxido de grafeno se presenta más adelante, en la sección 3.4.2. *Caracterización espectroscópica: Raman y FTIR de óxido de grafeno*. Y el mejoramiento de las caracterizaciones eléctricas se discute en la sección 5. *Trabajo a futuro*.

3.3. Método de recubrimiento de vidrio utilizando una suspensión de óxido de grafeno

Una vez habiendo seleccionado el sustrato y recubrimiento adecuado para realizar el recubrimiento; así como los parámetros de grabado, fue necesario seleccionar un método que pueda garantizar la repetibilidad y reproducibilidad de las muestras

obtenidas. Para realizar el grabado láser, es importante que el recubrimiento sea opaco, pues de esta forma el láser se puede enfocar sobre la superficie de la muestra.

El procedimiento para recubrir el sustrato de óxido de grafeno consistía en la adición de la pasta de óxido de grafeno comercial (ID-nano GOx-ID01) a un portaobjetos de vidrio. Posteriormente se añadían algunas gotas de alcohol de tal forma que se pudiera realizar adecuadamente la mezcla. Se mezclaba con una varilla cilíndrica de metal y utilizando la misma varilla, se esparcía a través del sustrato, que se ilustra en la figura 14. Sin embargo, este procedimiento, a pesar de lograr un recubrimiento opaco, no lograba que la superficie estuviera uniformemente recubierta. Esto ocasionaba dificultades en las caracterizaciones. Por ejemplo, al momento de realizar la medición utilizando espectroscopía Raman, fuera difícil obtener una repetibilidad en la intensidad de los espectros, debido a las distintas concentraciones sobre las que se enfocaba el láser del equipo Raman.

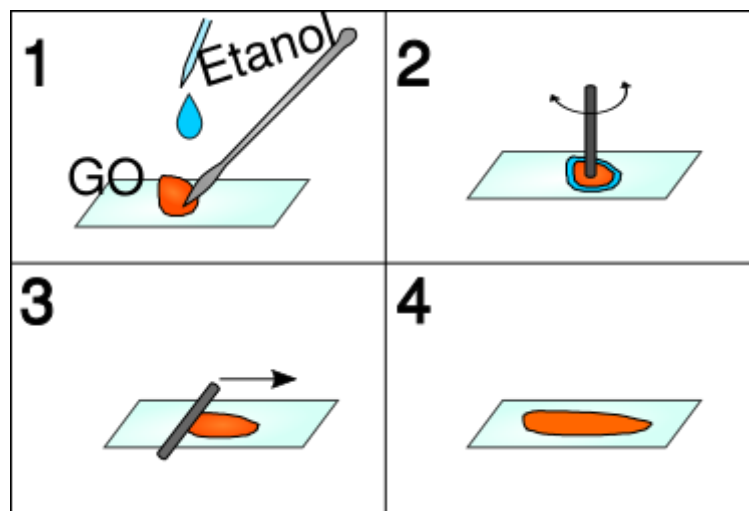


Figura 14. Método inicial para recubrir el sustrato utilizando óxido de grafeno.

Por lo tanto, fue necesario proponer un método de recubrimiento con parámetros controlables y en donde se obtuviera un recubrimiento más uniforme, de forma repetible en cada muestra preparada.

Se intentó mejorar el procedimiento de recubrimiento por varios métodos, empezando por cuantificar las cantidades utilizadas. Además se realizaron ensayos de diferentes formas para mejorar dicho recubrimiento, con resultados no satisfactorios, incluyendo:

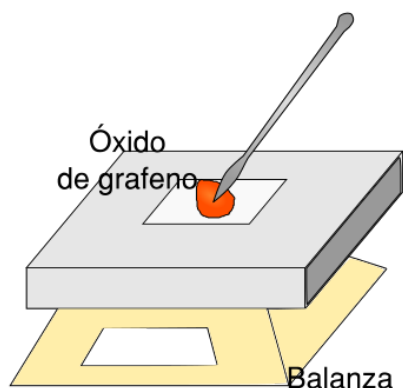
- Preparar una suspensión de óxido de grafeno y dejar caer la suspensión en el portaobjetos por drop casting.
- Depositar la gota por drop casting sobre el portaobjetos colocar otro portaobjetos sobre ésta, deslizar y dejar secar para obtener un recubrimiento.
- Depositar la gota sobre el recubrimiento y esparcirlo utilizando una navaja de afeitar, intentando emular el método de doctor blading.

Después de experimentar con distintos enfoques alternos de realizar el recubrimiento del material, se llegó a la incorporación al proceso preliminar de tres procedimientos intermedios: dispersión por medio de baño ultrasónico, filtración al vacío y recubrimiento por giro (spin coating).

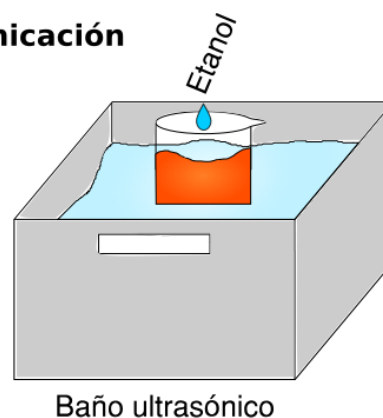
- La sonicación se realizó en un baño ultrasónico Scientz® SB-120DTN (P=120W, f=40 kHz de forma continua). El objetivo de esta etapa intermedia consistía en la disminución del tamaño de grano y el aumento de uniformidad de la dispersión del óxido de grafeno en la solución de agua y alcohol, aprovechando que la sonicación es una etapa común utilizada en el proceso de síntesis del óxido de grafeno [7] y que el óxido de grafeno es dispersable en agua y alcoholes. [30]
- Asimismo, para promover la evaporación del solvente en el recubrimiento, se añadió un proceso de filtración al vacío, haciendo pasar la suspensión sonicada por un filtro dentro de un embudo Büchner con un papel filtro, conectado a un matraz kitazato. Se utilizó un Filtro Whatman grado 540 [50] y la mezcla que se utilizó para el recubrimiento consistió en la parte acuosa que se quedaba en el papel filtro. Cabe mencionar que este método fue inspirado en otros experimentos en donde se obtenía papel de óxido de grafeno, realizados en otro laboratorio de la misma universidad [51].
- Para controlar el espesor del recubrimiento, se incorporó un proceso de recubrimiento por giro (spin coating). Se construyó un spin coater utilizando un motor de impresora. A este dispositivo se le agregó un foco incandescente de 200 W como fuente de calor y la velocidad de giro se controló a partir de una fuente de corriente.

El método de recubrimiento se encuentra resumido en la figura 15.

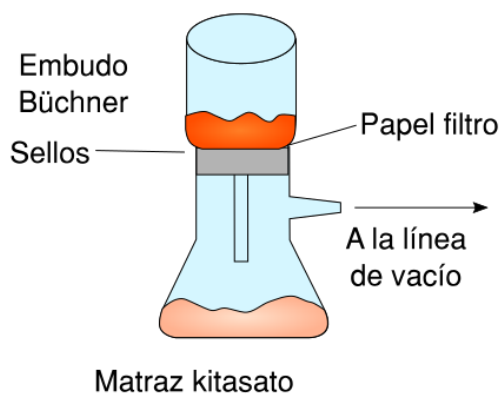
a) Pesado



b) Sonicación



c) Filtración al vacío



d) Recubrimiento por giro

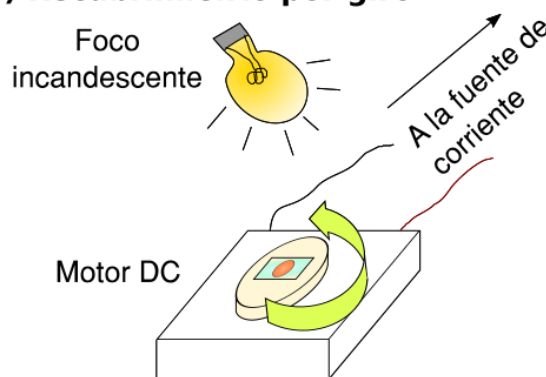
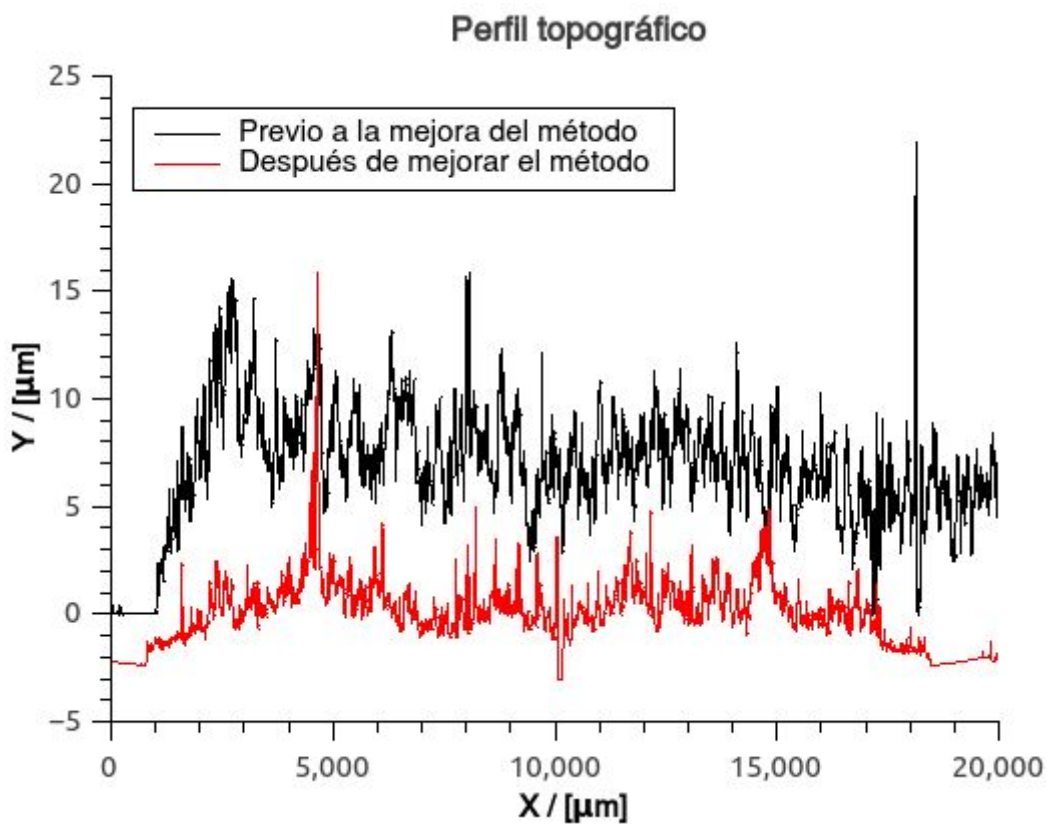
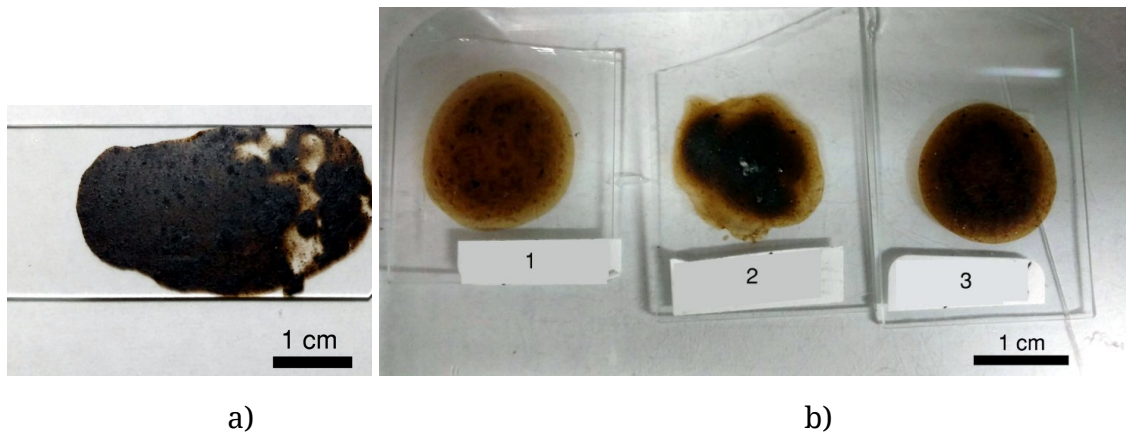


Figura 15. Procedimiento de recubrimiento de portaobjetos de vidrio con óxido de grafeno después de la mejora del mismo. Consiste en los pasos: a) Pesado, b) Sonicación, c) Filtración al vacío, d) Recubrimiento por giro.

La suspensión de óxido de grafeno que se utilizó para los recubrimientos, después de varios ensayos, se llevó a cabo con las siguientes cantidades: 1 g de pasta de óxido de grafeno (ID-nano (GOx-ID01), agua:etanol=90%:10%), dispersado en 5 ml de etanol y 5 ml de agua desionizada.

Posteriormente, para caracterizar la mejora en el método, se realizó una caracterización por perfilometría, utilizando un perfilómetro KLA-Tencor® AlphaStep® D600. Por medio de esta caracterización, se obtuvo información acerca de la topografía y rugosidad de los recubrimientos realizados.

Se presenta, en la figura 16, la imagen de las muestras obtenidas antes y después del mejoramiento del método, los perfiles de dichas muestras, y la información obtenida a partir de ellos.



c)

Figura 16. Fotografía y perfiles de las muestras con el método preliminar y después de la mejora del método. a) Muestra con el método inicial, antes de la mejora. b) Muestras obtenidas después de la mejora del método. Las 3 muestras pertenecen a un mismo lote de preparación. A pesar de que el método de recubrimiento fue mejorado, no se alcanzó una repetibilidad óptima. c) Perfil topográfico de la muestra antes de la mejora del método y después de la mejora del método.

		Altura del recubrimiento	Rugosidad RMS (RQ)
Muestra anterior		$(8.6397 \pm 1.337) \mu\text{m}$	$(3.962 \pm 1.768) \mu\text{m}$
Recubrimiento mejorado	1	$(2.8189 \pm 0.375) \mu\text{m}$	$(1.2404 \pm 0.33) \mu\text{m}$
	2	$(4.464 \pm 1.091) \mu\text{m}$	$(2.5998 \pm 1.449) \mu\text{m}$
	3	$(4.7874 \pm 0.596) \mu\text{m}$	$(1.9622 \pm 1.059) \mu\text{m}$

Tabla 6. Medidas de la altura y rugosidad R_Q antes y después de la mejora en el método de recubrimiento.

La mejora del método presentado se traduce en una mejora en las características del recubrimiento. Podemos observar en la figura 16 b), que se aprecia un recubrimiento más controlado en las muestras con respecto a la figura 16 a). Cabe mencionar que esta mejora sí fue conveniente, pero aún no produjo una repetibilidad en el recubrimiento de las muestras. Esto se ve en la figura 16 b), que corresponde a muestras de un mismo lote de producción, que a pesar de ello son diferentes entre sí. La figura 16 c) muestra el perfil topográfico de una muestra representativa antes de la mejora del método de recubrimiento y después del mismo. En la tabla 6 se recopilan los parámetros de espesor y rugosidad R_Q de las muestras de la figura 16 a) y 16 b).

Como se puede observar en dicha tabla, la altura promedio del recubrimiento y la rugosidad es menor después de la mejora del método. Esto se traduce en un recubrimiento más controlado y valida el método propuesto para recubrir. Un recubrimiento más controlado permite realizar los grabados de forma más regular ya que la irradiación láser incide sobre una superficie menos rugosa y con menor diferencia de altura debido al espesor.

3.4. Caracterización de los grabados láser sobre óxido de grafeno

Una vez teniendo un método que asegurara un recubrimiento más controlado, se procedieron a realizar caracterizaciones topográficas y espectroscópicas para conocer cómo está afectando el grabado láser al óxido de grafeno.

3.4.1. Caracterización topográfica: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de óxido de grafeno

Para observar la modificación topográfica del material a nivel microscópico, se realizó una caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM). Se realizó la medición entre una interfaz entre una sección sin grabar y una sección grabada con la MLPR. Esta medición se realizó utilizando un microscopio Nanosurf® NaioAFM, en modo de contacto, utilizando una punta BudgetSensors® ContAl-G (Constante de fuerza 0.2 N/m) [52] en modo de contacto.

En la figura 17 se muestra la imagen obtenida de dicha caracterización, donde se muestra la zona de la interfaz, tanto en 2D, como en 3D. El análisis de datos se realizó con el programa Gwyddion v. 2.44 para Ubuntu. [53].

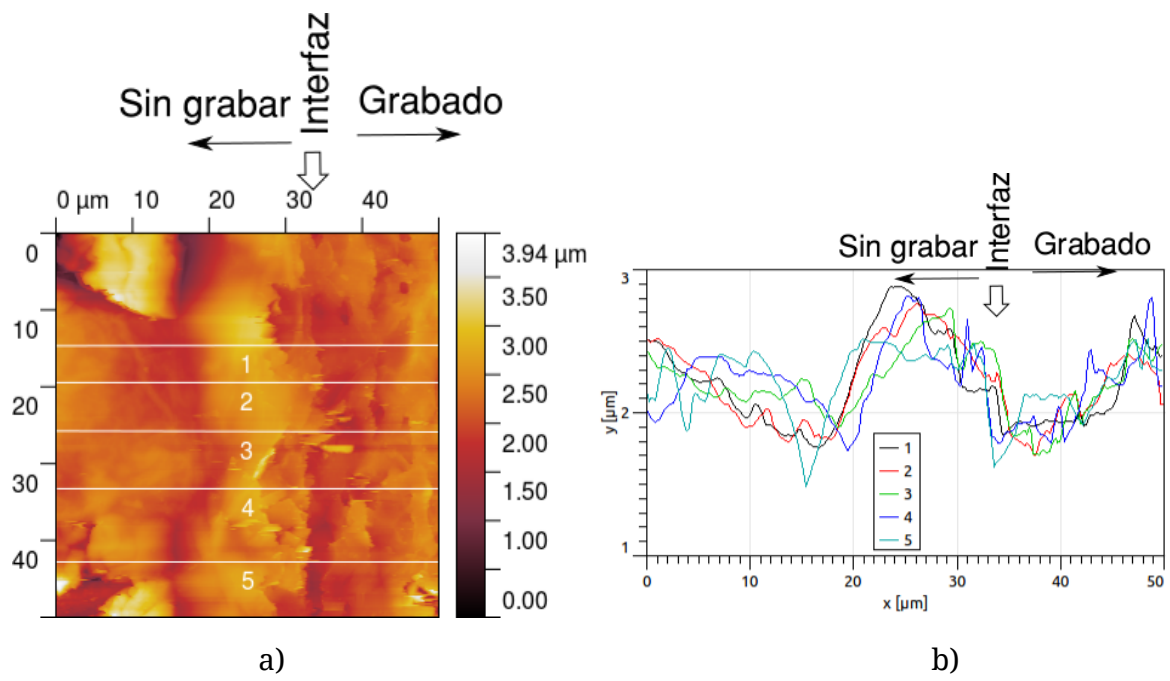
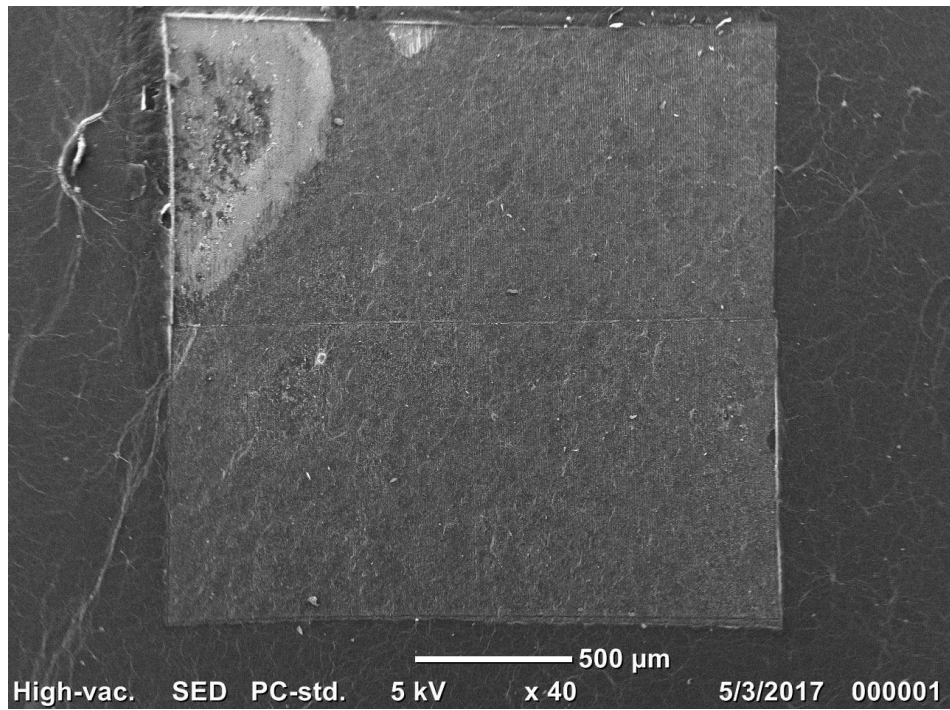


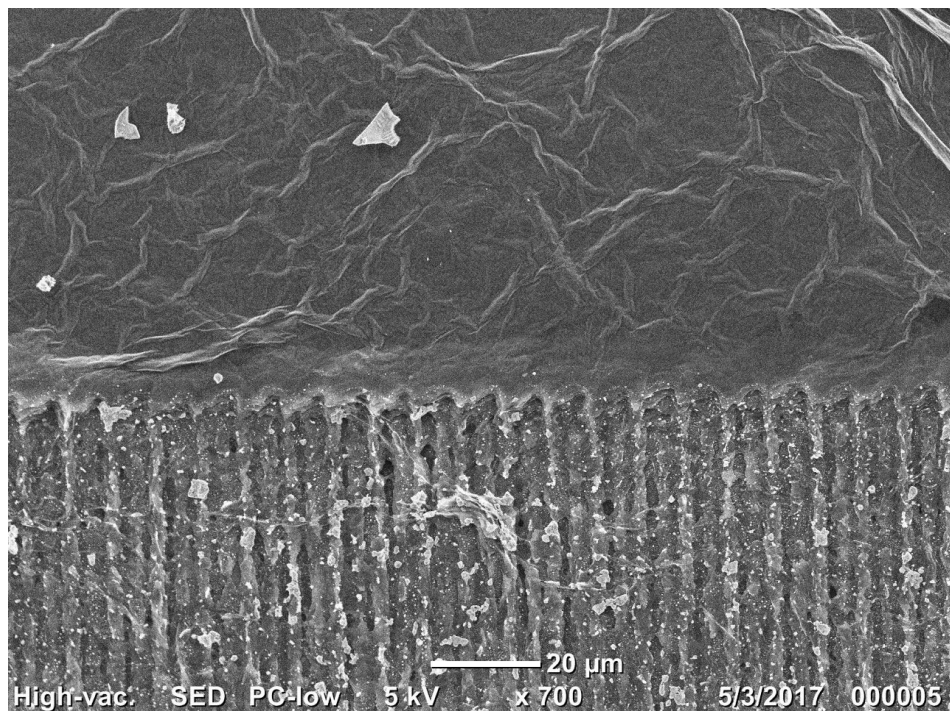
Figura 17. Imagen de la interfaz en 2D y 3D, obtenida por AFM, entre el óxido de grafeno sin modificar y el sometido a modificación láser. Se puede notar la interfaz entre las dos superficies, que se indica con una flecha. a) Mapa de color de la topografía, con líneas de perfil sobrepuestas. b) Perfiles de las líneas indicadas en la figura. c) Vista 3D de la topografía de la superficie.

Después de realizar el análisis de datos, se obtuvo que el valor R_Q de las irregularidades en la zona sin grabar es de $0.426 \mu\text{m}$ y de $0.241 \mu\text{m}$ en la zona grabada. Además, tanto en la imagen topográfica como en los perfiles, se puede apreciar la interfaz entre la sección grabada y no grabada. Esto nos confirma, una vez más, que el método de modificación de superficie utilizando la MLPR genera una cantidad de energía suficiente para modificar la superficie del óxido de grafeno. Cabe mencionar que debido a que se utilizó el óxido de grafeno en forma de pasta, no es posible obtener películas tan delgadas para observar hojuelas sencillas o dobles de óxido de grafeno, medición de AFM común en este tipo de material. Sin embargo, esta modificación nos es conveniente para los propósitos que se pretenden en este laboratorio: fabricación de un biosensor a partir de la reducción de óxido de grafeno; en donde se utilizan principalmente las propiedades de bulto del material.

Además de la caracterización topográfica por AFM, se realizó una caracterización de la topografía del material por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se muestran, en la figura 18, las imágenes obtenidas, que se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido de escritorio JEOL JCM-6000Plus "NeoScope™", en alto vacío, a 5 kV.



a)



b)

Figura 18. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del óxido de grafeno grabado. a) El cuadrado del centro corresponde al material después de ser grabado. b) Detalle de la interfaz entre parte grabada y no grabada. La parte inferior de la imagen corresponde a la parte grabada.

Se puede apreciar en la figura 18, una modificación del material que se refleja en la topografía. Podemos observar que hay una diferencia notable entre el material antes de grabar y el material grabado. En particular, en la figura 18 b) podemos observar las líneas que corresponden al paso del láser sobre el GOx, que precisamente hablan de la modificación de superficie del óxido de grafeno.

El análisis topográfico por medio de AFM y SEM muestra que en efecto hay una modificación de la superficie del material debido al grabado láser, que se traduce en un cambio en la topografía a nivel micrométrico.

3.4.2. Caracterización espectroscópica: Raman y FTIR de óxido de grafeno

Después de la caracterización topográfica presentada, donde observamos que el láser tiene un efecto sobre la topografía del material, es importante conocer si este cambio está afectando química o estructuralmente al óxido de grafeno. En este sentido, se realizó una caracterización espectroscópica, utilizando las técnicas Raman e Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía Raman se realizó utilizando un microscopio Raman Thermo Scientific® DXR, y el espectro de la muestra antes de grabar y después de grabar se presenta en la figura 19.

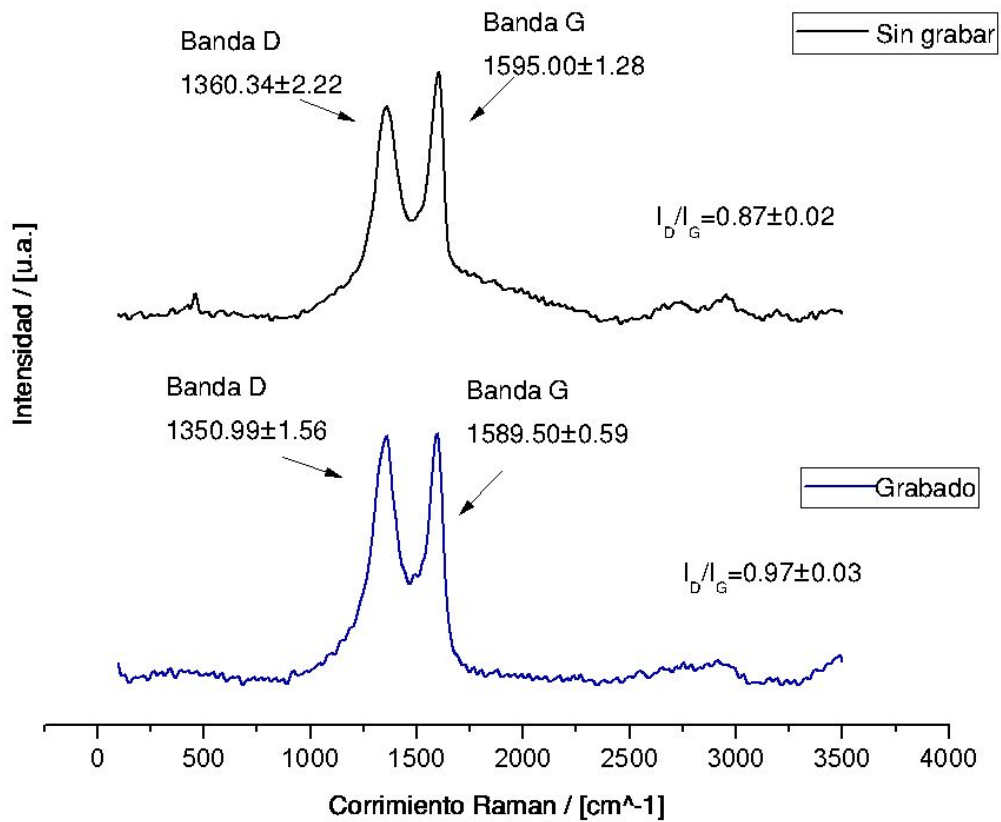


Figura 19. Espectro Raman de las muestras antes de grabar (superior) y después de grabadas (inferior).

Para la asociación de la incertidumbre, se realizaron varios espectros, se obtuvo el centro de la banda D y banda G, se obtuvo la razón de intensidades, y se asoció el promedio y la desviación estándar de los datos obtenidos a los datos finales. En dicho espectro, podemos observar un corrimiento Raman del espectro del material después de haber sido grabado, y un aumento en la razón I_D/I_G . Estos resultados son consistentes con los resultados preliminares obtenidos en la sección 3.2. *Selección preliminar de muestras a grabar*, y a lo reportado en la literatura con respecto a la reducción de óxido de grafeno [7], [19], [38], que se menciona en la sección 1.3.3. *Caracterizaciones espectroscópicas: FTIR y Raman*. El aumento de la razón I_D/I_G nos habla de que hay un aumento de los defectos en el GO después de ser irradiado. Por otro lado, el corrimiento hacia un número de onda menor es acorde a lo reportado para la transición de un material gráfítico de un mayor grado de oxidación a un menor grado de oxidación. [54] Es decir, que el tratamiento láser causó una

modificación estructural en el GO; y esta modificación es consistente con una modificación de superficie enfocada hacia la reducción del GO.

Asimismo, se realizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de las muestras antes y después de grabarse. El espectro infrarrojo se obtuvo con un espectrómetro PerkinElmer® Spectrum Two, y se muestra en la figura 20.

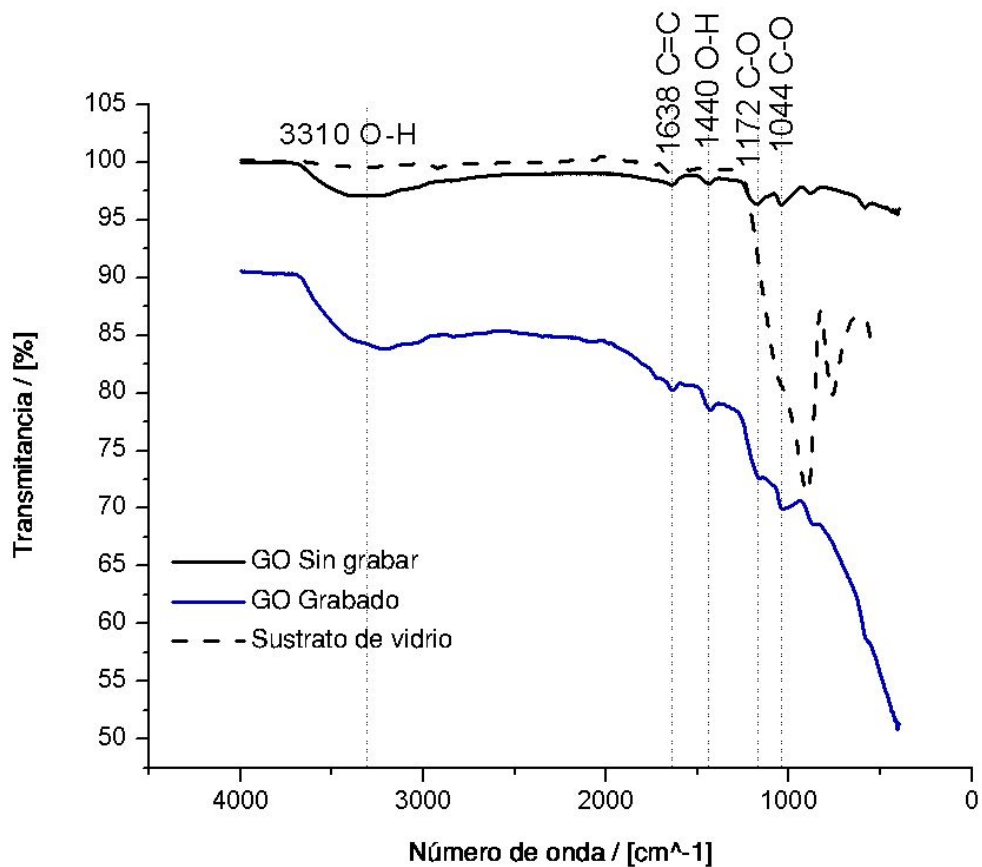


Figura 20: Espectro FTIR de las muestras antes de grabarse y después de grabarse, así como del sustrato de vidrio como referencia de que en las bandas que se están analizando no aporta contribución.

Comparando con una tabla de correlación de espectro infrarrojo, obtenida de [55], podemos obtener información a partir del espectro obtenido. Las bandas que se pueden identificar y la posible interpretación sobre la estructura se muestran en la tabla 7.

Número de onda correspondiente al	Comentarios sobre la banda y posible estructura
-----------------------------------	---

máximo / [cm ⁻¹]	
3310	Banda muy ancha y muy fuerte. Se asocia con el grupo -OH en ácidos carboxílicos
1638	Banda de intensidad media. Modo de estiramiento del enlace C=C.
1440	Banda de intensidad media. OH en ácidos carboxílicos. Correspondiente al doblamiento de OH en el plano
1172	Banda de intensidad media a fuerte. Modo de estiramiento del enlace C-O. Correspondiente a C-O-C en grupos epóxido.
1044	Banda de intensidad media. Modo de estiramiento del enlace C-O. Correspondiente a CH-OH en grupos alcoholes.

Tabla 7: Análisis de bandas del espectro FTIR del GO.

Las bandas encontradas en números de onda menores se excluyen del análisis, ya que hay una contribución del sustrato de vidrio en las bandas presentes, como se puede observar en la figura 20.

Se pueden identificar las bandas características del óxido de grafeno, similares a lo reportado en [42]. Si comparamos el número de onda reportado en la tabla 7 con respecto al número de onda mencionado en la sección 1.3.3 *Caracterizaciones espectroscópica: FTIR Y Raman*, podemos observar que los números de onda no coinciden exactamente. Esto se debe a que en un espectro IR, el máximo de la banda asociada a un cierto grupo funcional se puede encontrar en un intervalo de números de onda, y no necesariamente en un número de onda en específico. La causa de esto es que diferentes modos vibracionales provocados por la geometría de bulto del material puede generar un desplazamiento del máximo de la banda en cierto intervalo. A pesar de esto, del espectro obtenido podemos obtener varias observaciones:

- Hay una disminución de la transmitancia en el espectro después de grabar. Una posible explicación de esto es que, como se observa en la figura 12, hay un aumento de la opacidad después del proceso de reducción por irradiación

láser. Esto origina que haya una menor transmitancia de la señal infrarroja, y se tenga un espectro con menor intensidad.

- Conforme disminuye el número de onda, debido a que la señal de transmitancia disminuye, el espectro se monta en la contribución del vidrio. Para números de onda pequeños, la contribución del sustrato de vidrio que detecta el equipo no es despreciable.
- No hay una disminución apreciable de las bandas correspondientes a los grupos funcionales oxígeno, con respecto a la línea base del espectro. Esto se puede deber a que el láser no alcanza a penetrar el material en su totalidad, por lo que la modificación del material se realiza a nivel superficial. Sin embargo, la banda 1172, correspondiente a los grupos epóxido, presenta una disminución notable en la intensidad después del grabado, lo que nos habla que sí hay una disminución de grupos epóxido, y por lo tanto, de grupos funcionales que contienen oxígeno a raíz de la irradiación del óxido de grafeno.

Junto con los resultados obtenidos en espectroscopía Raman, la caracterización espectroscópica por FTIR confirma que existe una modificación estructural y química de la superficie del GO, no solamente una modificación topográfica. Los resultados de estas caracterizaciones coinciden con los resultados esperados para la modificación del óxido de grafeno y nos dicen que el método de modificación de superficie por irradiación láser presentado en este trabajo es un camino factible para la reducción del óxido de grafeno.

4. Conclusiones

Se presentó un método de modificación de superficie de un recubrimiento de óxido de grafeno sobre un sustrato de vidrio con una Máquina Láser de Prototipado Rápido de bajo costo, enfocado hacia la reducción de grupos funcionales oxígeno del óxido de grafeno. Esta máquina permite el grabado de diseños personalizados y no se encuentra limitada a una geometría en particular. Es un método de bajo costo ya que el dispositivo con el que se realizó la modificación de superficie consiste en el diodo láser de una unidad de CD de 785 nm. Se presentó una exploración de posibles recubrimientos y sustratos alternativos, que se descartaron debido a que no se llega al

comportamiento deseado del material, llegando a la utilización de sustratos de vidrio con recubrimiento de pasta de óxido de grafeno.

Se desarrolló un método de preparación de muestras para lograr un recubrimiento más conveniente para la irradiación del óxido de grafeno. Este método consistió en la cuantificación, dispersión por sonicación, filtración al vacío y recubrimiento por giro; con vistas a lograr resultados más exactos y repetibles para la caracterización del óxido de grafeno antes y después de la irradiación. La validación de este método se realizó mediante análisis de perfilometría, llevando a una reducción del espesor y la rugosidad del recubrimiento después del método mejorado.

Se presentó una caracterización topográfica y espectroscópica que muestra que la irradiación láser modifica el material con la consecuencia deseada de reducir los grupos funcionales oxígeno. En la caracterización topográfica por AFM y SEM se observa que el grabado láser afecta la topografía del material, que se traduce en una disminución de la rugosidad de la muestra después de ser irradiada y una observación de las líneas de grabado en las imágenes. En la caracterización por espectroscopía Raman de las muestras de óxido de grafeno, vemos que hay un aumento de la razón I_D/I_G y un corrimiento de las bandas hacia un número de onda menor. En la caracterización espectroscópica por FTIR, aparecen las bandas características del material, y algunas de las bandas asociadas con grupos funcionales oxígeno presentan una disminución en intensidad después del grabado láser. Además, durante el proceso preliminar de grabado, se observó, en propiedades eléctricas, una disminución de la impedancia del óxido de grafeno después del grabado láser; y en propiedades ópticas se observa a simple vista que el óxido de grafeno presenta un aumento en opacidad. Todo lo anterior es consistente con la literatura con respecto a la reducción de óxido de grafeno; y valida que la forma de modificación de superficie de óxido de grafeno mediante irradiación láser con un sistema de bajo costo presentada en este trabajo está enfocada hacia la reducción del mismo.

5. Trabajo a futuro

El trabajo presentado puede refinarse con mayor investigación, de lo que se habla a continuación. Se mencionan posibles pasos a seguir en la realización de este proyecto, para la mejora de los pasos realizados:

Uno de los inconvenientes encontrados durante la caracterización eléctrica consiste en que las puntas del equipo medidor de impedancia resultaban muy duras para el recubrimiento, causando rayones en la muestra después de la medición. Para resolver esta situación, se preparó un portaobjetos recubierto con electrodos de plata, que se muestra en la figura 21. Para la preparación de estos, se utilizó un estencil preparada por medio de corte láser sobre un portaobjetos de vidrio. Sobre esta preparación, se depositó una capa de plata utilizando una cámara evaporadora, para después retirar la mascarilla. Teniendo este sustrato y el método mejorado de recubrimiento, se cree que se pueden realizar caracterizaciones eléctricas sin dañar el recubrimiento.

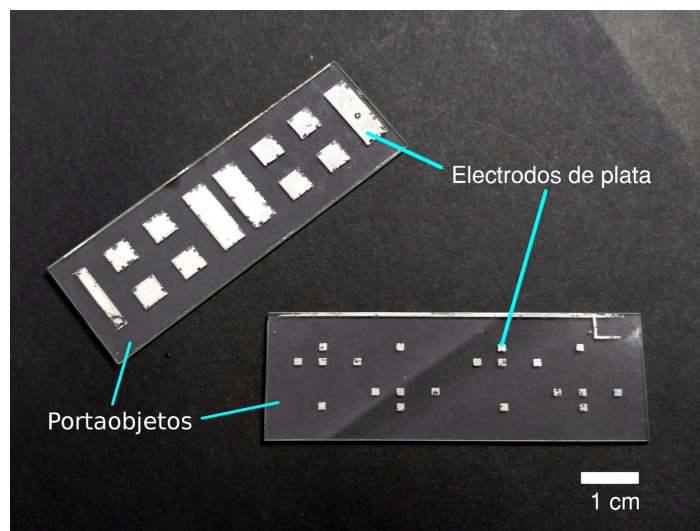


Figura 21. Electrodo preparados para la mejora en la realización de pruebas eléctricas.

Con la MLPR que se tiene a disposición, se pueden controlar los parámetros de irradiación láser: intensidad, número de pulsos por exposición y tiempo de cada pulso; además de la operación del láser en modo continuo o pulsado. Aprovechando esto, se pretendía establecer una correlación entre las propiedades eléctricas al modificar y antes de modificar. Es decir, se deseaba poder tener cierta propiedad eléctrica a partir de los parámetros que podemos controlar en el grabado, lo que

permitiría el grabado de microcomponentes electrónicos (resistencias y capacitores) directamente sobre el sustrato.

Además, para hacer una caracterización eléctrica completa del material se deben hacer mediciones de impedancia a distintas frecuencias y con distintos voltajes de excitación, pues es altamente probable que el material antes de grabarse y después de grabado se comporte de manera distinta según la frecuencia de excitación. Asimismo, es recomendable realizar pruebas utilizando corriente directa.

Otro punto a considerar es mejorar el método de recubrimiento del material, de tal forma que sea un método repetible y reproducible, con un espesor y un tamaño de grano menor, y una distribución de partículas uniforme. Una de los enfoques que se puede explorar consiste en la preparación de óxido de grafeno en forma de papel. Este tipo de sustrato permitiría una mejor manipulación y control sobre las propiedades del material después de ser grabado.

La preparación de papel de óxido de grafeno es un proceso vasto, que incluso, si se explora desde la síntesis puede aportar características al material que sean de interés para nosotros. Si se manipula el material desde el proceso de síntesis, se pueden introducir modificaciones controladas al material sintetizado y aprovechar la capacidad de modificación de la MLPR para establecer pistas con diseños útiles en donde se esté alterando no sólo la estructura del GO, sino las propiedades químicas de material antes y después de grabar. Por ejemplo, se puede crear una diferencia en las propiedades de funcionalización, o en la higroscopicidad, del material en lugares que se deseen. La posibilidad de tener en un mismo sustrato óxido de grafeno con óxido de grafeno reducido, con diseños personalizados puede ser un área de mucho interés.

Asimismo, para caracterizar la modificación del material existen otras técnicas que se pueden realizar, por ejemplo, análisis elemental utilizando Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), estudio de topografía con un sustrato transparente utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM), etc.

Se puede considerar que existe mucho para explorar sobre este material en cuanto a sus posibilidades con la Máquina Láser de Prototipado Rápido. Sin embargo, queda la pregunta si esto tiene alguna aplicación en concreto, pues una de las metas a las que

estaba enfocado este trabajo inicialmente era la utilización de la reducción del óxido de grafeno por este método para la construcción de un biosensor. Pero justamente esta línea de investigación fue retomada en el proyecto de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales *Desarrollo y caracterización de una microestructura a base de grafeno para aplicación de biosensor*, desarrollado por Verenice Graciela Bautista Arce.

6. Bibliografía

- [1] A. K. Geim y K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nat. Mater.*, vol. 6, núm. 3, pp. 183–191, 2007.
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature*, vol. 438, núm. 7065, pp. 197–200, nov. 2005.
- [3] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite”, *Physical Review*, vol. 71, núm. 9, pp. 622–634, 1947.
- [4] M. J. Allen, V. C. Tung, y R. B. Kaner, “Honeycomb Carbon: A Review of Graphene”, *Chem. Rev.*, vol. 110, núm. 1, pp. 132–145, 2010.
- [5] “The Nobel Prize in Physics 2010”. [En línea]. Disponible en: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. [Consultado: 05-abr-2017].
- [6] D. R. Cooper *et al.*, “Experimental Review of Graphene”, *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2012, pp. 1–56, 2012.
- [7] W. Gao, “Synthesis, Structure, and Characterizations”, en *Graphene Oxide*, W. Gao, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 1–28.
- [8] Y. Zhu *et al.*, “Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications”, *Adv. Mater.*, vol. 22, núm. 35, pp. 3906–3924, sep. 2010.
- [9] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, y R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, núm. 1, pp. 228–240, ene. 2010.
- [10] W. Gao, “Synthesis, Structure, and Characterizations”, en *Graphene Oxide*, W. Gao, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 1–28.
- [11] A. Lerf, H. He, M. Forster, y J. Klinowski, “Structure of Graphite Oxide Revisited II”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, núm. 23, pp. 4477–4482, 1998.
- [12] T. Szabó *et al.*, “Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides”, *Chem. Mater.*, vol. 18, núm. 11, pp. 2740–2749, 2006.
- [13] W. Gao, “The Chemistry of Graphene Oxide”, en *Graphene Oxide*, 2015, pp. 61–95.
- [14] S. Mao, H. Pu, y J. Chen, “Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress”, *RSC Adv.*, vol. 2, núm. 7, p. 2643, 2012.
- [15] X. Gao, J. Jang, y S. Nagase, “Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, núm. 2, pp. 832–842, ene. 2010.
- [16] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, y Y. Lin, “Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology”, *Trends Biotechnol.*, vol. 29, núm. 5, pp. 205–212, may 2011.
- [17] V. Le Borgne, H. Bazi, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, y M. A. El Khakani, “Hydrogen-assisted pulsed KrF-laser irradiation for the in situ photoreduction of graphene oxide films”, *Carbon N. Y.*, vol. 77, pp. 857–867, oct. 2014.
- [18] R. Trusovas *et al.*, “Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation”, *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 574–582, feb. 2013.
- [19] L. Huang, Y. Liu, L.-C. Ji, Y.-Q. Xie, T. Wang, y W.-Z. Shi, “Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide”, *Carbon N. Y.*, vol. 49, núm. 7, pp. 2431–2436, jun. 2011.
- [20] M. Hautefeuille *et al.*, “New perspectives for direct PDMS microfabrication using a CD-DVD laser”, *Lab Chip*, vol. 13, núm. 24, pp. 4848–4854, dic. 2013.
- [21] “What is a CNC machine? - CNC Machine Training”, *CNC Machine Training*, 18-jul-2016. [En línea]. Disponible en:

- <http://cncmachinetraining.com/what-is-a-cnc-machine/>. [Consultado: 05-abr-2017].
- [22] M. F. El-Kady y R. B. Kaner, “Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage”, *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1475, 2013.
- [23] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, y R. B. Kaner, “Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors”, *Science*, vol. 335, núm. 6074, pp. 1326–1330, mar. 2012.
- [24] “LightScribe Simplifies DVD Labeling”, *PCWorld*, 12-ene-2004. [En línea]. Disponible en: <http://www.pcworld.com/article/114211/article.html>. [Consultado: 05-abr-2017].
- [25] F. C. Krebs, “Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, núm. 4, pp. 394–412, 2009.
- [26] R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*. 2002.
- [27] E. Oberg, *Machinery’s Handbook 29th Edition -Full Book*. Industrial Press, 2012.
- [28] O. Vazquez-Mena, L. Gross, S. Xie, L. G. Villanueva, y J. Brugger, “Resistless nanofabrication by stencil lithography: A review”, *Microelectron. Eng.*, vol. 132, pp. 236–254, ene. 2015.
- [29] “Cavitation in Ultrasonic Cleaning and Cell Disruption”, *Controlled Environments Magazine*, 31-ene-2009. [En línea]. Disponible en: <http://www.cemag.us/article/2009/01/cavitation-ultrasonic-cleaning-and-cell-disruption>. [Consultado: 05-abr-2017].
- [30] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, y J. M. D. Tascón, “Graphene oxide dispersions in organic solvents”, *Langmuir*, vol. 24, núm. 19, pp. 10560–10564, oct. 2008.
- [31] J. R. Mohrig, D. Alberg, G. Hofmeister, P. F. Schatz, y C. N. Hammond, *Laboratory Techniques in Organic Chemistry*. Macmillan Higher Education, 2014.
- [32] *Agilent Impedance Measurement Handbook*, 4th ed. Agilent Technologies, Inc., 2013.
- [33] E. M. Purcell y D. J. Morin, *Electricity and Magnetism*. Cambridge University Press, 2013.
- [34] K. Küllerich-Pedersen y N. Rozlosnik, “Cell-Based Biosensors: Electrical Sensing in Microfluidic Devices”, *Diagnostics (Basel)*, vol. 2, núm. 4, pp. 83–96, dic. 2012.
- [35] K. J. Stout y L. Blunt, *Three Dimensional Surface Topography*. Elsevier, 2000.
- [36] E. P. De Garmo, J. T. Black, y R. A. Kohser, *DeGarmo’s Materials and Processes in Manufacturing*. John Wiley & Sons, 2011.
- [37] P. Eaton y P. West, *Atomic Force Microscopy*. 2010.
- [38] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, y S. Guo, “Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid”, *Chem. Commun.*, vol. 46, núm. 7, pp. 1112–1114, feb. 2010.
- [39] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [40] P. R. Griffiths, “Introduction to the Theory and Instrumentation for Vibrational Spectroscopy”, en *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2010.
- [41] J. E. Bertie, “Glossary of Terms used in Vibrational Spectroscopy”, en *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2006.
- [42] W. Chen y L. Yan, “Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure”, *Nanoscale*, vol. 2, núm. 4, pp. 559–563, abr. 2010.
- [43] Y. M. Shulga, V. M. Martynenko, V. E. Muradyan, S. A. Baskakov, V. A. Smirnov, y

- G. L. Gutsev, "Gaseous products of thermo- and photo-reduction of graphite oxide", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 498, núm. 4–6, pp. 287–291, 2010.
- [44] M. P. McDonald, Y. Morozov, J. H. Hodak, y M. Kuno, "Spectroscopy and Microscopy of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide", en *Graphene Oxide*, 2015, pp. 29–60.
- [45] K. C. Cole, "Vibrational Spectroscopy of Polymer Composites", en *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2006.
- [46] M. Yoshikawa y N. Nagai, "Vibrational Spectroscopy of Carbon and Silicon Materials", en *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2006.
- [47] M. Hautefeuille *et al.*, "Utilization of a digital-versatile-disc pickup head for benchtop laser microfabrication", *Appl. Opt.*, vol. 51, núm. 8, pp. 1171–1177, mar. 2012.
- [48] L. Cabriales, M. Hautefeuille, G. Fernández, V. Velázquez, M. Grether, y E. López-Moreno, "Rapid fabrication of on-demand high-resolution optical masks with a CD-DVD pickup unit", *Appl. Opt.*, vol. 53, núm. 9, pp. 1802–1807, mar. 2014.
- [49] "Óxido de Grafeno". [En línea]. Disponible en: <http://www.id-nano.com.mx/productos/óxido-de-grafeno/>. [Consultado: 21-abr-2017].
- [50] "GE Healthcare Life Sciences 'Grade 540 Ashless General Lab Filter Paper, 55 mm circles (100 pcs)'"'. [En línea]. Disponible en: <http://www.gelifesciences.com/webapp/wcs/stores/servlet/ProductDisplay?categoryId=243097&catalogId=10101&productId=14446&storeId=11772&langId=-1>. [Consultado: 03-may-2017].
- [51] E. V. Basiuk *et al.*, "Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1355–1368, dic. 2015.
- [52] ISB Ltd. / Web Division / www.isb-bg.com, "AFM probes, Contact Mode AFM probe, Alignment Grooves". [En línea]. Disponible en: https://www.budgetsensors.com/contact_mode_afm_aluminium_alignment_grooves.html. [Consultado: 16-abr-2017].
- [53] P. K. David Nečas (Yeti), "Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software". [En línea]. Disponible en: <http://gwyddion.net/>. [Consultado: 16-abr-2017].
- [54] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, y R. Car, "Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets", *Nano Lett.*, vol. 8, núm. 1, pp. 36–41, ene. 2008.
- [55] H. F. Shurvell, "Spectra- Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared", en *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2006.