

Universidad Tecnológica de Pereira

Facultad de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, Física, Ciencias de la Computación

Programa Ingeniería Física

Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones

**Producción de óxido de grafeno directamente desde un blanco de grafito
sin catalizador usando láser pulsado**

Trabajo de grado presentado por

Juan David López Vargas

Juan Pablo Cuenca Vargas

Director Trabajo de Grado
PhD. Henry Riascos Landázuri

Este trabajo es presentado a la
Universidad Tecnológica de Pereira
Como requisito parcial para optar al título de ingenieros físicos

2017

Agradecimientos

Los resultados de este proyecto, están dedicados a todas aquellas personas que, de alguna forma, son parte de su culminación. Nuestros sinceros agradecimientos están dirigidos hacia nuestros profesores a quienes les debemos gran parte de nuestros conocimientos, gracias por su paciencia y enseñanza.

*A Lina Marcela Giraldo Vásquez de la Escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira.
A Juan Marcos Marín de la universidad de Antioquia.
A Rogelio Ospina de la universidad Industrial de Santander (UIS).
Estas personas nos ayudaron en el proceso de caracterización de las películas delgadas.*

Pero, principalmente nuestros agradecimientos están dirigidos hacia nuestro director y amigo, Henry Riascos, por abrirnos las puertas hacia la investigación.

Dedicatoria

A mi madre Diana Patricia Vargas y a mi padre José Álvaro López, por su esfuerzo y dedicación logre culminar este proyecto, que sin ellos no hubiese podido ser.

Gracias.

--Juan David López Vargas--

Es verdaderamente reconfortante dedicar estos logros a la familia Restrepo Villa quienes me apoyaron y alentaron para continuar.

Muchas gracias.

Juan Pablo Cuenca Vargas--

Índice

Resumen.....	1
Capítulo 1.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1.Planteamiento del problema.....	4
1.2.Justificación.....	5
1.3.Motivación y Objetivos.....	6
Capítulo 2.....	7
Marco Teórico.....	7
2.1 Carbono, Hibridaciones y alótropos del carbono.....	7
2.1.1 Carbono.....	7
2.1.2 Hibridaciones.....	7
2.1.3 Grafito.....	9
2.1.4 Grafeno.....	11
2.2 Óxido de Grafeno.....	12
2.2.1 Síntesis del óxido de grafeno.....	13
2.2.1.1 Deposición Química de Vapor (CVD).....	13
2.2.1.2 Deposición por láser Pulsado.....	14
2.3 Técnicas de caracterización.....	15
2.3.1 Microscopía de fuerza Atómica (AFM).....	15
2.3.2 Perfilometría.....	16
2.3.3 Difracción de Rayos X.....	16
2.3.4 Espectroscopía Raman.....	17
2.3.5 Espectroscopía UV-Vis.....	19
2.3.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	20

Capítulo 3.....	21
<i>Técnica experimental y metodología</i>	21
3.1 <i>Sistema Experimental</i>	21
3.1.1 <i>Láser Pulsado Nd:YAG</i>	21
3.1.2 <i>Sistema de vacío</i>	22
3.2 <i>Blanco y sustrato para la síntesis del GO</i>	22
3.2.1 <i>Parámetros de crecimiento</i>	23
3.2.2 <i>Metodología de crecimiento para películas de GO</i>	24
Capítulo 4.....	26
Resultados y Discusión.....	26
4.1 <i>Primer grupo: películas delgadas de grafito</i>	26
4.1.1 <i>Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)</i>	26
4.2 <i>Segundo grupo: películas delgadas de GO</i>	29
4.2.1 <i>Espectroscopía Raman</i>	29
4.2.2 <i>Perfilometría</i>	34
4.2.3 <i>Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)</i>	34
4.3 <i>Tercer grupo: Variación del tiempo de Ablación</i>	35
4.3.1 <i>Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	36
4.3.2 <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	37
1. <i>Conclusiones</i>	39
2. <i>Anexos</i>	40
6.1 <i>Participación en eventos</i>	40
3. <i>Bibliografía</i>	41

Resumen

En este trabajo se explica la forma en que fueron sintetizadas y caracterizadas películas delgadas de Óxido de Grafeno (GO por sus siglas en inglés Graphene Oxide), depositadas mediante la técnica de ablación láser. El GO es un material que hace parte de la familia alotrópica del carbono. En la actualidad este material es de gran interés gracias a sus múltiples aplicaciones en campos tales como: la medicina, la electrónica, las energías renovables, entre otros. El interés por buscar nuevas y mejores técnicas de crecimiento de películas con los más diversos fines, ha llamado la atención de la comunidad internacional, lo cual se fundamenta en el proceso de descubrir las mejores condiciones de crecimiento y posibles aplicaciones.

En este trabajo se crecieron películas delgadas de óxido de grafeno sin uso de catalizadores metálicos, y se estudió el cambio de las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y composición química de las películas delgadas. Para la síntesis de las películas delgadas se usó un blanco de grafito pirolítico, depositadas sobre sustratos de silicio y vidrio. El blanco de grafito fue ablacionado con dos longitudes de onda: 532 nm y 1064 nm usando un láser de *neodymium-doped yttrium aluminium garnet* (Nd:YAG).

Se crecieron 3 conjuntos diferentes de películas, para lo cual se varió el tiempo de ablación, la energía del pulso y la temperatura del sustrato.

El primer conjunto de películas se creció a temperatura ambiente (24° C) y a 100° C . Se utilizó la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés: *Atomic Force Microscope*), con el incremento de la temperatura del sustrato de silicio se observó el aumento en el tamaño promedio del grano de la película. Mientras que, en el sustrato de vidrio, el tamaño promedio de grano disminuyó con el aumento de la temperatura del sustrato.

En el segundo conjunto de películas, se varió la temperatura del sustrato en el rango de 200° C y 500° C . Se utilizó la técnica Espectroscopía Raman para identificar los modos propios de vibración del material. Además, se observó el corrimiento de las bandas características del material hacia frecuencias mayores y menores, banda D y G respectivamente, asimismo se corroboró el crecimiento de óxido de grafeno.

Con los espectros de absorbancia obtenidos con Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) de las películas crecidas, con el incremento de la temperatura del sustrato, se observó un corrimiento de las bandas de absorción hacia longitudes de onda mayores, encontrando un aumento en la absorbancia en la región del espectro visible.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se creció un nuevo grupo de películas donde se varió el tiempo de ablación y la temperatura del sustrato de silicio se fijó en 300°C y 500°C. Con Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés: *X-ray photoelectron spectroscopy*) se estudió la concentración de los elementos químicos de las películas de óxido de grafeno y con UV-Vis se observó mejora de los espectros de absorbancia.

Capítulo 1

2. INTRODUCCIÓN

El carbono (C) es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, existiendo en la actualidad más de 16 millones de compuestos de carbono. Gracias a su configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) tiene la capacidad de formar diferentes tipos de enlace estableciendo una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades diferentes (alótropo del carbono). El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono y una de las más estables. Tanto la estructura como las propiedades del grafito son una consecuencia directa de la hibridación sp^2 del átomo de carbono [1]. En el grafito los enlaces entre los átomos de carbono son de tipo covalente, así mismo, cada átomo de carbono se une con otros tres átomos mediante orbitales híbridos (sp^2) formando una red hexagonal-plana (celosía de panal) [2]. Los planos que conforman la estructura del grafito están unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals [3].

En el año 2004 Andréy Gueim y Konstantín Novosiólov, lograron por primera vez aislar una capa del blanco de grafito, obteniendo grafeno a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés: *Highly oriented pyrolytic graphite*). Antes de este logro, no se creía posible la existencia de este material como una sustancia aislada porque se entendía que los cristales bidimensionales eran termodinámicamente inestables (ocurren reacciones entre sus componentes) [4]. Cuando se logró su obtención aislada se abrió un sendero a una nueva línea de investigación en materiales bidimensionales debido a sus múltiples propiedades físico-químicas.

Sin embargo, existe un nuevo material derivado del grafeno, con posibles aplicaciones en diversos campos industriales. Este material es el denominado óxido de grafeno. El óxido de grafeno (GO), puede definirse como una red semi-aromática de átomos de carbono con distintos grupos oxigenados, formando hibridaciones (sp^2/sp^3) [5]. El GO es de gran interés, ya que puede ser empleado como un precursor para la producción de grafeno [6]. Debido a que el GO se puede funcionalizar de manera covalente y no covalente, esto permite que pueda ser implementado como portador de fármacos o

creación de biosensores fluorescentes o para remover los metales pesados que se presentan en el agua contaminada [7,8].

En la actualidad, los métodos más utilizados para la obtención del grafeno son: exfoliación mecánica, exfoliación en fase líquida y/o deposición química en fase vapor. El método de deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés: *Pulsed Laser Deposition*), es uno de los menos utilizados debido a que se considera un proceso complejo, ya que en él intervienen distintos mecanismos físicos-químicos que en conjunto reciben el nombre de ablación [9,10,11]. En algunos trabajos en los cuales han empleado PLD, es necesario añadir catalizadores con el fin de facilitar el ordenamiento de los átomos de carbono [9,12]. El problema principal al utilizar PLD como método de obtención de las películas delgadas, es que es improbable obtener una composición y espesor homogénea durante todo el periodo de síntesis. Igualmente, la producción del grafeno en masa y de alta calidad no ha sido posible a pesar de los esfuerzos que se han hecho para su obtención debido a que el desorden de la estructura aumenta con la cantidad sintetizada.

En este trabajo, se expone un procedimiento para la síntesis de películas delgadas de óxido de grafeno sobre sustrato de silicio sin utilizar catalizadores metálicos, a partir de la técnica PLD.

1.1 Planteamiento del problema

El principal problema que se tiene con el Óxido de Grafeno, es que el proceso de obtención es bastante arduo y complejo. Por lo general para la obtención del GO se hace uso de catalizadores metálicos con el fin de acelerar el proceso y obtener este material en cantidades representativas, esto es un problema ya que su calidad disminuye con la producción en masa y por ende cambian sus propiedades. En definitiva, el uso de catalizadores metálicos aumenta el costo de producción del GO.

Estas son algunas de las razones por las cuales se requiere explorar otros métodos físico-químicos, aparte de los métodos más comunes encontrados en la bibliografía, referente a la obtención de GO.

1.2 Justificación

La familia del carbono está constituida por numerosas formas alotrópicas como el grafeno, los nanotubos de carbono, el grafito o los fullerenos, algunas de ellas ampliamente estudiadas durante los últimos años. Sin embargo, el óxido de grafeno sigue siendo el más desconocido dentro de esta familia.

En la literatura se encuentran varios métodos para sintetizar el óxido de grafeno, una de las maneras más conocidas de sintetizar GO, es el método de Hummers; este método es un proceso de oxidación del grafito que con una mezcla de permanganato potásico, nitrato sódico y ácido sulfúrico concentrado se hace reaccionar.

La técnica PLD, en comparación con las demás técnicas, es una de las menos trabajadas, ya que es un método que presenta dificultades a la hora de asegurar homogeneidad en toda la película, cabe destacar que muchos de los autores en diferentes trabajos sintetizan GO con catalizadores metálicos a fin de acelerar el procedimiento y obtener un GO más homogéneo y de alta calidad [1-3].

A diferencia de los trabajos en los que se hace uso de catalizadores, en este trabajo se sintetizaron películas delgadas de óxido de grafeno (GO) sin ningún tipo de catalizador, depositadas sobre sustratos de silicio (Si) y vidrio. Además, se buscó las mejores condiciones de crecimiento, al variar los parámetros tales como: longitud de onda, tiempo de ablación y temperatura del sustrato.

Para concluir, éste trabajo fue posible desarrollarlo ya que, en el Grupo Plasma, Laser y Aplicaciones (GPLA) de la Universidad Tecnológica de Pereira (UTP) se cuenta con los equipos necesarios para hacer el desarrollo experimental. Así mismo, en el país, de acuerdo con nuestro conocimiento, nuestro grupo de investigación GPLA es de los pocos, quizás el único en la región, que adelanta estudios de materiales nanoestructurados con la técnica de ablación láser, por lo que el aporte a la región y al país es muy importante no sólo en el entendimiento de los mecanismos físicos y químicos de síntesis de materiales de baja dimensionalidad, sino en el adiestramiento y calificación de personas en la técnica de ablación láser. De la misma manera, a la comunidad científica nacional e internacional se le están aportando nuevos

conocimientos científicos que conllevan a la generación de nuevos materiales y sus posibles aplicaciones.

1.3 Motivación y Objetivos

El Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones (GPLA) de la Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), es uno de los pocos grupos de investigación a nivel nacional que hace investigación con la técnica de Ablación Láser. Debido a las propiedades que posee el GO, surgió el interés por observar el comportamiento estructural, morfológico y óptico de las películas delgadas de GO obtenidas mediante ablación láser.

El objetivo general de este trabajo fue, sintetizar y caracterizar películas delgadas de GO sin uso de catalizadores, obtenidas con la técnica PLD.

Capítulo 2

Marco Teórico.

2.1 Carbono, hibridaciones y alótropos del carbono.

2.1.1 Carbono

El carbono es un elemento químico que al estar separado posee una vida media muy corta. Su estructura, depende de las condiciones en la que se haya formado. En la naturaleza el carbono puede encontrarse en formas bastantes peculiares, tildándose alotrópicas. Estas formas alotrópicas se estabilizan en diversas estructuras multiatómicas con configuraciones moleculares diferentes. Las formas inicialmente conocidas fueron el grafito y el diamante, consecutivamente se conocieron los nanotubos de carbono y los fullerenos. En los fullerenos los átomos forman hexágonos y pentágonos organizados en forma de esfera, mientras que, en los nanotubos los átomos forman redes hexagonales de carbono arqueadas y encerradas, en esencia todos (los carbonos) hacen parte de las formas moleculares de carbono que son estables [13].

2.1.2 Hibridaciones

Una de las ventajas que tiene el carbono con respecto a los demás elementos es su facilidad de formar enlaces químicos, debido, a que el átomo de carbono posee una configuración electrónica definida ($1s^2 2s^2 2p^2$) como se observa en la figura 1. Cuando el átomo se encuentra aislado y en su estado fundamental de mínima energía, éste puede transformarse en una gran variedad de materiales con diferentes estructuras y propiedades debido a las diferentes hibridaciones existentes.

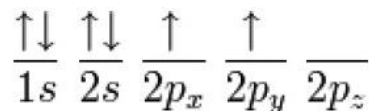


Figura 1. Configuración electrónica del átomo del carbono en su estado fundamental [14].

En la configuración electrónica del carbono, los dos electrones que ocupan el orbital $2p$ quedan a disposición para formar enlaces con otros átomos de carbono, por lo tanto, el átomo de carbono al tener seis electrones (no cumple con el octeto) toma el nombre de carbono divalente a falta de dos electrones para satisfacer la tendencia que evidencian

los átomos de completar su nivel energético con ocho electrones para alcanzar su estabilidad.

Los distintos tipos de hibridación se deben a que la diferencia de energía es pequeña entre los orbitales $2s$ y $2p$, y al momento de producirse una interacción del átomo de carbono con otros átomos que están cerca, la energía total que se presenta al formarse los enlaces resulta menor que la del átomo aislado. El proceso de hibridación se inicia debido al ascenso o salto de un electrón del orbital $2s$ al orbital $2p$ (ver figura 2), el átomo de carbono adquiere la posibilidad de formar cuatro enlaces covalentes en cada uno de estos orbitales semi-ocupados, de modo que el átomo ésta en un estado excitado formando orbitales híbridos equivalentes [14].

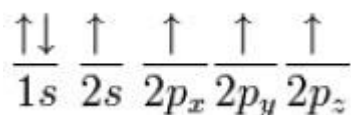


Figura 2. Configuración electrónica del átomo del carbono en su estado excitado [14].

Existen varios tipos de hibridaciones posibles dependiendo de las interacciones que tengan los orbitales en el proceso de mezcla. Dependiendo de los orbitales híbridos obtenidos, cada uno de ellos posee orientaciones específicas y espacialmente definidas, dando lugar a fuertes enlaces covalentes denominados enlaces sigma [15].

Si uno de los electrones que se encuentran en el orbital $2s$ es promovido (ver figura 3), existe una especie de deformación de los orbitales, lo que produce otro tipo de orbitales llamados orbitales híbridos sp^3 o simplemente hibridación sp^3 ; esta hibridación es tetragonal y se forma cuando un átomo de carbono forma enlaces con cuatro orbitales híbridos (átomos monovalentes), orientados en el espacio formando un tetraedro consiguiendo así minimizar la repulsión, así mismo, da lugar a la formación de sólidos con estructuras tridimensionales rígidas e isotrópicas [16].

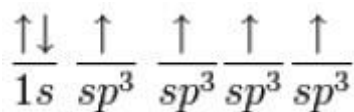


Figura 3. Configuración electrónica del átomo del carbono hibridación sp^3 [14].

En la hibridación sp^2 o trigonal, el orbital atómico $2s$ se combina con dos orbitales $2p$ estos se hibridan para generar tres orbitales moleculares híbridos y sólo ocupar dos valencias (ver figura 4). En el momento que un átomo de carbono con hibridación sp^2 se une con 3 átomos de carbono covalentemente (dos enlaces simples y doble enlace), logran producir un tipo de red hexagonal plana; esta red presenta una separación angular de 120° , dando comienzo a una estructura (celosía de panal) característica de materiales grafiticos [17].

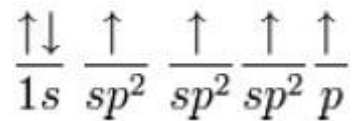


Figura 4. Configuración electrónica del átomo del carbono hibridación sp^2 [14].

La combinación de átomos de carbono con hibridación sp^1 , también conocida como sp o digonal, produce una hibridación cuando hay una combinación de un orbital s y un p (ver figura 5), ambos orbitales forman un ángulo de 180° , lo que da origen a la geometría lineal, debido a la repulsión que presentan entre sí.

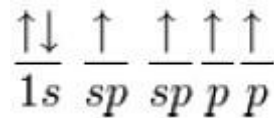


Figura 5. Configuración electrónica del átomo del carbono hibridación sp [14].

2.1.3 Grafito

El grafito es la forma alotrópica del carbono más estable. Además de contener imperfecciones e impurezas, el grafito es estable (fase estable a altas presiones) y químicamente inerte (no es reactivo) a temperatura ambiente. En la actualidad existe variedad de grafitos; grafito natural, grafito sintético y grafito pirolítico.

Este último, grafito pirolítico, se obtiene efectuando una pirólisis o descomposición térmica de hidrocarburos y posteriormente se le hace un tratamiento térmico de grafitización del carbono pirolítico por lo general a presiones elevadas. El grafito está compuesto por láminas de carbono, donde los átomos están unidos por enlaces

covalentes formando anillos aromáticos. Estructuralmente, dentro del anillo, los átomos de carbono están unidos entre ellos por un enlace sp^2 . Las uniones covalentes entre los átomos de una sola capa del grafito son extremadamente fuertes, en cambio las uniones entre las capas están unidas débilmente entre sí mediante fuerzas de tipo Van der Waals. La estructura cristalina más común del grafito es la hexagonal, las láminas se alinean de forma alternada en una disposición estructural parecida a la de un panal de abejas. Cuando se observa en secuencia las láminas, se percibe, que la mitad de los átomos de C están en línea con los átomos de las otras láminas y la otra mitad se encuentran situados encima y debajo del centro de los anillos de las láminas (ver figura 6 a), estos átomos presentan enlaces dobles C=C, lo que significa que cada carbono tiene una estructura plana con ángulos de enlaces de 120° ; estas estructuras se van enlazando de tal forma que logran la estructura laminar del grafito conformado por láminas apiladas. Las múltiples propiedades que presenta el grafito varían según la dirección en que es examinado.

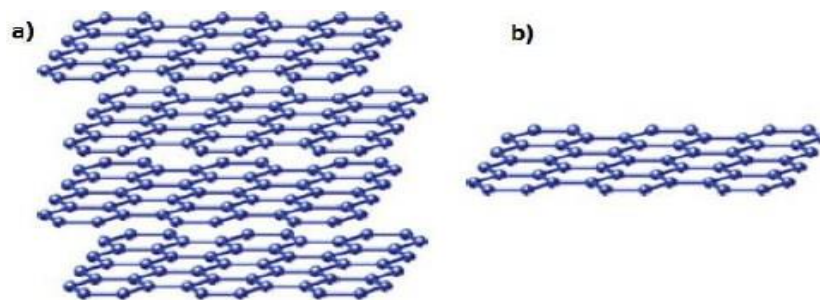


Figura 6. a) Superposición de las capas de grafeno, b) Representación de la estructura de grafeno [23].

El grafito posee un gap nulo y una pequeña cantidad de estados en el nivel de Fermi, este material se comporta como un metal cuando un átomo de carbono emplea tres de los cuatro electrones disponibles en el nivel superior de energía en unión con otros tres átomos de carbono [18]. Cada átomo aporta un electrón (deslocalizado) que se mueve libremente a través del plano. Por esta razón, el grafito es un buen conductor gracias a la gran cantidad de electrones deslocalizados que existen a lo largo de los planos de átomos de carbono [19-21]. Esto implica que los electrones donados o adquiridos por otro átomo alteran sus propiedades eléctricas transformándolo en un metal. Si los electrones sólo se mueven a lo largo del plano basal y presentan una resistencia en dirección perpendicular al plano es considerado un material aislante.

Los electrones que se presentan entre capa y capa son los que dan el brillo (brillo metaloide) al grafito, ya que la luz refleja sobre la nube electrónica. Entre las propiedades del grafito se destacan su elevada conductividad eléctrica y térmica a lo largo del plano basal.

2.1.4 Grafeno

El grafeno es un alótropo bidimensional del carbono; consiste en una disposición hexagonal de átomos de carbono fuertemente cohesionados en una superficie uniforme, formada en sólo una capa con ondulaciones (ver figura 6 b), de espesores nanométricos y dimensiones laterales de gran longitud. Los átomos de carbono que conforman la estructura hexagonal están unidos mediante enlaces covalentes sp^2 (monocapa de grafito).

El grafeno ha sido empleado durante las últimas décadas como un material modelo de estudio de diversos materiales grafiticos, permitiendo explicar muchas de sus propiedades. Por otra parte, sólo hasta el año 2004 no se creía posible su existencia como sustancia aislada del grafito, ya que los materiales bidimensionales eran considerados termodinámicamente inestables [14]. Esta inestabilidad se debía a una contribución divergente de las fluctuaciones térmicas, en redes cristalinas de baja dimensionalidad, que teóricamente produce desplazamientos atómicos, comparables a las distancias interatómicas, a cualquier temperatura finita [22], dando lugar a la desintegración del cristal. La temperatura de fusión de las láminas delgadas decrece rápidamente al disminuir su espesor, lo que provoca que la película se vuelva inestable para grosores correspondientes a aproximadamente una docena de monocapas [23-24]. Sin embargo, ese mismo año, 2004, los científicos Andréy Gueim y Konstantín Novosiólov lograron por primera vez aislar una de las capas que presenta el grafito y de esta manera obtener grafeno e identificarlo [25].

También existe un material con estructura similar al grafeno y con propiedades muy interesantes; en su estructura se encuentran ramificaciones de óxido, por esto es conocido como óxido de grafeno.

2.2 Óxido de Grafeno

El Óxido de Grafeno (GO) es una red semi-aromática de átomos de carbono con hibridación sp^2/sp^3 alternadamente, funcionalizado con grupos funcionales oxigenados [26]; este material no se encuentra naturalmente. El interés de este material reside en que puede ser empleado como precursor para producir grafeno o simplemente es considerado un material gráfitico. Debido a que el GO es un material que se puede funcionalizar tanto de manera covalente como no covalente, esto hace que el GO juegue un papel importante en el campo de la biomedicina para su empleo como portador de fármacos, o para crear biosensores fluorescentes, utilizados en biomedicina para detección de ADN y de proteínas [52]. Además, el GO es utilizado para remoción de metales pesados que contaminan el agua.

En la figura 7 se observa una de las estructuras aceptadas para la representación del óxido de grafeno. En la actualidad todavía se estudia la estructura de este material ya que los grupos oxigenados pueden encontrarse distribuidos de forma aleatoria en el GO.

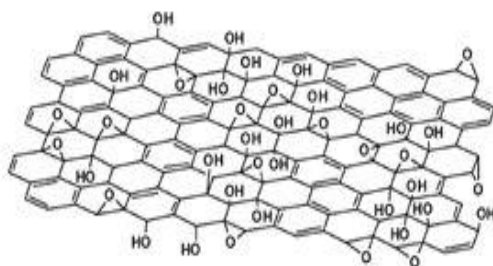


Figura 7. Estructura del óxido de grafeno [26].

2.2.1 Síntesis del óxido de grafeno

En la actualidad el aprovechamiento de las propiedades de los materiales gráfiticos se ha visto frenado por las dificultades en su obtención y procesamiento a gran escala. A la fecha se cuenta con una serie de métodos como alternativa en el desarrollo para la preparación de los materiales gráfiticos. Algunos de los métodos que en la actualidad son utilizados: Deposición Química de Vapor (CVD por sus siglas en inglés: *Chemical Vapor Deposition*), técnica más utilizada y PLD, técnica menos utilizada.

2.2.1.1 Deposición Química de Vapor (CVD)

El CVD es un proceso químico utilizado para producir productos de alta pureza y de alto rendimiento de materiales sólidos. El proceso se utiliza a menudo en la industria de semiconductores para producir películas delgadas. La deposición química de vapor permite depositar capas extremadamente delgadas sobre una superficie. Esto se logra calentando la superficie a una temperatura elevada antes de canalizar un monómero en la cámara. El monómero deja un recubrimiento sobre cualquier material que el fabricante desee emplear. Este método es uno de los más utilizados en la actualidad para la fabricación de películas delgadas de grafito, grafeno, óxido de grafeno y otros alótropos del carbono. Sin embargo, este método requiere de altas temperaturas para realizar la deposición y, además, se necesita de mezclas de gases que reaccionen en el interior de la cámara como se observa en la figura 8.

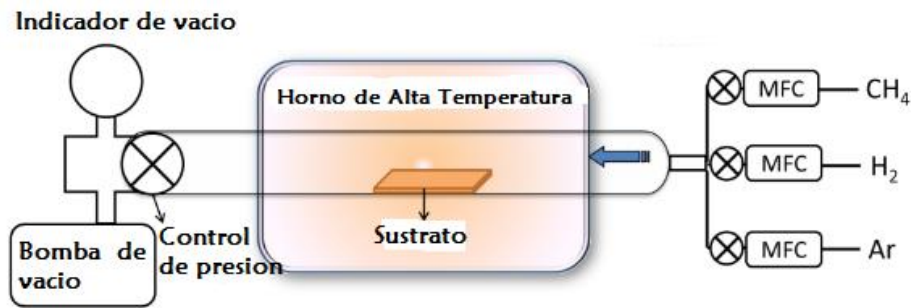


Figura 8. Esquema de una máquina de Deposición Química de Vapor (CVD) [53].

2.2.1.2 Deposición por Láser Pulsado

La técnica PLD es usada para el crecimiento de películas delgadas, capaz de conseguir la reproducción estequiométrica de óxidos complejos, además de metales y polímeros [27].

La ablación láser es un procedimiento que se usa para quitar o extraer el material de la superficie de un sólido (de manera ocasional se puede usar en líquidos), mediante la irradiación de este con un rayo láser. Cuando el flujo de radiación es bajo, la superficie del material se calienta al absorber la energía de los fotones del rayo y sublima, o se evapora. Cuando el flujo de radiación es muy intenso, usualmente, el material se transforma en un plasma. Normalmente, la ablación láser hace referencia a quitar

material superficial mediante un pulso de radiación láser, pero también es posible conseguir la ablación del material con un flujo continuo de radiación láser, si la intensidad de esta es lo suficientemente alta. En este trabajo se utilizó este método buscando los parámetros apropiados para obtener GO, usando un blanco el grafito pirolítico del cual se desprendió material y se depositó en un sustrato de Silicio (Si). En la figura 9 se observa el esquema que se utilizó para realizar la síntesis.

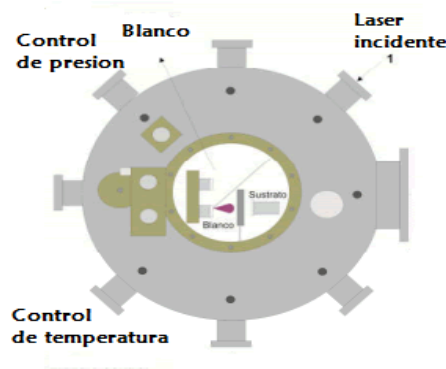


Figura 9. Sistema experimental por ablación láser [27].

2.3 Técnicas de caracterización.

2.3.1 Microscopía de fuerza Atómica (AFM).

El AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico (Cantiléver), muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos μm de longitud.

La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra como se observa en la figura 10. Se registra la pequeña flexión del listón mediante un haz láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta escanea ordenadamente la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución del instrumento es de menos de $1 nm$, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces [28,29].

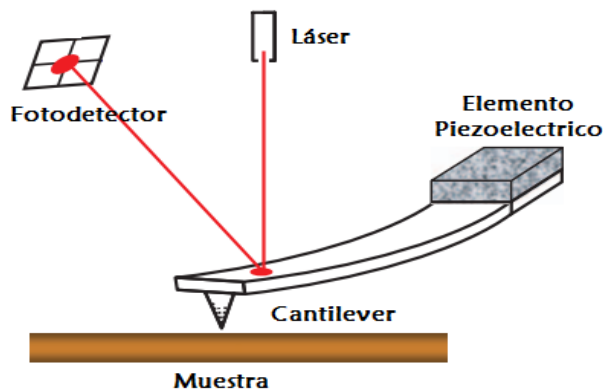


Figura 10. Esquema de funcionamiento de AFM [28]

Con este método se puede tener información sobre la rugosidad, el tamaño promedio de los granos, la nanoresistencia del material etc., Además, es utilizado para determinar el espesor de películas delgadas. Las imágenes obtenidas con AFM son similares a las observadas en la figura 11.

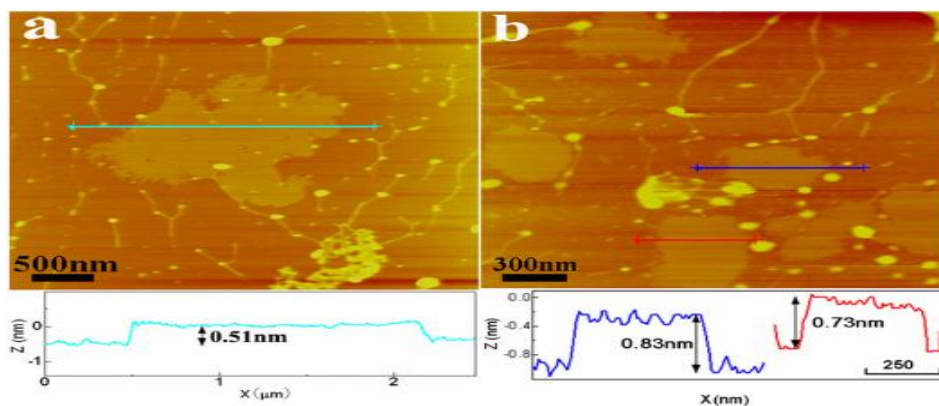


Figura 11. Imágenes AFM de Monocapa de grafeno (a) y bicapas de grafeno [29].

2.3.2 Perfilometría

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en un estilote. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilote mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite rectificar los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical.

Este método es utilizado para estimar el tamaño de las películas como se observa en la figura 12 la cual es de nuestra autoría.

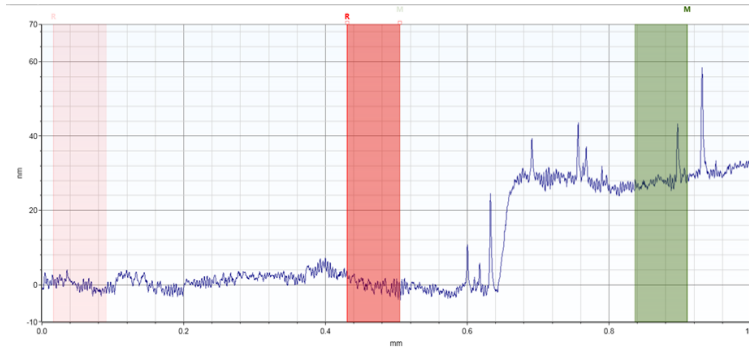


Figura 12. Análisis por perfilometría.

2.3.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es uno de los fenómenos físicos que se producen al interactuar un haz de rayos x, de una determinada longitud de onda ($10\text{ nm} - 10\text{ pm}$), con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con ayuda de la Ley de Bragg (ecuación 1), que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Los patrones de difracción suministran información de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unitaria, mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unitaria. En la figura 13 se observa los patrones de DRX

de grafito, GO y óxido de grafeno reducido (rGO por sus siglas en inglés: reduced Graphene Oxide).

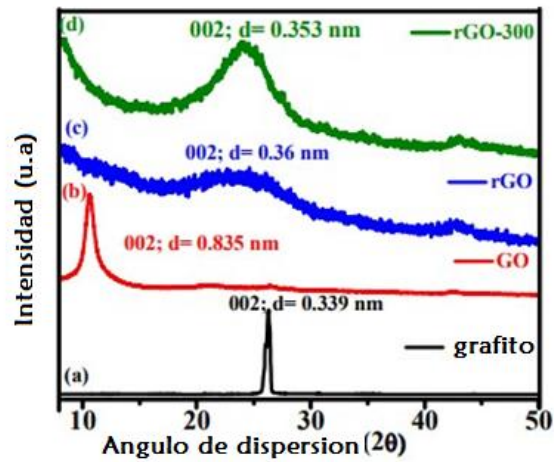


Figura 13. DRX parámetros de grafito (a), GO (b), rGO (c) y rGO-300 [39].

2.3.4 Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información de la radiación dispersada por un material, sobre el cual se hace incidir un haz de luz monocromática. Esta radiación es dispersada inelásticamente con una determinada frecuencia, ésta frecuencia experimenta pequeños cambios (independiente de la radiación utilizada), que son característicos de cada material analizado. La espectroscopía Raman percibe los pequeños cambios en la frecuencia permitiendo estudiar las rotaciones y vibraciones moleculares del material, lo cual genera un desplazamiento en las energías como se observa en la figura 14. La luz monocromática que tiene la misma frecuencia después de incidir el material se conoce como dispersión de Rayleigh, mientras que, la que presenta un cambio en su frecuencia, después de incidir la muestra se conoce como dispersión de Raman, y es la que permite tener información sobre la composición del material [30].

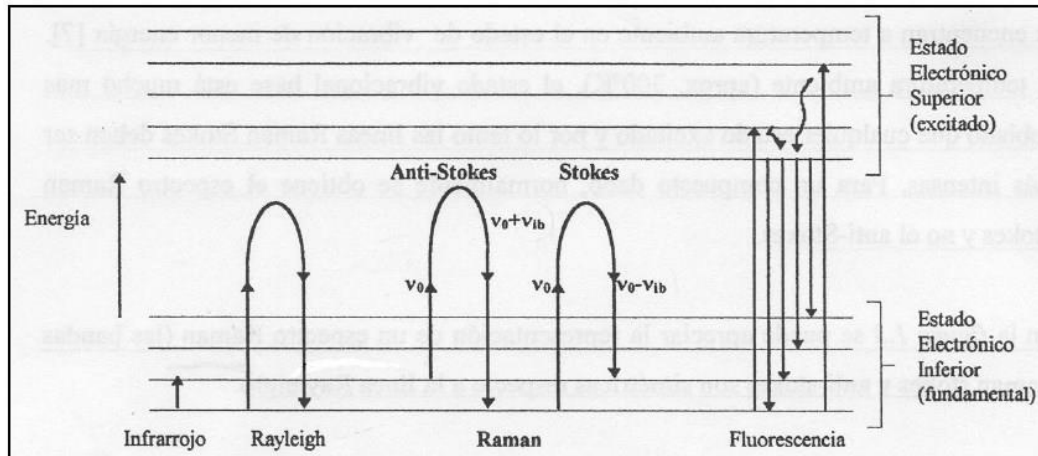


Figura 14. Dispersiones en espectroscopía Raman [31].

En la dispersión Raman, las frecuencias son equivalentes a las variaciones de la energía. Las partículas (iones y átomos) del material están en constantes movimientos vibracionales y rotacionales. A cada movimiento le corresponde un valor determinado de la energía molecular.

En Espectroscopía Raman se hace un análisis directamente al material sin necesidad de hacer modificaciones; no requiere de ningún tipo de preparación especial, evitando alteraciones superficiales en la muestra, es decir, la técnica es no destructiva. Además, la espectroscopía Raman tiene una gran resolución espacial, llegando ésta a ser menor a la micra (dependiendo de la apertura numérica del objetivo y la longitud de onda del láser de excitación). Estas ventajas son aplicables a la caracterización de formas alotrópicas del carbono como el grafito, grafeno, óxidos de grafeno y nanotubos de carbono [31,32].

2.3.5 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (longitud de onda comprendida entre los 160 nm y 780 nm) por una molécula. Algunos equipos para realizar esta caracterización hacen análisis en el infrarrojo más cercano expandiendo el análisis de 190 nm a 1000 nm.

La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis, son anchas, debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas [33].

Esta técnica es utilizada con frecuencia para caracterizar películas delgadas de semiconductores [34]. Debido a la baja dispersión en películas sólidas, es fácil extraer los valores de sus espectros de absorción conociendo su grosor.

En los materiales alótopos del carbono, esta técnica es utilizada para estudiar las transiciones electrónicas del material y medir el porcentaje de absorción del material. A cada material le corresponde unos picos característicos en los cuales se presenta mayor absorbancia, en la figura 15 se observa los picos característicos del GO. El estudio de la evolución de la absorbancia en el GO abre puertas para aplicaciones electrónicas [32-35].

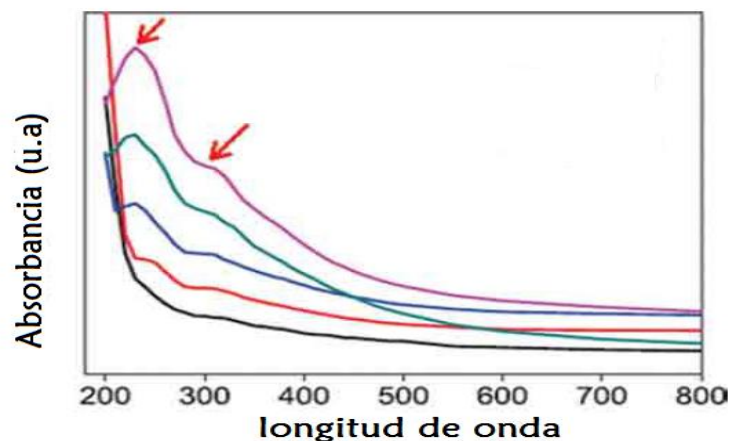


Figura 15. Espectros UV-Vis del GO muestra dos hombros característicos [33].

2.3.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica XPS, consiste en hacer incidir sobre la superficie de una muestra un fotón con energía cinética $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia. Estos fotones chocan con los átomos situados más superficialmente provocando emisión de fotoelectrones (efecto fotoeléctrico), la energía cinética de los electrones emitidos es

linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes; si se utiliza fotones de energías muy superiores a la del umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite. La técnica XPS permite hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de todos los elementos presentes en las muestras, excepto el hidrógeno, las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible, la energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos [36]. Con un manejo más adecuado de la técnica XPS se obtiene información más específica de la composición química, organización y morfología de las superficies [37]. En XPS se hace un amplio barrido del espectro, en un rango alrededor de unos 1000 eV, y posteriormente se hace un barrido con más detalles, de unos 20 eV. En nuestro caso esta técnica da información sobre el tipo de enlaces que forma el carbono presente en las películas delgadas de GO.

Capítulo 3 Técnica experimental y metodología.

En este capítulo se describe detalladamente el sistema y parámetros de crecimiento para obtener las películas delgadas de GO. Además, se describe los pasos metodológicos que se llevaron a cabo para hacer el depósito de GO en el sustrato de Si.

3.1 Sistema Experimental.

La técnica utilizada para la síntesis de las películas delgadas fue Deposito por Ablación Láser (PLD). El sistema consiste básicamente en un sistema de vacío, un láser pulsado y un horno como se muestra en la figura 15.



Figura 15. Sistema experimental

3.1.1 Laser Pulsado Nd:YAG

El láser proporciona la energía necesaria para evaporar el material de la superficie del blanco y depositar este material en el sustrato. En este caso, se usó un láser pulsado Nd:YAG modelo INDI-30 Spectra Physics con dos longitudes de ondas, la primera longitud de onda es de $\lambda = 1064 \text{ nm}$, la duración del pulso es de 9 ns, con una energía de 330 mJ y una tasa de repetición de 10 Hz y la segunda longitud de onda es de

532 nm, energía 130 mJ y una tasa de repetición de 20 Hz. La energía del láser durante la deposición se midió con un medidor de potencia (FieldMaxII-Top) conectado a un sensor YAG energy Max marca Coherent. El sensor está basado en un elemento piroeléctrico que permite medir la potencia de un pulso en el rango de 3 nW – 300kW.

3.1.2 Sistema de vacío

El sistema de vacío está conformado por una cámara esférica, marca Kurt J. Lesker de 12 pulgadas de diámetro, en acero inoxidable. El vacío al interior de la cámara se obtuvo con una bomba mecánica seca, modelo ACP 28, que evacua 140 l/s y genera un vacío hasta 10^{-3} Torr. Para presiones menores de hasta 10^{-6} Torr, se usó una bomba turbo molecular, ATP 150, que evacua 280 l/s. Al interior de la cámara se encuentran dos sensores para medir la presión en el rango de (760×10^{-2} Torr) y para alto vacío (10^{-3} – 10^{-7} Torr). También se dispuso de un horno con un controlador programable para fijar la temperatura en el sustrato.

3.2 Blanco y sustrato para la síntesis del GO.

Para obtener las películas delgadas de GO se usó un blanco de grafito pirolítico con una pureza de 99,999 %, el diámetro de 1,00" y 0,125" de espesor. En la figura 16 se observa el blanco de grafito pirolítico.



Figura 16. Blanco de grafito pirolítico después de la ablación.

Los sustratos seleccionados fueron de vidrio y silicio (Si). Este último, fue seleccionado debido a su buena transmisión en el infrarrojo, con orientación cristalográfica (1 0 0) con un área aproximada a 1 cm^2 .

3.2.1 Parámetros de crecimiento.

En este trabajo se crecieron 3 grupos de películas, denominadas como grupo 1,2 y 3, utilizando una presión de 2×10^{-5} Torr y bajo los siguientes parámetros experimentales:

- **Grupo 1:** se realizó la síntesis de películas delgadas de grafito, utilizando como blanco el grafito pirolítico; el depósito se hizo sobre sustrato de vidrio Corning y Silicio. Estas películas fueron crecidas a temperatura ambiente (24°C) y a 100°C. Para caracterizarlas se usaron las técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM); esta técnica se utilizó para estudiar la morfología de las muestras y el tamaño promedio de los granos. En la tabla 1 se muestra la nomenclatura con la cual se nombraron las películas según sus parámetros de crecimiento.

Muestra	Temperatura (°C)	Sustrato
MSA	24	Silicio
MS100	100	Silicio
MVA	24	Vidrio
MV100	100	Vidrio

Tabla 1. Parámetros experimentales de las películas Grupo.

- **Grupo 2:** Se crecieron películas delgadas de óxido de grafeno sobre sustrato de Si, variando los parámetros de crecimientos tales como, temperatura del sustrato y longitud de onda. Se aumentó la temperatura del sustrato en el rango de 200°C a 500°C para cada longitud de onda y fueron caracterizadas con Espectroscopía Raman para identificar la estructura del óxido de grafeno. Además, se hizo Espectroscopía UV-Vis para estudiar el cambio que presentan los espectros de las películas cuando se varían las condiciones de crecimiento. Finalmente, las películas delgadas de GO se caracterizaron con perfilometría con el fin de identificar el espesor de cada película. En la tabla 2 se presenta la nomenclatura del segundo conjunto de películas según sus parámetros de crecimiento.

Nombre	Temperatura (°C)	Longitud de onda (nm)
M1	430	532
M2	500	532
M3	300	532
M4	200	532
M5	200	1064
M6	300	1064
M7	430	1064
M8	500	1064

Tabla 2. Parámetros experimentales de las películas Grupo 2.

- Grupo 3:** Para este último grupo de películas se tuvo en cuenta los mejores resultados que presentaron las muestras (del grupo 2 los mejores resultados fueron las películas crecidas con una temperatura de 500° C, ya que en los espectros Ramas se evidencia la banda 2D y de acuerdo a la forma de esta banda se pudo inferir la existencia de GO) caracterizadas con Raman. Bajo los parámetros de crecimiento del grupo 2, se decide cambiar el tiempo de síntesis. Posteriormente, estas muestras fueron caracterizadas con XPS para identificar la composición de las películas e identificar qué porcentaje de oxígeno presenta cada muestra. Además, se realizó Espectroscopía UV-Vis para estudiar la evolución o cambio que presenta la absorbancia al variar el tiempo de síntesis. En la tabla 3 se presenta la nomenclatura del tercer conjunto de películas según sus parámetros de crecimiento.

Nombre	Temperatura (°C)	Longitud de onda (nm)	Tiempo de deposito (min)
M2-M	500	532	1
M2-D	500	532	4
M8-M	500	1064	2
M8-D	500	1064	8
M3-M	300	532	1
M3-D	300	532	4

Tabla 3. Parámetros experimentales de las películas Grupo 3.

3.2.2 Metodología de crecimiento para películas de GO.

A continuación, se describe paso a paso el procedimiento realizado antes y durante el crecimiento de las películas.

1. Previo al proceso de crecimiento, a los sustratos y al blanco se le hizo una limpieza con ultrasonido durante 10 minutos en un recipiente que contenía acetona.
2. Se limpiaron con acetona todas las piezas de sujeción de los sustratos de grafito.
3. Se ubicó cada porta sustrato al interior de la cámara a una distancia de 6 cm del blanco a ablacionar.
4. Se cerró la cámara y se inició el proceso de vacío. Inicialmente se usó la bomba mecánica y finalmente la bomba turbo molecular hasta alcanzar un vacío del orden de 2×10^{-5} Torr.
5. Se programó el horno a la temperatura de crecimiento deseada según el grupo de películas que se iba creciendo.
6. Se realizó el arreglo de los lentes con el fin de que el láser incidiera a 45° sobre el blanco de grafito.
7. La potencia del láser con longitud de onda de 1064 nm se ajustó a $330 \text{ mJ} \pm 20 \text{ mJ}$, mientras que, para la longitud de onda de 532 nm la energía se ajustó a $130 \text{ mJ} \pm 10 \text{ mJ}$.
8. Se inició el proceso de depósito de acuerdo con parámetros establecidos en los grupos de películas. Terminado este proceso, se esperó que la cámara estuviera a temperatura ambiente para poder sacar las muestras.

Capítulo 4.

Resultados y Discusión.

En este capítulo se presentan los resultados y la discusión de los resultados obtenidos después de sintetizar y caracterizar las películas delgadas de GO por ablación láser, variando algunos parámetros como fue especificado en el capítulo anterior.

4.1 Grupo 1, películas delgadas de grafito

4.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Para este grupo de muestra se realizó la síntesis de películas delgadas a temperatura ambiente (24°C) y a 100°C.

Con AFM se encontraron los diferentes valores del tamaño promedio de los granos y la rugosidad de las muestras. Para realizar la caracterización se tuvo en cuenta la amplitud libre entre el cantiléver y la muestra, además de la fuerza con la cual la punta hacía el recorrido topográfico con la intención de no dañar la película [38].

Como se muestra en la figura 17, todas las muestras se escanearon en el modo contacto del AFM. La rugosidad y el grosor de todas las muestras se midieron en un área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ para MSA, $100\ \text{nm} \times 100\ \text{nm}$ para MS100, $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ para MVA y $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ para MV100. En los resultados que arrojaron las imágenes y mostrados en la tabla 4, se observa que la muestra MS100 tiene el tamaño de grano máximo entre todas las muestras, muestras que la muestra MVA tiene la rugosidad máxima. Mientras que la muestra MV100 presenta una reducción significativa en los datos del tamaño del grano y la rugosidad, aunque la muestra MSA es la que menor rugosidad presenta a diferencia de las demás. Todos los datos de rugosidad y tamaño de grano se estimaron haciendo una medición promedio en diferentes lugares de la muestra. Así mismo, los

datos de espesor se calcularon con referencia al sustrato de silicio, donde los puntos más brillantes corresponden a los granos más alejados de la superficie, para MSA el punto máximo es alrededor de $19,8 \text{ nm}$, para MS100 es de $8,9 \text{ nm}$, para MVA es de $25,7 \text{ nm}$ y para MV100 es de $8,4 \text{ nm}$.

En las muestras MVA y MV100 el GO se creció en sustratos de vidrio, en estas muestras, a medida que la temperatura se incrementó, presentaron menor tamaño de grano promedio. Sin embargo, se encontró un mayor crecimiento en la película que se depositó en el sustrato de silicio, dando una idea de que a mayor temperatura mayor es el tamaño. Lo opuesto ocurrió en las películas depositadas en el sustrato de vidrio. (La muestra MSA es la que mejor fondo plano presento con un área mayor en los tamaños de grano)

MEDIDA	TAMAÑO DEL GRANO (nm)
1	154
2	117
3	95
4	83
5	84
6	87
7	89
8	83
9	79
10	66
11	94
12	58
13	64
14	67
Valor medio	87
Tamaño promedio con desviación	87 ± 24

Tabla 4. Tamaño promedio de los granos de la muestra MSA

Muestra	Grano (nm)	Rugosidad (nm)
MSA	87 ± 23	10 ± 1
MS100	132 ± 13	18 ± 6
MVA	94 ± 19	19 ± 7
MV100	79 ± 12	13 ± 2

Tabla 5. Resumen de resultados obtenidos con AFM

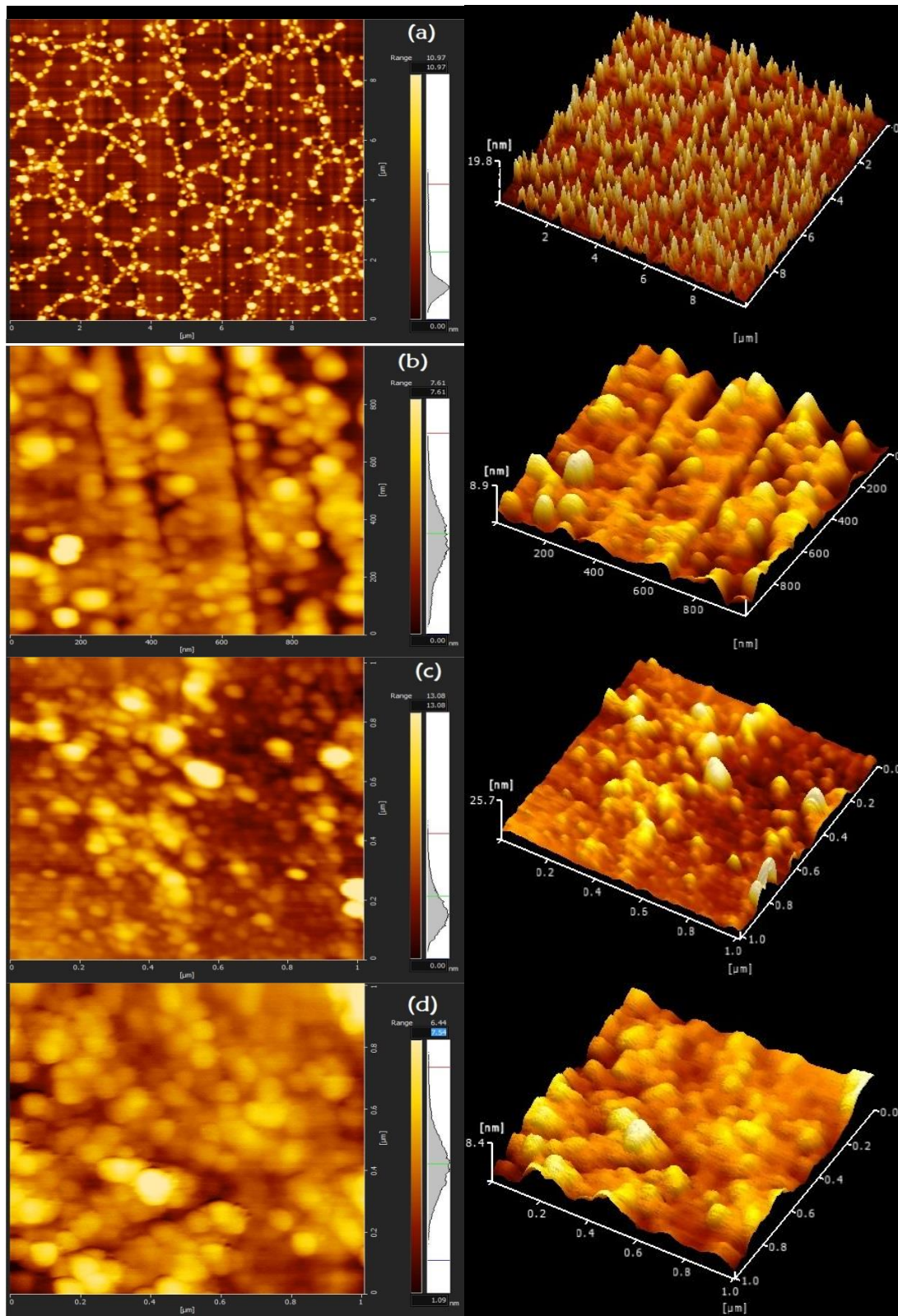


Figura 17. Imágenes de AFM, morfología de las muestras, (a) MSA; (b) MS100; (c) MVA; (d) MV100.

4.1 Grupo 2, películas delgadas de GO.

En este grupo se crecieron películas delgadas sobre sustrato de silicio, variando progresivamente la temperatura de 200 a 500°C. Para ello se usaron dos longitudes de onda de 532 nm y 1064 nm. (ver Tabla 2)

Estas películas fueron caracterizadas con Espectroscopía Raman, Espectroscopía ultra violeta visible (UV-Vis) y perfilometría. Con la primera se buscó identificar la composición química y estructural de cada una de las películas. Además, Raman permite identificar la cantidad de defectos que tiene cada muestra y de esta manera hacer un estudio sobre la variación que causa la temperatura del sustrato.

Con la segunda técnica de caracterización UV-Vis, se estudió el corrimiento de los espectros de absorbancia para cada una de las muestras, el corrimiento de los espectros permite identificar el nivel de oxidación. De la misma manera, se realizó perfilometría para encontrar el valor promedio del espesor de las películas.

4.2.1 Espectroscopía Raman.

A partir de los espectros Raman se evidencian las bandas D, G y 2D que representan los modos propios de vibración. En las muestras denominadas como M2, M3 y M8 se observa un ensanchamiento de la banda 2D. Mientras que para las muestras M4 y M5 no se evidencia su presencia.

El primer pico en la figura 18 se aprecia en 942 cm^{-1} , este pico es atribuido al sustrato silicio. La intensidad de esta banda disminuye con el aumento de la temperatura en comparación con las bandas D y G. La existencia de la banda D corresponde a la red desordenada del carbono, el desordenamiento se debe a los movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos. El grado de desorden se relaciona con la intensidad que presenta la banda, a mayor intensidad mayor es el desorden.

Una consecuencia del desordenamiento, es que los defectos aumentan conforme el desorden aumenta. La banda D se encuentra alrededor de 1350 cm^{-1} mientras que, la banda G se presenta alrededor de 1582 cm^{-1} . La banda G aparece por la presencia de la hibridación sp^2 del carbono, asociado con la calidad del material gráfitico, esto determina principalmente las propiedades ópticas y eléctricas.

En la misma figura se observa un cambio en la intensidad del pico característico del Si, esto sugiere que el espesor de las películas es diferente. La muestra crecida con la longitud de 1064 nm presenta un pico más intenso que aquella crecida con la longitud de 532 nm , es decir que la muestra M2 es más gruesa que la M8. Además, en ambas muestras se observa una banda 2D ancha, siendo el ancho medio una medida estimada de la cantidad de capas depositadas (el incremento del ancho de la banda 2D incrementa proporcionalmente el número de capas depositadas). Este resultado es acorde con los resultados obtenidos con perfilometría, donde el espesor estimado para la muestra M2 es de 65 nm , mientras que el espesor estimado para la muestra M8 es de 40 nm . A su vez, se puede observar que

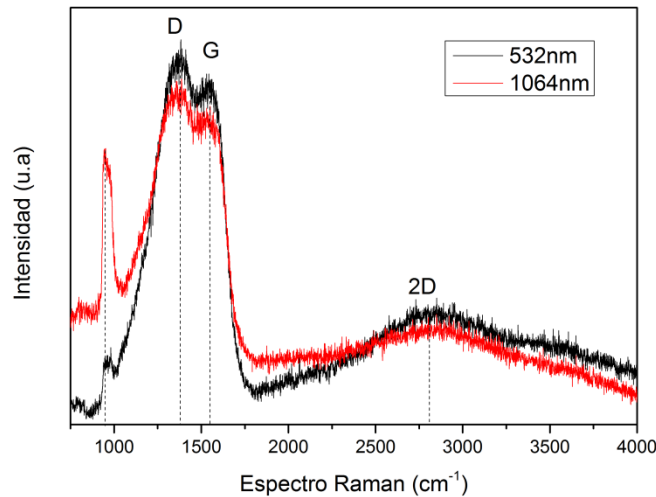


Figura 18. Resultado de espectroscopía Raman de las películas delgadas depositadas a una temperatura de 500°C , M2 identificada con color negro y M8 con el rojo.

los espectros Raman de las muestras M8 y M2 son idénticos a los espectros presentados por películas de óxido de grafeno [41,42]. También se observa un corrimiento de la banda D hacia la derecha en 1372 cm^{-1} , mientras que la banda G presenta un corrimiento hacia la izquierda, el cual se encuentra en 1547 cm^{-1} con respecto a M8.

En la figura 19 se observa el espectro Raman de la muestra M3, donde las bandas D y G se localizan en 1415 cm^{-1} y 1531 cm^{-1} respectivamente. Por ende, es posible observar un desplazamiento de las bandas con el cambio de temperatura. El corrimiento de las bandas es producto de la oxidación del grafeno. La oxidación del material se da durante

el descenso de la temperatura, ya que las moléculas de oxígeno se adhieren a la estructura gráfica de la muestra. Las películas en que se evidencia carbono amorfo se presentan en las muestras M4 y M5, semejantes a las muestras encontradas en trabajos anteriores realizados por otros autores [43].

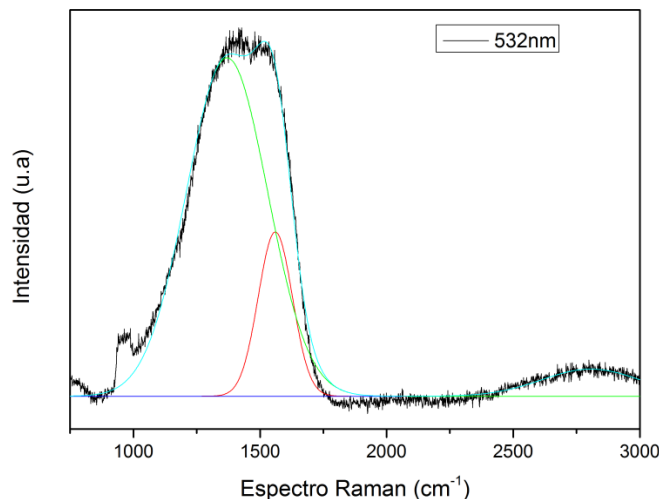


Figura 19. Raman de la película M3 depositada a una temperatura de 300°C. la banda de color verde corresponde a la banda D y la banda de color rojo representa la banda G.

De igual manera, se observa en la figura 19 que el espectro Raman de la muestra M3, la banda 2D comienza a ascender en 2500 cm^{-1} y aproximadamente en 2850 cm^{-1} empieza a descender; este comportamiento es característico de los materiales gráficos. La superposición parcial de los picos D y G significa la formación de capas de GO, es por ello que para determinar y corroborar la existencia de GO, en las películas delgadas, se emplearon dos métodos de validación. El primer método consistió en medir el ancho medio de la banda 2D, con un ajuste Gaussiano para la muestra M3, observando un ancho medio (FWHM por sus siglas en inglés: *Full Width at Half Maximum*) de aproximadamente 363 cm^{-1} indicando la formación de óxido de grafeno de múltiples capas.

Para corroborar el dato arrojado por el primer método, se usaron las intensidades de las bandas, método comparativo, donde la relación de intensidades de las bandas G y 2D de las películas delgadas expone la formación de GO, esta relación entre las bandas alcanza una proporción de crecimiento de $\frac{I_{2D}}{I_G} = 0,375$.

En estudios previos de grafeno, algunos autores han encontrado valores para (FWHM) de 63 cm^{-1} , este valor se le atribuye a la existencia de pocas capas de GO y de 112

cm^{-1} atribuido a múltiples capas de GO [43]. La presencia de múltiples capas de GO en la muestra, corresponde al tiempo de deposición que presentó la muestra. De ahí que, entre más disparos reciba el blanco, mayor cantidad de material es desprendido y depositado en el sustrato.

Una de las ventajas al utilizar estas longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm, está en que la energía del fotón es suficiente para vencer las fuerzas de Van der Waals presentes en el apilamiento de capas que conforman el grafito. Además, la energía del fotón no es suficiente para ocasionar el rompimiento del enlace C-C, ya que la energía de este enlace es de 3,7 eV [44,45] y las energías del fotón de las longitudes de onda de 1064nm y 532nm es de 1,17 eV y 2,33 eV respectivamente.

La figura 20 muestra un espectro en el cual se encuentra ausente la banda 2D, mientras que en la figura 21 se observa una banda 2D muy intensa, pero no definida, este comportamiento es atribuido al carbono amorfo [46,47].

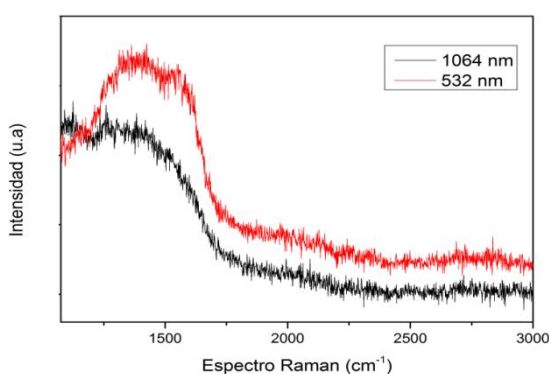


Figura 20. Raman de las películas M5 y M4 depositadas a una temperatura de 200°C.

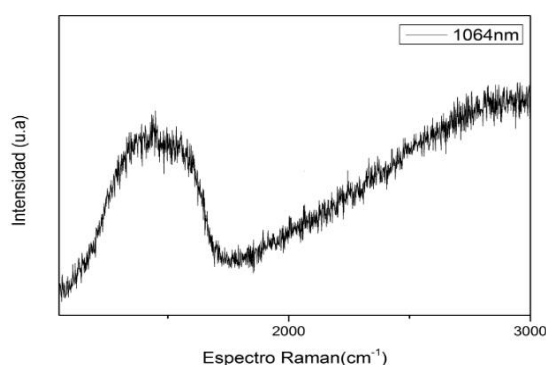


Figura 21. Raman de la película M7 depositada a una temperatura de 430°C.

En la tabla 6, se muestra la relación entre las diferentes intensidades de las bandas; el resultado de esta relación permite estimar la calidad y defectos presentes en las películas delgadas. Si la relación entre las intensidades de las bandas I_D/I_G es cercana a cero la estructura cristalina es altamente ordenada; para los resultados obtenidos se concluye que hay desorden en la estructura cristalina de GO. Con este cálculo, las películas delgadas que fueron crecidas con una longitud de 532 nm presentaron mayores defectos en la estructura que las crecidas con una longitud de 1064 nm.

Muestra	M2	M3	M6	M7	M8
ID/IG	1,06	1,03	1,00	1,00	1,05
I2D/IG	0,48	0,38	—	1,15	0,47

Tabla 6. Grado de desorden, y número de capas presentes en las películas.

4.2.2 Perfilometría

La técnica de perfilometría permitió obtener el valor promedio del espesor de las películas delgadas de GO depositadas sobre el sustrato de silicio. Este método consiste en hacer un escaneo mediante perfiles. Por cada película de GO se tomaron 10 perfiles; a todos los datos se le sacó la media y se obtuvo el espesor de cada una de las muestras. El valor del espesor de cada una de las muestras, está directamente relacionado con los valores utilizados en la temperatura y en el tiempo de deposición. (ver Tabla 7)

Muestra	M5 (nm)	M6 (nm)	M7 (nm)	M8 (nm)
Espesor	25	18	27	40

Muestra	M1 (nm)	M2 (nm)	M3 (nm)	M4 (nm)
Espesor	28	65	21	15

Tabla 7. Valor estimado del espesor de las películas.

NOTA: Se garantizó que cada muestra recibiera 2400 disparos en la deposición, lo cual indica que, a mayor temperatura del sustrato, mayor es la deposición.

4.2.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

La espectroscopía UV-Vis se utilizó para sondear transiciones electrónicas con un barrido desde 200 nm a 1000 nm. Para las longitudes de onda λ inferiores a 200 nm no se observan debido a que el oxígeno absorbe la luz a una longitud de onda inferior a 200 nm.

Como se observa en la figura 22, los espectros de las muestras crecidas con la $\lambda = 1064$ nm presentaron un pico máximo de absorción entre 222 nm y 249 nm. Estos picos máximos de GO, en la bibliografía, se presentan a una longitud de onda mayor a

235 nm medidas en absorbancia [48], de ahí que se pueda afirmar que hay formación de GO bajo las condiciones de crecimiento previamente establecidas.

En los espectros de UV-Vis presentados en la figura 22 se observa que las películas crecidas a mayor temperatura, presentaron mayor absorbancia en el espectro visible. El corrimiento en el eje se asocia al nivel de oxidación, a menor oxidación mayor es la absorbancia en el espectro visible, como se observa en la figura 22 [49].

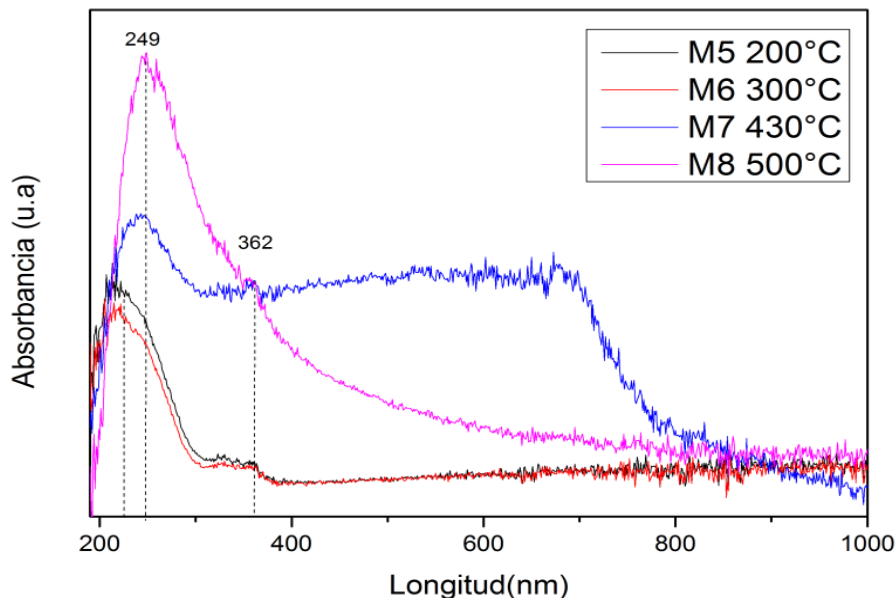


Figura 22. UV-Vis, absorbancia de las muestras M5, M6, M7 y M8.

De igual manera, en la figura 22, se observa que la muestra M8 presenta dos picos, uno en 249 nm; éste pico se le atribuye a la transición $\pi - \pi^*$, mientras que el segundo a 362 nm de M8, se le asigna a la transición $n - \pi$. Para la muestra M7 se observó una mejora en la absorción en el rango del espectro visible, lo cual es muy útil como, por ejemplo: para aplicaciones en energías renovables (celdas solares). Mientras que las muestras M5 y M6 presentaron una alta transmisión en el rango del espectro visible lo cual es atribuido a su nivel de oxidación.

4.3 Grupo 3, Variación del tiempo de Ablación.

Con los resultados obtenidos en el grupo 2 se decidió, crecer un nuevo grupo de películas, denominado grupo 3, con el fin de caracterizarlas para medir el nivel de oxidación del grafeno y estudiar la evolución en el corrimiento de los espectros de absorbancia. Las películas fueron crecidas sobre sustrato de Si, usando dos temperaturas

(500°C y 300°) además, se usaron las dos longitudes de onda (1064 nm y 532 nm) y se varió el tiempo de deposición.

En este grupo se caracterizó con XPS para estudiar el cambio en la concentración de carbono y oxígeno, dependiendo del tiempo de deposición. Además, se examinó con UV-Vis la influencia que tiene el tiempo de deposición en la absorbancia.

4.3.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Se realizó el análisis por esta técnica en el rango de 0 eV hasta 1200 eV. El barrido o espectro general (survey), de todas las películas fue idéntico, aunque con un pequeño cambio en la intensidad de las bandas correspondiente al carbono (C 1s) y la banda de oxígeno (O 1s); esto es ocasionado por la diferencia en el tiempo de depósito. La banda C 1s se encuentra en 284,5 eV mientras que, la banda correspondiente al O 1s está situado en 532,5 eV, como se observa en la figura 23.

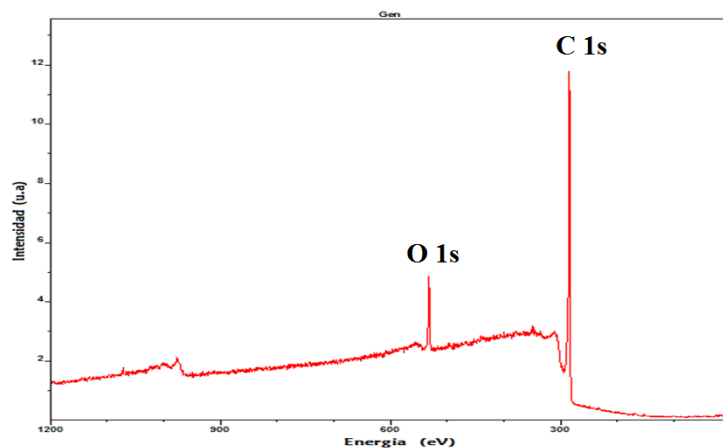


Figura 23. XPS Espectro general.

En el caso de las muestras M2-M y M2-D, estas películas fueron depositadas bajo los mismos parámetros de temperatura en el sustrato, fluencia del láser y temperatura. Pero el tiempo de deposición fue diferente para estas muestras, donde para M2-M fue de 1 minuto, mientras que, para M2-D fue de 4 minutos. La deposición se hizo teniendo en cuenta el tiempo de la muestra M2 del grupo 2, siendo M2-M la mitad del tiempo y M2-D corresponde al doble del tiempo de M2.

En la figura 24 se observa para M2-M una descomposición de la banda C 1s en los siguientes 4 grupos funcionales. Se asigna a la componente C-C (284,5), C-OH (285,3), C-O (286,2) y C=O (288,5) [50,51]. Mientras que M2-D tiene 3 grupos funcionales que corresponden a C-C (284,5), C-O (286,3) y C=O (288,6) como se observa en la figura 25.

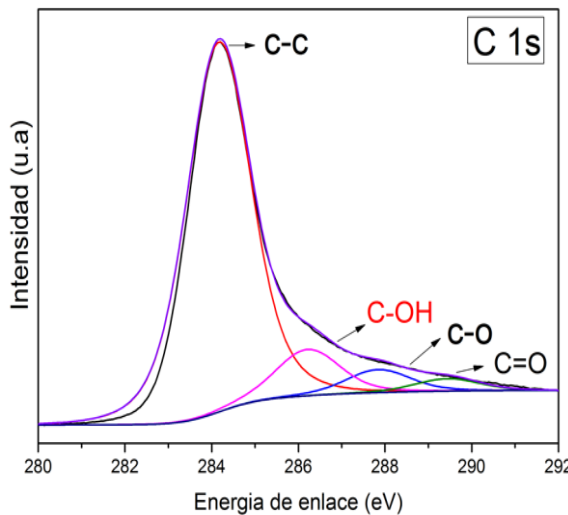


Figura 24. Espectro de energía de la banda C 1s de la muestra M2-M.

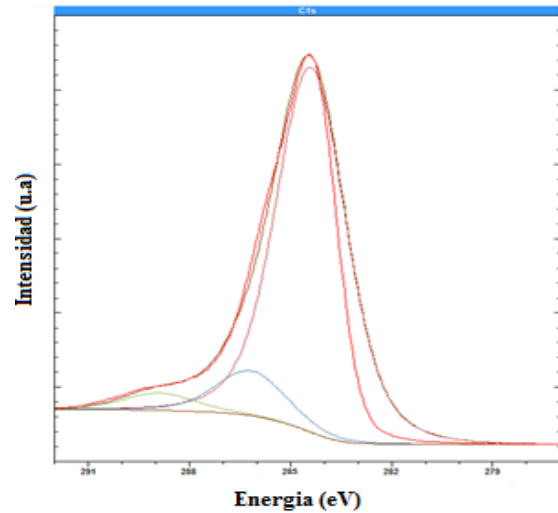


Figura 25. Espectro de energía de la banda C 1s de la muestra M2-D.

Las diferencias entre estas muestras es la concentración de oxígeno y carbono; para M2 – M la concentración de Carbono es de 69,16 % y de Oxígeno es 17,00 %. Sin embargo, para M2-D la concentración de Carbono es de 73,47 % y de oxígeno es 14,14 %. El resultado anterior indica que a mayor tiempo de depósito menor es la oxidación del grafeno. Se hizo el mismo análisis para las otras muestras. (ver Tabla 9)

Muestra	M2-M	M2-D	M8-M	M8-D	M3-M	M3-D
% C	69,2	73,5	65,7	67,7	78,7	80,1
% O	17,0	14,1	19,3	17,1	12,5	9,7

Tabla 9. Concentración de oxígeno y Carbono.

Al comparar las muestras se observó que, al incrementar el tiempo de deposición, la oxidación del grafeno disminuye.

4.3.2 Espectroscopía UV-Vis

Se caracterizaron con UV-Vis las películas del grupo 3. Del grupo anterior (grupo 2) se notó que la temperatura de depósito ayudó a mejorar la absorción en el espectro visible, y al aumentar la temperatura el grosor de la película aumentó.

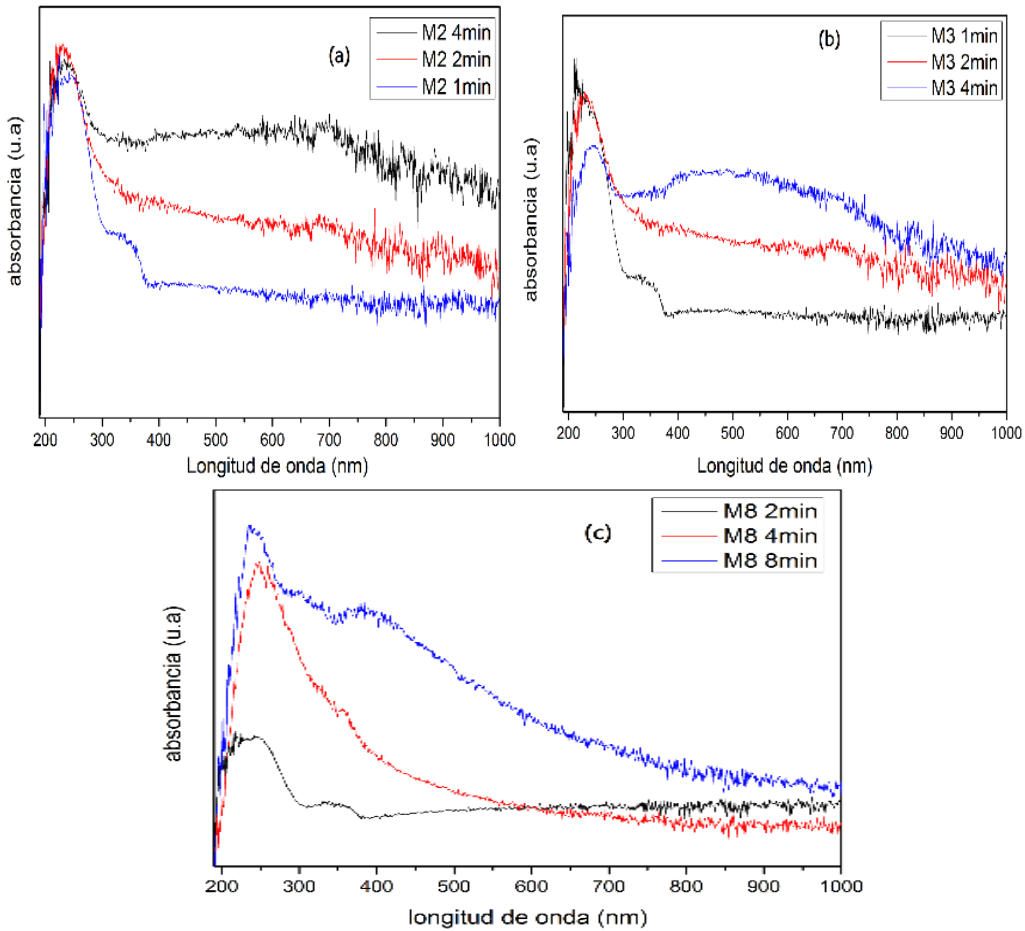


Figura 26. UV-Vis de las películas crecidas en el grupo 3 y el grupo 2.

Como se puede observar en la figura 26, hay un pequeño corrimiento en los picos característicos, que ya fue explicado en el grupo anterior. Al aumentar el tiempo de depósito se observa en que todas las imágenes presentan mejora en la absorción en el rango del espectro visible, lo cual es muy bueno para aplicaciones como, por ejemplo, celdas solares paneles solares. Estos resultados parecen indicar que hay una reducción parcial espontánea con la temperatura como consecuencia de la pérdida de parte de los grupos oxigenados.

5. Conclusiones

Se lograron establecer las condiciones de crecimiento para obtener películas delgadas de GO, directamente desde un blanco de grafito sin la necesidad de utilizar catalizadores metálicos.

Se determinó que al aumentar la temperatura del sustrato de silicio se incrementó el depósito y el tamaño del grano. Sin embargo, las películas depositadas sobre el sustrato de vidrio presentaron un comportamiento contrario.

En el espectro UV-Vis se identificó un corrimiento a longitudes mayores en el borde del eje, esto sucede al aumentar la temperatura del sustrato en las películas ablacionadas con la longitud de 1064 nm, lo cual es asociado a una reducción del oxígeno en las películas.

Finalmente, al aumentar el tiempo de depósito la concentración de oxígeno disminuyó con respecto a la concentración de carbono lo que produjo una mejora en la absorbancia en el rango del espectro visible.

6. Anexos

6.1 Participación en eventos.

Este trabajo fue presentado en dos eventos científicos.

- IONS (International OSA Network of Students) Bogotá 2017, donde se presentó un poster que tenía como título “*Production of graphite thin films by laser ablation*”.
- XXVII Congreso Nacional de Física, donde se hizo una presentación oral que titulaba “Producción de películas delgadas de grafeno por ablación láser”.

7. Bibliografía

- [1] ALLENMJ, TUNGVC, KANERRB, Honeycomb carbon: a review of graphene., ((Chem Rev 2010;110:132–45.)),
- [2] DEHEERW, Epitaxial graphene: a new electronic material for the 21st century. ((MRS Bull 2011; 36:632–9.)),
- [3] Morozov SV, Novoselov KS, Katsnelson MI, Schedin F, Elias DC, Jaszczak JA., Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. ((PhysRev Lett 2008;100. 016602-1–4.)),
- [4] André Gueim and Konstantin Novosiólov win 2010 physics Nobel for graphene, (((2013). Physics Today.)),
- [5] ROCIO. (2016), Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompositos a base de caucho natural., ((Universidad de Chile)),
- [6] ARUL R, OOSTERBEEK R, ROBERTSON J, XU G, JIN, J. AND SIMPSON, M. (2016)., The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement., ((Carbon, 99, pp.423-431.)),
- [7] AN, S., WU, S. AND HULME, J. (2015)., Current applications of graphene oxide in nanomedicine., ((International Journal of Nanomedicine, p.9.)
- [8] POURBEYRAM, S. (2016)., Effective Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Graphene Oxide–Zirconium Phosphate (GO–Zr-P) Nanocomposite., ((Industrial Engineering Chemistry Research, 55(19), pp.5608-5617.))
- [9] WANG, K., TAI, G., WONG, K., LAU, S., GUO, W. (2011)., Ni induced few-layer graphene growth at low temperature by pulsed laser deposition., ((AIP Advances, 1(2), 022141.)),
- [10] GRAF, D., MOLITOR, F., ENSSLIN, K., STAMPFER, C., JUNGEN, A., HIEROLD, C., WIRTZ, L. (2007)., Raman MapPoint of a single-layer to double-layer graphene transition., ((The European Physical Journal Special Topics, 148(1), 171-176.)),
- [11] SOKOLOV, D., SHEPPERD, K., ORLANDO, T. (2010)., Formation of Graphene Features from Direct Laser-Induced Reduction of Graphite Oxide., ((The Journal of Physical Chemistry Letters, 1(18), 2633-2636.)),

- [12] SARATHKUMAR, S. ANDALSHAREEF, H. (2013)., Ultraviolet laser deposition of graphene thin films without catalytic layers., ((Applied Physics Letters, 102(1), p.012110.))
- [13] M.A. Alario y Franco. “Las Mil Caras del Carbono”. Rev.R. Acad.Cienc. Exact.Fís. Nat. (Esp). Vol. 99, Nº. 1, pp 69-86, 2005. C/ Valverde, 22. 28004 Madrid.
- [14] Pablo Solis Fernández 2011, Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno, Asturias-España.
- [15] V. García. “Estudio de la Estabilidad del Oxido de Grafeno con el Tiempo”. Instituto Nacional del Carbón. Universidad de Oviedo.
- [16] C. Ortiz (2015). Blogspot: Argosy Publishing. Recuperado de <http://caroor2015.blogspot.com.co/2015/05/hibridacion-sp1-sp2-sp3.html>.
- [17] rabfis15.uco.es: tutorial_weiqo. Recuperado de http://rabfis15.uco.es/weiqo/tutorial_weiqo/Hoja9a2P1.html
- [18] I. Marguello (2014-2015). “Caracterización del Desgaste de Electrodo de Grafito en Electrorrosión por Penetración”. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Bilbao.,
- [19] Docencia: sinorg. Recuperado de <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/APMQ/TEMA4AQO.pdf>
- [20] N. Guzmán (2016). Facultad de CC. QQ y Farmacia-USAC. Química orgánica: Recuperado de <http://quimicaorganica.me/wp-content/uploads/2016/07/Isomeri%CC%81a-y-Resonancia-QOIQ2K15.pdf>
- [21] C.; Kharissova, O. V. “Propiedades y aplicaciones del grafeno. Rodríguez-González”, Ingenierías 2008, 11, 17-23.
- [22] Mermin N.D., "Crystalline order in two dimensions," Phys. Rev. 176, 250 254 (1968).
- [23] Venables J.A., Spiller G.D.T. and Hanbucken M., "Nucleation and growth of thin films," Rep.Prog. Phys.47,399459(1984).

- [24] Evans J.W., Thiel P.A. and Bartelt M.C., "Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds," *Surf.Sci.Rep.* 61,1128(2006).
- [25] Andréy Gueim and Konstantin Novoselov win 2010 physics Nobel for graphene. << (2013). *Physics Today* >>.
- [26] D.R. Vargas Astudillo, "Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompósitos a base de caucho natural.", Universidad de Chile, Santiago de Chile.
- [27] DEPOSICIÓN POR LÁSER PULSADO: DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE CRECIMIENTO DE MULTICAPAS DELGADAS. C. I. Zandalazini, M. I. Oliva, J. C. Ferrero. (2016).
- [28] An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces. Ozgur Sahin, Sergei Magonov, Chanmin Su, Calvin F. Quate, Olav Solgaard. *Nature Nanotechnology* 2, 507 - 514 (2007)
- [29] Preparation of graphene by jet cavitation. Zhigang Shen, Jinzhi Li, Min Yi, Xiaojing Zhang, Shulin Ma. *Nanotechnology* 22(2011) 365306 (7pp).
- [30] Analytical Applications of Raman Spectroscopy. Pelletier, M. J. (1999) Blackwell Science, U.S.A., pp. 1-8, 224.
- [31] A.C. Ferrari. "Raman spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects". *Solid States Communications*. Vol. 143 pp. 47-57. (2007).
- [32] An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications. M. Sharon. a. M. Sharon. Graphene. Scievrer Publishing. ISBN 978-1-118-84256-0.
- [33] Förster H. () UV/VIS Spectroscopy. In: Karge H.G., Weitkamp J. (eds) *Characterization I. Molecular Sieves – Science and Technology*, vol 4. Springer, Berlin, Heidelberg
- [34] U. Pal, D. Samanta, S. Ghorai, and A.K. Chaudhuri, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 6368.
- [35] Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. Lai, Q., Zhu, S., Luo, X., Zou, M. and Huang, S. (2012). *AIP Advances*, 2(3), p.032146.

- [36] S. Feliu (Jr). “Caracterización química de nanosuperficies. Introducción la espectroscopia fotoelectronica de rayos x (XPS)”. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas (CENIM). Madrid, España
- [37] Zhao Q, Li C, He X, Zhao X. Key Eng Mater. XPS study of N-doped TiOx thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. 2003; 249:457–62. Composite Materials III.
- [38] P. Nemes-Incze, Z. Osvath, K. Kamaras, L.P. Biro, Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy, CARBON, Volume: 46, Issue: 11, Pages: 1435-1442, Published: SEP 2008, (2008.).
- [39] Khandelwal, M. and Kumar, A. (2015). One-step chemically controlled wet synthesis of graphene nanoribbons from graphene oxide for high performance supercapacitor applications. J. Mater. Chem. A, 3(45), pp.22975-22988.
- [40] Kumar, A. and Khandelwal, M. (2014). A novel synthesis of ultra-thin graphene sheets for energy storage applications using malonic acid as a reducing agent. J. Mater. Chem. A, 2(47), pp.20345-20357.
- [41] ARUL, R., OOSTERBEEK, R., ROBERTSON, J., XU, G., JIN, J. AND SIMPSON, M. (2016)., The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement., <<Carbon,99, pp.423-431.>>,
- [42] QIAN, M., ZHOU, Y., GAO, Y., PARK, J., FENG, T., HUANG, S., SUN, Z., JIANG, L. AND LU, Y. (2011)., Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite., <<Applied Physics Letters, 98(17), p.173108.>>,
- [43] ABD ELHAMID M. ABD ELHAMID¹, MOHAMED A. HAFEZI¹, A), ABDELNASER M. ABOULFOTOUH², AND IFTITAN M. AZZOUZI¹., Study of graphene growth on copper foil by pulsed laser deposition at reduced temperature., <<Journal of Applied Physics 121, 025303(2017).>>,
- [44] SARATH KUMAR, S. AND ALSHAREEF, H. (2013)., Ultraviolet laser deposition of graphene thin films without catalytic layers.,<<Applied Physics Letters, 102(1),p.012110.>>
- [45] HOUZUMI, S., TAKESHIMA, K., MOCHIJI, K., TOYODA,

N.ANDYAMADA, I. (2008)., Low-energy irradiation effects of gas cluster ion beams., <<Electronics and Communications in Japan, 91(2),pp.40-45.>> .

[46] CHHOWALLA, M., FERRARI, A., ROBERTSON, J. ANDAMARATUNGA, G. (2000)., Evolution of sp² bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy., <<Applied Physics Letters, 76(11), pp.1419-1421.>> ,

[47] SUCASAIRE, W., MATSUOKA, M., LOPES, K., MITTANI, J., AVANCI, L., CHUBACI, J., ADDED, N., TRAVA, V. AND CORAT, E. (2006)., Raman and infrared spectroscopy studies of carbon nitride films prepared on Si (100) substrates by ion beam assisted deposition., <<Journal of the Brazilian Chemical Society, 17(6), pp.1163-1169.>> ,

[48] JOHRA, F., LEE, J. AND JUNG, W. (2014)., Facile and safe graphene preparation on solution based platform., <<Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(5), pp.2883-2887.>>

[49] Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M. and Singh, A. (2017). Higher oxidation level in graphene oxide. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 143, pp.115-124.

[50] Wu, T., Liu, S., Li, H., Wang, L. and Sun, X. (2011). Production of Reduced Graphene Oxide by UV Irradiation. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11(11), pp.10078-10081.

[51] Veerapandian, M., Zhang, L., Krishnamoorthy, K. and Yun, K. (2013). Surface activation of graphene oxide nanosheets by ultraviolet irradiation for highly efficient anti-bacterials. Nanotechnology, 24(39), p.395706.

[52] M. Taño Gonzales. Guzmán (2016).” Oxido de grafeno: El más desconocido de la familia del carbono, NANOTECNOLOGÍA, Innovación Tecnológica y Transformación Social en I-EUROPA: Recuperado de <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/>.

[53] KUMAR, A. AND HUEI, C. (2013). SYNTHESIS AND BIOMEDICAL APPLICATIONS OF GRAPHENE: PRESENT AND FUTURE TRENDS. ADVANCES IN GRAPHENE SCIENCE.