



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S. C.

POSGRADO

"GRAFENO: ESTADO DEL ARTE"

TESIS COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

CLAUDIA HERNÁNDEZ GERVACIO
DALIA MARIELA QUIROZ CEBALLOS

Director de Tesis:

Doctor Francisco Espinosa Magaña

Nezahualcóyotl, Estado de México, a 7 de agosto de 2015

AGRADECIMIENTOS CLAUDIA HERNÁNDEZ GERVACIO

Agradezco

A Dios

Por la vida, y por permitirme afrontar los retos de cada día.

A Mis hijos Luis Gadiel y Liliana Quetzalia

Por darme la fuerza y la alegría para seguir adelante, los amo con todo mi corazón, recuerden que es importante plantearse metas en la vida, esforzarse para alcanzarlas y sin importar los obstáculos no se den por vencidos, siempre sigan adelante.

A Mi mamá y mi papá

Por ser mi apoyo incondicional en todo momento, y no dejarme renunciar nunca. Los amo a los dos

A Mi hermano

Porque siempre has estado conmigo y has sido mi mejor amigo, te agradezco todo tu apoyo y sobre todo la paciencia que me has brindado. Te amo querido hermano.



A nuestro Asesor de Tesis el Doctor Francisco Espinoza Magaña

Por su muy valioso apoyo para realizar la presente Tesis, sin ese apoyo no hubiera sido posible la elaboración de la presente. Las palabras que pueda escribir no serán suficientes para mostrar mi agradecimiento.

A Carlo Antonio Soto Lara

Con cariño y respeto por su todo su apoyo, amistad y confianza brindadas, porque admiro su perseverancia y su entusiasmo.

A Dalia Mariela Quiroz Ceballos

Te agradezco tu amistad y confianza en mí.

Al CIMAV

Por darme la oportunidad de adquirir el conocimiento para poder terminar la maestría.

A la Coordinación General de Universidades Tecnológicas y Politécnicas

Por su apoyo en gestionar lo necesario para que pudiéramos estudiar la Maestría en Nanotecnología. Gracias por su interés para inducir a sus docentes en su superación profesional.

AGRADECIMIENTOS DALIA MARIELA QUIROZ CEBALLOS

A Dios: una vez más “contigo todo, sin ti nada” Gracias.

A mis padres: quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación siendo mi apoyo en todo momento. Depositando su entera confianza en cada reto que se me presenta sin dudar ni un solo momento en que puedo lograrlo. Es por ustedes que soy lo que soy ahora. Los amo con mi vida.

A mí querida Abuelita: Has sido el pilar más importante de todos mis logros, gracias Mami.

A mi Esposo: Porque sin tu apoyo no lo hubiera logrado, gracias por creer en mí, “Te amo”

A mi motor principal, mis hijos: porque son ustedes la razón por la que todos los días intento ser mejor, esto es por ustedes y para ustedes, en espera de que este pequeño esfuerzo, sea un peldaño para una vida llena de éxitos Con todo mi amor.



Gracias a esas personas importantes en mi vida, **mis hermanos**, que siempre estuvieron listos para brindarme todo su apoyo, ahora me toca regresar un poquito de todo lo inmenso que me han otorgado. Con todo mi cariño esto se los dedico a ustedes:

Lety, Vicente, Bety y Tere.

A Claudia Hernández Gervacio por haber sido una excelente compañera de tesis y amiga, por haberme tenido la paciencia necesaria y por motivarme a seguir adelante en los momentos de desesperación. De corazón "Gracias"

A nuestro asesor de Tesis, Doc. Francisco Espinosa Magaña, por todo su apoyo y comprensión brindados a lo largo de la maestría. Porque siempre nos abrió las puertas cuando otros nos la cerraban, muchas Gracias.

Gracias al **CIMAV** por darme la oportunidad de alcanzar un logro más.



INDICE

Agradecimientos	i
Índice	v
Introducción	1
Antecedentes	3
Justificación	6
Hipótesis	7
Objetivo Principal	7
Objetivos Particulares	7
Materiales y Métodos	8
Resultados	10
1.0 Fundamentos	10
1.1 El Carbono	10
1.2 Alótropos del carbono	13
1.3 Grafano	15
2.0 Grafeno	17
2.1 Definición de grafeno	17
2.2 Propiedades del grafeno	19
2.3 Conductividad del grafeno y otros materiales	22
2.4 Publicaciones de grafeno por año	27
2.5 Líderes mundiales en la producción del grafeno	30
2.6 Efecto hall cuántico en el grafeno	31
2.7 Espectroscopía Raman del grafeno	33
3.0 Métodos de síntesis del grafeno	36



POSGRADO

3.1	Exfoliación micromecánica	36
3.2	Exfoliación química	38
3.3	Crecimiento epitaxial	38
3.4	Grafeno a partir de óxido de grafito	40
3.5	Lámina de grafeno funcionalizada por oxidación y expansión térmica de grafito	42
3.6	Grafeno a partir de nanotubos de carbono	42
3.7	Deposición química en fase vapor (CVD)	43
3.8	Preparación de nanocintas de grafeno/compositos polímero usando reducción in situ – depresión extractiva	46
3.9	Preparación de láminas de grafeno mediante la reducción de monóxido de carbono	47
3.10	Preparación de nanoplaquetas de grafito y láminas de grafeno	48
3.11	Producción de grafeno mediante exfoliación de CO ₂ supercrítico del grafito.....	48
3.12	Síntesis controlada del tamaño de las láminas de óxido de grafeno a gran escala utilizando la exfoliación química.....	49
4.0	Caracterización	52
4.1	Fundamentos del funcionamiento de la Espectroscopia RAMAN.....	52
4.2	Fundamentos del funcionamiento de la microscopía efecto túnel (STM).....	55
4.3	Espectros Raman resonantes de grafeno con defectos puntuales	59
4.4	Estudio de microscopía de sonda de barrido de las hojas de grafeno oxidado exfoliadas	61
4.5	Microscopía de efecto túnel y la espectroscopia	



POSGRADO

de capas de grafeno en grafito	65
4.6 Espectroscopia de Efecto de Túnel del grafeno en grafito	67
4.7 El Grafeno soluble derivado del fluoruro de grafito.....	69
4.8 Caracterización de dispersión Raman de las películas de grafito CVD	72
5.0 Aplicaciones.....	75
5.1 Electrónica	75
5.2 Informática	75
5.3 Telefonía móvil	75
5.4 Sector energético	76
5.5 Industria del blindaje.....	76
5.6 Industria automovilística	76
5.7 Industria de motores y combustibles	76
5.8 Industria alimentaria	77
5.9 Tratamiento de aguas	77
5.10 Desarrollo de las ciencias	77
5.11 Medicina y biomedicina	77
5.12 Sensores de óxido molecular de grafeno reducido	79
5.13 Otras aplicaciones del grafeno	81
5.14 Resumen de las aplicaciones del grafeno	82
Conclusión	83
Bibliografía	84

INTRODUCCIÓN

Como sabemos, el carbono puede presentar diversas formas alotrópicas como son el grafito y el diamante, y mediante las hibridaciones sp^3 , sp^2 y sp que presenta, las cuales son las más variadas del planeta, también puede mostrar otras formas alotrópicas como son los carbinos, la caoita, el carbono amorfo, el carbono vítreo, el negro de carbono, los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno. Éste último, el grafeno, es una nanoestructura producida de forma burda mediante la exfoliación generada por el arrastre del grafito en el papel, los investigadores que lograron aislarlo por primera vez, perfeccionaron el proceso de exfoliación utilizando cinta adhesiva para descascararlo y, posteriormente, mediante frotado, hacerlo visible sobre una oblea de silicio (Rodríguez, 2012); sintetizado por primera vez en 2004, saltó a la fama en 2010 cuando sus descubridores, los investigadores de origen ruso Andre Geim y Konstantin Novoselov recibieron el Premio Nobel de Física. Como ya apuntó entonces Andre Geim, las aplicaciones potenciales del grafeno son tantas que ni siquiera eran capaces de enumerarlas.

A la fecha, diversas estrategias han sido desarrolladas para obtenerlo en grandes cantidades. Las propiedades del grafeno, distintas a las de cualquier otro material, abren la puerta a una miríada de aplicaciones que no se habían encontrado antes en ningún otro material, en la actualidad el Grafeno tiene fascinados a científicos y a la industria debido a sus fantásticas propiedades entre las cuales destacan la conductividad del calor 10 veces mejor que el cobre y la electricidad mejor que el silicio, resiste el calor mejor que el diamante, es 100 veces más resistente que el acero; es flexible por lo que puede adoptar cualquier forma, es el material más delgado y también el más ligero, es transparente y a la vez tan denso que es impermeable a los gases, incluso al formado por helio, el segundo átomo más pequeño (Castro Neto, et al, 2009). Estas cualidades y otras más convierten al grafeno no sólo en el material más



POSGRADO

investigado en el mundo, sino también en el material que dio origen a una nueva clase de materiales bidimensionales

El avance más considerable en los materiales compuestos reforzados con grafeno se ha dado utilizando polímeros sintéticos. Empero, el uso excesivo de estos derivados fósiles ha provocado un profundo impacto en términos de huella ecológica y, por tanto, la necesidad de sustituirlos por otros menos dañinos se ha vuelto imperativo (Rodríguez, 2012).

Por último cabe mencionar que este versátil material permitirá fabricar desde dispositivos electrónicos con pantallas flexibles y transparentes y baterías ultrarrápidas a potentes paneles solares, sin olvidar aplicaciones en aeronáutica, medicina y otros sectores que se investigan en la actualidad. Además, supone una base excelente para crear nuevos materiales a medida, en función de las necesidades específicas.

ANTECEDENTES

Podemos observar cómo en la historia de la humanidad se ha hecho avanzar el conocimiento y la conquista del ser humano sobre su entorno y sobre sí mismo. La llegada de la sociedad industrial dio paso a la del consumo y de esta manera nuevos sectores como la electrónica y el ocio de masas hicieron crecer de manera exponencial la aparición de nuevos materiales, más estéticos, más seguros y con un menor costo de fabricación y mantenimiento (materiales semiconductores, cerámicos, poliméricos, compuestos, etc.). Actualmente se viven grandes avances en el campo de la nanotecnología, que desde hace algunas décadas ha sido conocida, comenzando con el concepto de tunelamiento investigado por el físico nuclear, George Gamow, quien en 1928 explicó el escape de partículas alfa de la gran barrera de potencial confinada en el núcleo, como resultado de un decaimiento alfa radioactivo. Si una partícula tunela al salir de un pozo de potencial, el siguiente problema sería investigar si la partícula puede tunelar a través de una barrera de potencial. En 1981, Gerd Binnig, Heinrich Rohrer y sus colegas (Binnig, et al, 1982) en el Laboratorio de Investigación IBM (Zurich, Suiza), aplicaron este concepto de tunelamiento y obtuvieron la primera imagen STM de una superficie de Au (110) con resolución atómica en condiciones de alto vacío (UHV) a temperatura ambiente. Este logro les valió a Binnig y Rohrer el Premio Nobel de Física en 1986 por el diseño de un Microscopio de Efecto Túnel (STM). A partir de ese momento, el STM ha tenido un gran impacto tecnológico y fundamental que permite 'observar los átomos' en el espacio real.

Mientras el fenómeno de tunelamiento fue comprendiéndose en el transcurso del tiempo, Binnig y Rohrer diseñaron su microscopio, en ese momento el campo de la microscopia de sondas de barrido (Scanning Probe Microscopy, SPM) estaba empezando. Varios otros microscopios de sondas de barrido con alta resolución se han desarrollado a partir de entonces,



POSGRADO

con las técnicas más populares siendo: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía de Fuerza Magnética (MFM), Microscopía de Fuerza Electrostática (EFM), etc.

En cuanto a las superficies exploradas con el STM tenemos al Grafito, el cual es termodinámicamente más estable de todas las formas alotrópicas más comunes del carbono. El grafito es de color negro a simple vista y tiene una estructura en capas. Cada capa (Grafeno) está compuesta de un arreglo planar de átomos de carbono, formando un panal de abejas.

En cuanto al Grafeno, éste ha sido estudiado teóricamente en 1947 por P. R. Wallace (Wallace, 1947) como un ejemplo en un libro de texto para cálculos en Física del Estado Sólido. Además, las estructuras tipo Grafeno ya se conocían desde 1960 (Forbeaux, et al, 1998; Oshima, et al, 200; Novoselov, et al, 2004; Ouerghi, et al, 2010), pero hubo dificultades experimentales en aislar una monocapa estable. Esto fue sin embargo una sorpresa completa el año 2004, cuando Andre Geim, Konstantin Novoselov y sus colaboradores de la Universidad de Manchester (UK) y el instituto Microelectronic Technology en Chernogolovka (Rusia), tuvieron éxito en lograr aislar una monocapa de Grafeno. Estos autores publicaron sus resultados en Octubre del 2004 en la revista Science (Novoselov, 2004).

En este artículo describen la fabricación, identificación y caracterización del Grafeno. Usaron un método simple y efectivo de exfoliación mecánica, para extraer monocapas de Grafeno a partir de un cristal de grafito, usando una cinta adhesiva y luego transfirieron esas monocapas a un sustrato de silicio. Hoy en día existen varios métodos de elaboración de monocapas de Grafeno, uno de ellos es el crecimiento de películas de Grafeno a partir de un sustrato de Carburo de Silicio (SiC), mediante la sublimación de átomos de Silicio (Ouerghi, 2010).



POSGRADO

Cabe mencionar que desde el descubrimiento del grafeno se han realizado un sinnúmero de tesis y artículos relacionados con la obtención de este material, sus propiedades y sus aplicaciones, muchos de estos publicados en la revista Nature, o en las páginas de divulgación científica CONRICYT, EBSCO y GALE CENGAGE learning, Redalyc, DIALNET, entre otras.



JUSTIFICACIÓN

El grafeno ha sido investigado ampliamente tanto teóricamente desde hace algunas décadas, como experimentalmente con su obtención en los laboratorios desde hace algunos años, por lo que existe mucha investigación sobre este material, y sería de gran utilidad tener una recopilación ordenada de todos estos resultados, de tal manera que sirva de apoyo a futuras investigaciones sobre el tema.

HOPÓTESIS

Mediante una investigación bibliográfica, se podrá mostrar que el grafeno, con sus muy variadas características y propiedades, está sustituyendo a algunos materiales y mejorando las características de otros.

OBJETIVO PRINCIPAL

Realizar la investigación documental sobre los trabajos realizados acerca del grafeno, el cual ha sido ampliamente estudiado a partir de su descubrimiento.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Realizar la búsqueda y revisión bibliográfica, artículos, tesis y trabajos relacionados con el grafeno.
2. Clasificar la información obtenida por temas
3. Realizar una descripción general de los estudios efectuados acerca del grafeno
4. Explorar acerca de los métodos de obtención del grafeno
5. Identificar y enumerar las características del grafeno
6. Sintetizar y mencionar las aplicaciones más relevantes del grafeno

MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar un estudio del Estado del Arte del Grafeno, se utiliza principalmente la literatura pertinente a los antecedentes (historia) del grafeno, así como las formas de obtener el grafeno ya sea puro o combinado y sus aplicaciones actuales y futuras.

Para poder realizar la investigación documental se inició con la recolección de información de fuentes electrónicas y bibliografía existente, se seleccionaron los textos con la información pertinente, para poder elaborar el análisis de dichos textos, fijándonos las metas de elaborar la descripción general de las investigaciones ya realizadas desde el descubrimiento del grafeno en el año 2004, identificando las tendencias teóricas y metodológicas de la información que se recopila.

Las preguntas centrales que orientaron el proceso de selección y descripción documental fueron:

- ¿Qué es el grafeno?
- ¿Qué propiedades tiene el grafeno?
- ¿Cuáles son los métodos de obtención del grafeno?
- ¿Qué avances han tenido los métodos de obtención del grafeno?
- ¿Cuáles son sus aplicaciones actualmente?
- ¿Cuáles serían las futuras aplicaciones del grafeno?

Para poder contestar a las preguntas de investigación se determinaron las siguientes etapas de desarrollo

- a) Identificar las fuentes de información
- b) Definir criterios de clasificación
- c) Análisis de la información
- d) Elaboración del documento analítico



POSGRADO

En la primera etapa se revisó la literatura encontrada en investigaciones descritas tanto en tesis como en artículos de revistas científicas que se obtuvieron por medio del Consorcio Nacional de Recursos de Información Científica y Tecnológica (CONRICYT)¹, la cual permite el acceso a recursos de información científica y tecnológica a instituciones y universidades en las que se realicen investigaciones, y en el caso de la Universidad Tecnológica de Nezahualcóyotl, los recursos a los que se permite el acceso son EBSCO² y GALE CENGAGE learning³. También se tuvo acceso a los recursos de las bases de datos de Redalyc⁴ y DIALNET⁵, los cuales tienen el sistema "open acces" para la obtención de información.

En la segunda etapa, los criterios que se determinaron para la selección y clasificación de documentos fueron investigaciones acerca de la obtención del grafeno realizadas desde 2004, artículos científicos e innovaciones tecnológicas, con lo que se dio paso a la recolección de información de las investigaciones.

En la tercera etapa y una vez recopilada la información, se inició con la interpretación analítica que permitió abordar las relaciones y divergencias de cada documento.

Por último se procedió a la redacción del documento en el cual se encuentra la definición del grafeno, sus formas de obtención, las aplicaciones presentes y aplicaciones en las que se pretende emplear en un futuro.

¹ El CONRICYT participan más de 500 universidades, institutos, centros de investigación y posgrados en todas las áreas del país. <http://www.conricyt.mx/>

² Base de datos de información científica. <http://search.ebscohost.com/>

³ Base de datos de información científica.
<http://find.galegroup.com/menu/commonmenu.do?userGroupName=fondoconacyt>

⁴ Sistema de Información Científica. <http://www.redalyc.org/home.oa>

⁵ Portal de difusión de la producción científica hispana. <http://dialnet.unirioja.es/>

Resultados

1.0 Fundamentos

1.1 El Carbono

El carbono es un elemento ubicuo y al mismo tiempo uno de los más versátiles, se encuentra en todo el sistema solar y no sólo es básico en las moléculas que forman a los seres vivos, sino que también tiene muchas aplicaciones tecnológicas con los materiales que se derivan de éste (Ganham, 2000).

La versatilidad del carbono le permite formar largas cadenas de átomos que pueden ser lineales ramificadas o formar ángulos, y la capacidad de enlazamiento múltiple le permite formar dobles y triples enlaces consigo mismo y con otros elementos debido a que cada uno de sus átomos puede compartir hasta 4 electrones con otros átomos

El carbono tiene la capacidad de formar diversos arreglos cristalinos, o alótropos. Los alótropos más comunes del carbono puro son el diamante y el grafito y aunque ambos materiales están formados solamente por átomos de carbono, sus características son muy distintas; el diamante es cristalino, con gran dureza, un excelente aislante eléctrico y su costo es alto, en tanto el grafito es opaco, blando y por su abundancia relativa es más barato.

En las últimas décadas se han encontrado numerosas aplicaciones potenciales debido a la síntesis de nuevos alótropos nanométricos de carbono.

El carbono posee 6 electrones que se distribuyen en orbitales atómicos de acuerdo a la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^2$, los electrones de valencia localizados en la capa externa son los que se encuentran disponibles para permitir la formación de enlaces dando lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes (Ganham, 2000; Rodríguez, 2012). Los enlaces que se pueden formar con el átomo de carbono son principalmente:

POSGRADO

a) Hibridación sp^3 (enlace simple C-C)

En este caso el carbono genera cuatro orbitales dispuestos en forma de tetraedro, surgiendo esta hibridación por la mezcla de un orbital s con tres orbitales p que forman cuatro orbitales híbridos equivalentes y extraordinariamente fuertes. Los orbitales híbridos se orientan tan alejados como es posible, ubicándose en los vértices del tetraedro regular con enlaces de 109.5° . Los cuatro enlaces formados son enlaces covalentes sigma (σ) que tienen por función conferir estabilidad estructural a la molécula

b) Hibridación sp^2 (enlace doble C=C)

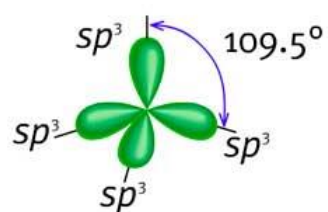
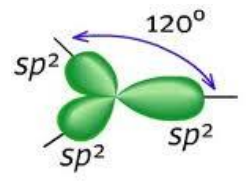
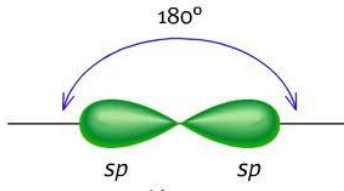
En la hibridación sp^2 se generan tres orbitales híbridos con enlaces dobles debido a que el orbital atómico 2s se combina con dos orbitales 2p. Al formarse el enlace doble entre dos átomos cada uno orienta sus orbitales híbridos con un ángulo de 120° y el orbital no hibridado queda perpendicular al plano de los 3 orbitales sp hibridados. A este enlace se le denomina π (Pi) y la separación entre los carbonos se acortan, este enlace es más débil que el enlace sigma, y por lo tanto más reactivo

c) Hibridación sp (enlace triple $C \equiv C$)

En el enlace triple el carbono hibrida un orbital s con un orbital p, los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ no se hibridan formando un ángulo de 180° y en consecuencia la geometría molecular es lineal, por lo que sus electrones se encuentran débilmente ligados.

En la Tabla 1.1 se pueden observar los orbitales híbridos, permitiendo ver que la forma en que se disponen los átomos de carbono en el espacio está íntimamente ligado con el tipo de hibridación que se haya producido en sus orbitales y, por ello, éste átomo posee una amplia variedad de formas alotrópicas con características y propiedades muy variadas.

POSGRADO

Configuración electrónica	Geometría
Tabla 1.1 Configuración electrónica del átomo de carbono en estado basal, estado excitado y estado hibridado <small>(fuente de las imágenes http://qcamt.blogspot.mx/2012/10/uniones-covalentes-simples-dobles-y.html)</small>	
<p>Estado basal</p> $\text{C} \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad 2s \quad 2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z \end{array}$	
<p>Estado excitado</p> $\text{C} \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad 2s \quad 2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z \end{array}$	
<p>Hibridación sp^3</p> $\text{C} \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3 \end{array}$	
<p>Hibridación sp^2</p> $\text{C} \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2 \quad p \end{array}$	
<p>Hibridación sp</p> $\text{C} \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad sp \quad sp \quad p \quad p \end{array}$	

1.2 Alótropos de carbono

Los alótropos de carbono (Rodríguez, 2012; Neto, 2009) se pueden clasificar en base a su hibridación como se muestra en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Alótropos de carbono	
Estructuras	Alótropos
Hibridación sp^3	Diamante <ul style="list-style-type: none"> • Cúbico • Hexagonal (Lonsdaleita)
Hibridación sp^2	Grafito <ul style="list-style-type: none"> • hexagonal • Romboedral Grafeno
Hibridación sp	Carbinos <ul style="list-style-type: none"> • α-carbino • β-carbino Caoita
$sp^3 + sp^2 + sp$	Carbono amorfo Carbono vítreo Negro de carbono
sp^n (con $3 > n > 1$)	Fullerenos Nanotubos de carbono

Durante mucho tiempo se consideró que el carbono sólo formaba dos estructuras primarias: el diamante y el grafito, las cuales han sido estudiados ampliamente desde hace siglos.

POSGRADO

El diamante está formado por átomos de carbono con una hibridación sp^3 en la que cada átomo está unido a otros cuatro en una disposición tetraédrica que conforma una red tridimensional de enlaces covalentes que le proporcionan al diamante las propiedades de alta dureza, excelente conductividad térmica, comportamiento térmico aislante, transparencia óptica y elevado punto de fusión.

La estructura del grafito es enteramente diferente a la del diamante, presenta una hibridación sp^2 lo que ocasiona que sus orbitales estén distribuidos en una forma trigonal plana con ángulos de 120° entre sí. Cada átomo se encuentra unido covalentemente a otros tres átomos de carbono en una malla de distribución hexagonal por enlaces tipo Van der Waals, y en consecuencia, el grafito presenta una elevada anisotropía. En el plano el grafito es un buen conductor eléctrico y térmico, mecánicamente sus planos pueden deslizarse fácilmente unos sobre otros.

En décadas recientes el estudio del carbono ha revelado numerosas aplicaciones potenciales como consecuencia de la síntesis de los nuevos alótropos nanométricos de carbono. En 1985, los químicos Robert Curl, Richard E. Smalley y Harry Kroto encontraron la molécula de carbono en una forma de balón de fútbol (Buckyball), seis años después en 1991, Sumio Ijima identificó la red de panal cilíndrico ensamblada formada por carbonos, a lo que denominó nanotubos de carbono. En el 2004, André Geim y Konstantin Novoselov pudieron obtener una red de panal bidimensional formada por átomos de carbono llamada Grafeno, que puede definirse como un material bidimensional donde cada átomo de carbono se une y forma una lámina plana con estructura semejante a la de un panal de abeja.

1.3 Grafano

En enero del año 2010 la revista Science reportó el descubrimiento del grafano, también en la Universidad de Manchester. El grafano posee una estructura monocapa similar a la del grafeno, con la diferencia de que los átomos de carbono, además de estar enlazados entre sí, lo están también a átomos de hidrógeno ubicados a ambos lados de la capa. A diferencia del grafeno, el grafano no conduce la corriente eléctrica. Los enlaces con el hidrogeno 'amarran' los electrones responsables de la buena conductividad eléctrica del grafeno, convirtiéndolo en un aislante. No obstante, el grafano mantiene las buenas propiedades mecánicas de su antecesor: muy buena resistencia mecánica, alta densidad y flexibilidad. Al calentar a una temperatura suficientemente alta el hidrogeno se elimina, y el grafano se convierte de nuevo en grafeno.

En principio, controlando la ubicación de los átomos de hidrogeno en la malla del grafeno sería posible construir materiales aislantes con regiones intermedias conductoras -principio de operación de infinidad de dispositivos grafano electrónicas-. Pero quizás lo más importante sea que el descubrimiento del grafano abre las puertas a muchas otras modificaciones. Con el grafeno conductor en un extremo, y el aislante grafano en el otro, no es difícil vislumbrar una gran familia de nuevos materiales que aparecerán al sustituir el hidrógeno por átomos de otro tipo. Por ejemplo, en principio parece posible sustituir el hidrógeno, o parte de él, con flúor, cuyas posibilidades de enlace con el carbono son similares a las del hidrógeno. Así se obtendría un nuevo material con propiedades diferentes al grafeno y al grafano. Geim y Novoselov, quienes dirigen el grupo de investigaciones de la Universidad de Manchester, han expresado: "La industria moderna de semiconductores utiliza todos los elementos de la tabla periódica, aislantes, semiconductores y metales. Pero ¿Qué tal si un solo material pudiera ser modificado para cubrir el espectro completo necesario en todas las aplicaciones electrónicas?" Dada la

POSGRADO

gran cantidad de investigadores trabajando actualmente en este sentido, es muy posible que tales materiales aparezcan mucho antes de lo que se pudiera imaginar.

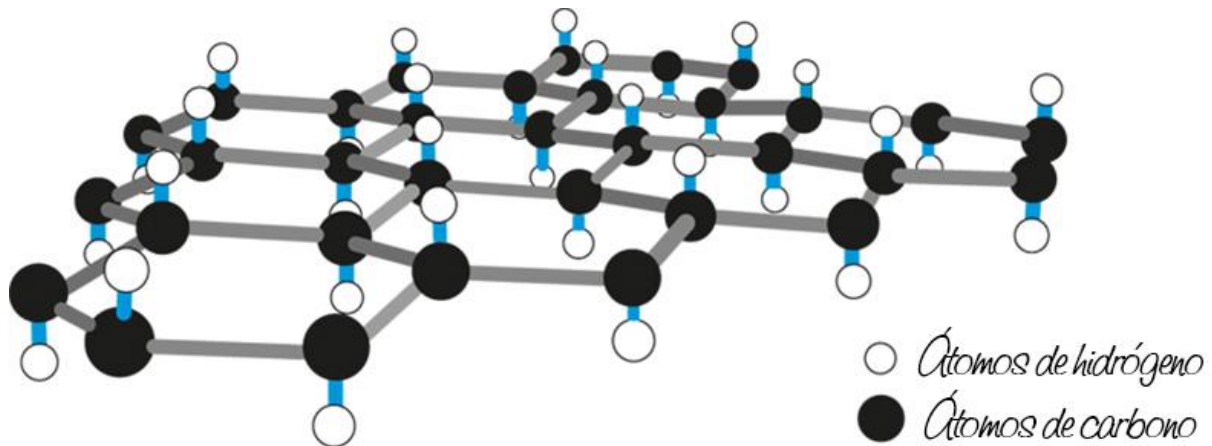


Figura 1.1. Estructura del grafano

2.0 Grafeno

2.1. Definición de Grafeno.

En los años 30 del siglo XX, Pierls y Landau (Barrios, 2012) determinaron desde un punto de vista teórico que no podía existir un orden cristalino de largo alcance en cristales bidimensionales porque eran termodinámicamente inestables. En los años 80 y 90 del siglo pasado, varios grupos de investigación intentaron crear capas individuales de grafito rompiendo mecánicamente los cristales tridimensionales, sin embargo, como se mencionó en el capítulo anterior, el avance definitivo se dio en 2004, cuando André Geim y Konstantin Novoselov consiguieron obtener una sola capa de grafito y medir sus propiedades electrónicas, recibiendo por ello el premio Nobel 2010. Este logro abrió las puertas al estudio de las propiedades de esta forma alotrópica bidimensional.

El Grafeno es una estructura nanométrica bidimensional de átomos de carbono fuertemente cohesionados en una superficie ligeramente plana, con ondulaciones, de un átomo de espesor, con una apariencia semejante a una capa de panal de abejas (Figura 2.1). Por su configuración atómica hexagonal, esta laminilla compuesta por anillos de benceno desprovistos de sus átomos de hidrógeno, es considerada para el entendimiento de las propiedades de los alótropos de carbono (Rodríguez, 2012).

POSGRADO

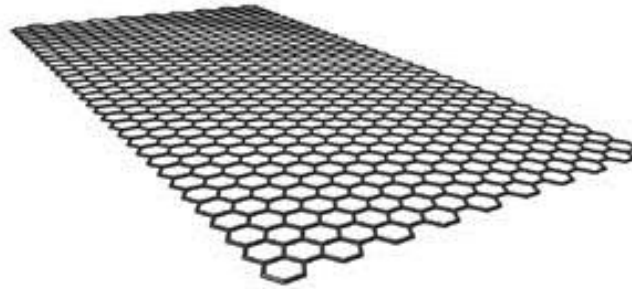


Figura 2.1. Representación esquemática de una lámina de Grafeno. (Fuente de la imagen moldes y matrices inTEC)

Podríamos decir que el grafeno es la materia prima de otros alótropos del carbono, puesto que puede plegarse para formar Fullerenos, enrollarse para formar nanotubos de carbono o apilarse para formar grafito (figura 2.2).

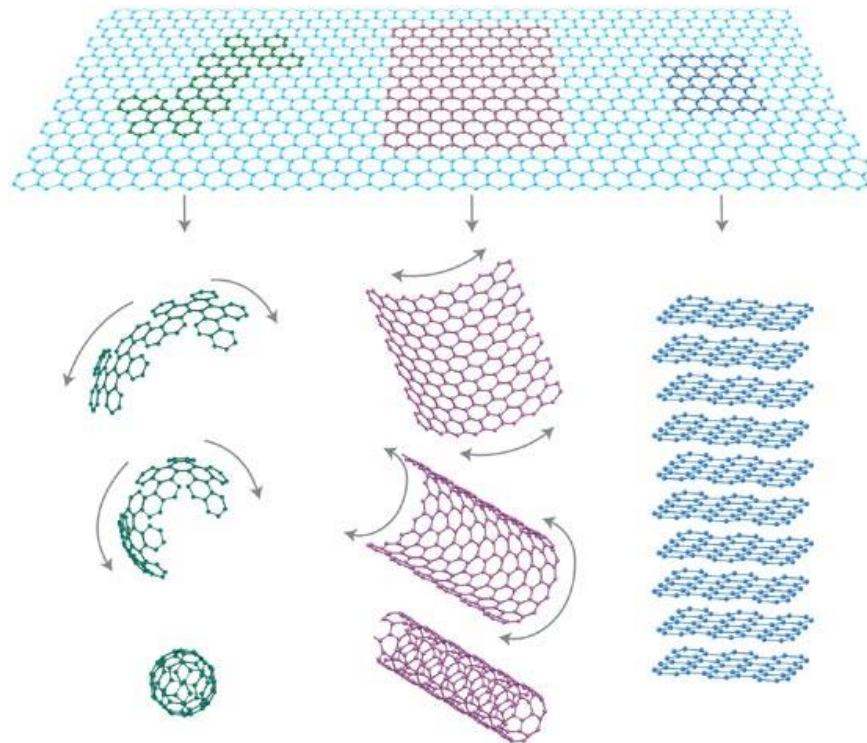


Figura 2.2 Grafeno: Materia prima para otros alótropos de carbono. Fuente de la imagen Nature Materials, 6, 183 (2007).

POSGRADO

Cabe mencionar que en el grafito los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , esto significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal) y que un orbital Π perpendicular a ese plano quede libre (estos orbitales deslocalizados son fundamentales para definir el comportamiento eléctrico del grafito). El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte, sin embargo las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales Π , y son mucho más débiles. Se podría decir que el grafito está constituido por capas de grafeno superpuestas. Esta estructura laminar hace que el grafito sea un material marcadamente anisótropo.

2.2. Propiedades del grafeno

Las extraordinarias características del grafeno se derivan del espesor de un solo átomo de carbono que tiene, por lo que se han dirigido los esfuerzos de la investigación científica para poder comprender estas características de entre las que se pueden destacar:

- Es casi completamente transparente y tan denso, que ni siquiera el helio lo atraviesa.
- Es más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante.
- Prácticamente no presenta efecto Joule
- Tiene alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de efecto de campo (Field-Effect Transistor o FET, en inglés)

POSGRADO

- Tiene un gap de energía nulo, lo que hace que ese material se comporte como un metal y semiconductor.
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.⁶

Las propiedades del grafeno (Rodríguez, 2012) se pueden definir más específicamente en electrónicas, eléctricas, mecánicas, térmicas y químicas.

- Propiedades electrónicas del grafeno

El grafeno tiene un arreglo hexagonal de átomos de carbono con una hibridación tipo sp^2 , este tipo de hibridación conduce a una estructura trigonal plana en la que cada átomo de carbono forma un enlace covalente σ con otros tres átomos vecinos, el orbital $2p_z$ remanente puede visualizarse como un par de lóbulos orientados perpendicularmente al plano, lo que origina un solapamiento lateral entre éstos, dando lugar a un estado electrónico no localizado denominado orbital π . El electrón que se encuentra en estos orbitales está débilmente ligado, lo que le permite saltar de orbital a orbital, tomando la forma de una distribución electrónica continua por arriba y por debajo del plano del grafeno. La gran movilidad de los electrones π no localizados en las direcciones paralelas al plano, es lo que determina las propiedades electrónicas de este material.

- Propiedades eléctricas del grafeno

Para poder analizar las propiedades eléctricas del grafeno se tiene que analizar primero su estructura de bandas. La estructura de las bandas de valencia y conducción se tocan en seis puntos llamados los puntos de

⁶ Vanessa García Martínez, “Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo” (Tesis de Maestría, Universidad de Oviedo, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2013)

POSGRADO

Dirac correspondientes a las esquinas de la primera zona de Brioulli. Dado a la periodicidad de la red recíproca el número de puntos independientes se reducen a 2.

Puesto que cada átomo cede un electrón del orbital 2p a las bandas, se tendrá la banda de valencia totalmente llena y la de conducción totalmente vacía.

El nivel de Fermi cuando el material es neutro se sitúa en esos puntos. Por lo tanto con excitaciones a bajas energías los electrones se pueden pasar a la banda de conducción.

El hecho de que las bandas de valencia y conducción toquen en los puntos de Dirac hacen que el grafeno no tenga GAP.

- Propiedades mecánicas del grafeno

Existen básicamente tres esfuerzos o cargas a los que un material puede ser sometido y son tensión, compresión y corte. Todos ellos caracterizan de manera importante a un material, sin embargo es el ensayo de tensión el que más información proporciona. De acuerdo a los estudios realizados, el grafeno exhibe un módulo de Young elástico de ~ 1 TPa, lo que lo revela como un material altamente rígido, es decir, admite tensiones muy elevadas antes de romperse y sin embargo simultáneamente presenta elevada flexibilidad que se evidencia en la formación de pliegues y dobleces en sus hojas.

- Propiedades térmicas del grafeno

La respuesta de un material a la aplicación de calor es definida como propiedad térmica. La conductividad térmica es la propiedad que caracteriza la habilidad

POSGRADO

de un material para transferir calor, y en este sentido, la conductividad térmica del grafeno es mayor a la de cualquier otro material conocido. El valor de conductividad obtenido del grafeno en 2008 fue de 5000 W/mK a temperatura ambiente, el cual corresponde al límite superior de los valores más altos reportados para envoltorios de nanotubos de carbono de pared simple.

- Propiedades químicas del grafeno

Considerando al grafeno como un sistema conjugado extendido, éste es de 100 a 1000 veces más grande que las moléculas orgánicas típicas, por lo tanto, la funcionalización de estas redes gráficas constituye toda una inauguración en la síntesis de nuevas moléculas híbridas. La extensión en laminillas permite que diversas moléculas y átomos puedan ser unidos en ambos lados de las hojas, lo que crea estructuras únicas.⁷

2.3. Conductividad del grafeno y otros materiales.

La conductividad de los materiales es la propiedad de los cuerpos o materiales que permiten el paso del calor o la electricidad a través de si o que son buenos conductores de estos. La conductividad en este sentido guarda relación con el concepto de propiedades de los materiales, esto es, las diversas características que puede presentar un material determinado al exponerse a diversos fenómenos. Cualquier tipo de conductividad es importante para determinar la eficiencia que tendrán distintos elementos a la hora de utilizarse para un fin específico. Las más relevantes son la que guardan relación con la capacidad de un elemento de conducir electricidad o de conducir calor. Tenemos diferentes tipos de conductividad, entre los cuales destacaremos la conductividad eléctrica y la conductividad térmica

⁷ Claramaría Rodriguez Gonzalez “Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos”(Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012), 8-11.



POSGRADO

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un material en concreto para ser medio de transferencia de electricidad. Los metales suelen ser los elementos que tienen un mayor grado de conductividad, destacándose el oro y el cobre. La electricidad también puede circular por el agua, dependiendo de la concentración de sales disueltas en ésta.

En cuanto a la conductividad térmica, esta refiere a la capacidad que ofrece un material determinado para la transportar energía calórica. Como es sabido, un cuerpo caliente es aquel cuyas partículas se mueven a un nivel microscópico; el calor y el movimiento tienen una estrecha relación. Cuando un cuerpo calienta a otro, le está transfiriendo a sus partículas internas parte de ese movimiento. No obstante, si el susodicho cuerpo es reticente a calentarse, esto significará que las partículas que lo componen son reticentes a incorporar movimiento. El concepto de conductividad térmica es importante, por ejemplo, para el desarrollo de aislantes.

A continuación se muestra una comparación de los valores de conductividad del grafeno con otros materiales



Tabla 2.1. Valores de conductividad de materiales.

Propiedades	Grafeno	Plata	Oro	Cobre	Aluminio	Acero
Conductividad térmica	5000 W/(K·m)	420 W/(K·m)	317 W/(K·m)	400 W/(K·m)	240 W/(K·m)	79 W/(K·m)
Conductividad eléctrica	$0.96 \cdot 10^6$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$	$0.68 \cdot 10^6$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$	$0.45 \cdot 10^6$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$	$0.60 \cdot 10^6$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$	$0.38 \cdot 10^6$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$	$0.10 \cdot 10^6$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$

Como se puede observar en la tabla 2.1 el grafeno tiene propiedades de conductividad mayores a las de los demás metales.

POSGRADO

Para la conductividad eléctrica cabe mencionar que la de forma similar a como la presencia de iones en una disolución de electrolitos le confiere determinadas cualidades específicas -entre otras, la conducción de la corriente eléctrica también contribuyen a facilitar el paso de la corriente eléctrica entre dos puntos de un metal. Esta propiedad es la que aprovechan los equipos que se utilizan para medir la actividad eléctrica

Cualquier material conductor eléctrico, se opone al paso de la corriente eléctrica y ofrece una resistencia que puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

donde:

R = Resistencia (Ω).

ρ = Resistencia específica ($\Omega \cdot m$).

L = Longitud (m).

A = Superficie (m^2).

La resistencia específica (ρ) también se denomina resistividad del conductor. Tratándose de conductores metálicos, la resistividad depende únicamente de las características del conductor. Cuando se trata de una disolución química, además de la naturaleza eléctrica (radio iónico, carga eléctrica, grado de disociación y movilidad iónica) de las sustancias disueltas en el medio (electrolitos), la resistividad depende de las características del disolvente, normalmente agua y de la temperatura.

En aplicaciones físico-químicas es frecuente utilizar las magnitudes inversas; es decir, utilizar el valor $1/V$ para referirse a la variable V. De ahí que, a la magnitud inversa ($1/R$) de la resistencia eléctrica (R) se la denomine conductancia ($G = 1/R$). La conductancia se expresa en Siemens (S). Un Siemen equivale a un Ω^{-1} . Hace algunos años, al Ω^{-1} se le denominaba "mho", por su relación inversa con el "ohm"; actualmente, esta expresión, lo mismo que sus múltiplos o submúltiplos ("mmho"), no debe ser utilizada.

POSGRADO

Frecuentemente, para la medida de la resistencia que ofrece un conductor al paso de la corriente eléctrica se utiliza la conductividad específica (K), que se define como la conductancia (G) que presenta un prisma de dicho conductor, de 1 m² de sección y 1 m de longitud. De lo anteriormente expuesto se desprende que:

$$K = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A}$$

donde:

K = Conductividad específica (S•m⁻¹)

R = Resistencia (Ω).

L = Longitud (m).

A = Superficie (m²).

La conductividad específica se expresa en Siemens por metro (S•m⁻¹), que equivalen a Ω⁻¹•m⁻¹. Para facilitar los cálculos y evitar el uso de decimales, es habitual utilizar otras unidades, tales como el S•cm⁻¹, que es cien veces menor que el S•m⁻¹, el dS•m⁻¹ (decisiemen por metro), el mS•cm⁻¹ (milisiemen por centímetro) ó los μS•cm⁻¹ (microsiemen por centímetro).

la unidad de conductividad térmica se define, para un cuerpo homogéneo isótropo, como el flujo térmico de un vatio, sin intercambio de materia, entre dos planos paralelos de un metro cuadrado de superficie de un objeto con un metro de espesor y una diferencia de temperatura entre ellos de un grado Kelvin. Se mide por tanto en **W/(K•m)** (vatios por Kelvin y metro), equivalente a **J/(s•K•m)** (Julios por segundos, Kelvin y metro).

En cuanto a la conductividad térmica en el SI se representa por la letra griega λ (lamda). En Estados Unidos se suele utilizar la letra *k*. La conductividad térmica viene determinada por la **Ley de Fourier**:

$$\lambda = \frac{\dot{q}}{|\nabla T|}$$

dónde:

\dot{q} , es el flujo de calor (por unidad de tiempo y unidad de área).

∇T , es el gradiente de temperatura.

Un material con una conductividad térmica de 1 vatio por metro y kelvin indica que 1 J de calor se propaga por este material en 1 segundo entre dos caras que tienen una diferencia de temperatura de 1 K, una superficie de 1 m² y un espesor de 1 m.

También es importante mencionar que existen aparatos que miden la conductividad eléctrica y la conductividad térmica

2.4. Publicaciones de grafeno por año

A diferencia de lo que pueda parecer a primera vista, el impacto del descubrimiento de cada uno de los materiales gráfiticos en la sociedad, en general, y en la comunidad científica, en particular, ha sido muy distinto. Así, hasta finales del siglo XX, sólo se conocían las tres formas básicas de carbono: diamante, grafito y carbono amorfo. Fue a mediados de la década de los '80 cuando se descubrió el primer fullereno ; en los 25 años transcurridos desde entonces se han publicado alrededor de 12000 artículos sobre fullerenos.

A principios de la década de los '90 se publicó el primer trabajo sobre nanotubos de carbono; a día de hoy hay 35000 artículos sobre estos materiales, lo que hizo pensar a los investigadores que la revolución en la Nanotecnología ya se había producido. Sin embargo, en 2004, como se ha mencionado

POSGRADO

antes, Novoselov, Geim y colaboradores mostraron que era posible aislar una lámina de grafito y era estable por lo que hasta el año 2011 ya se habían publicado más de 9000 artículos científicos sobre grafeno, con un incremento espectacular a partir del año 2004 como se muestra en la figura 2.3.

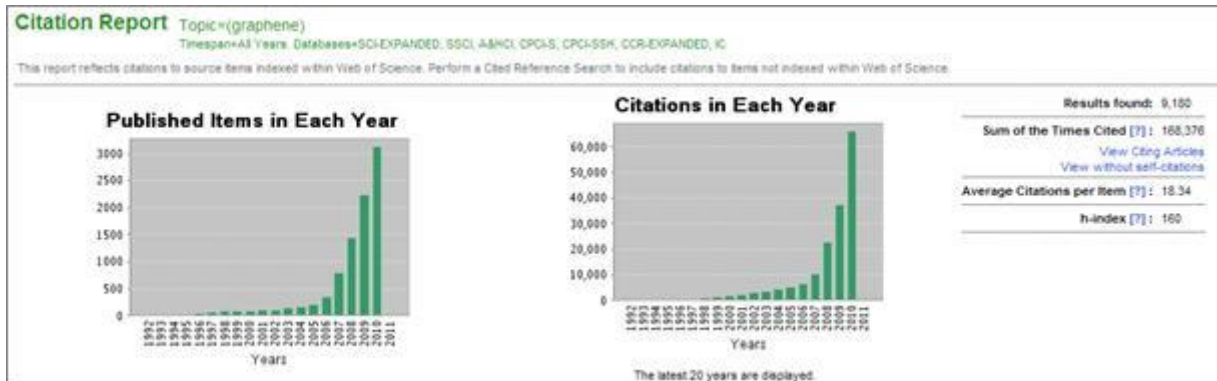


Figura 2.3 Evolución del número de artículos publicados sobre grafeno y citas a los mismos desde el año 1992 hasta nuestros días. El aumento exponencial producido a partir de 2004 es espectacular. En sólo 6 años, se han publicado más de 9000 artículos científicos en revistas del Science Citation Index y han sido citados más de 65000 ocasiones. Fuente: Web of Science.

La evolución en los últimos diez años en cuanto al número de publicaciones científicas bajo el tópico "grafeno", en buscadores científicos como Scopus o Scifinder, describe una clara tendencia exponencial que indica que se ha abierto un nuevo campo en la Nanociencia y Nanotecnología de los nanomateriales bidimensionales (Córdova, 2015) lo cual se muestra en la figura 2.4.

POSGRADO

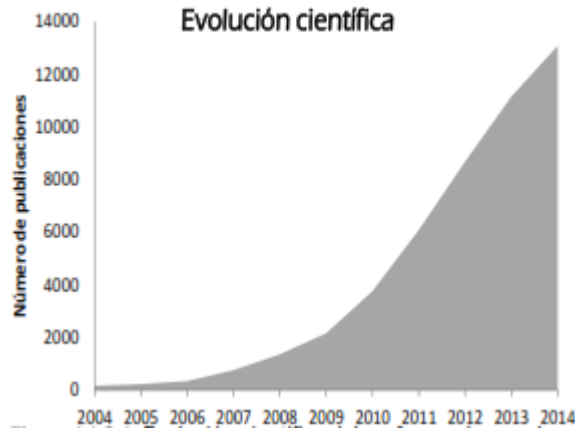


Figura 2.4 Evolución científica del grafeno: número de publicaciones por año (Fuenet de la imagen: Contribuciones del grafeno a la Nanotecnología, 2015)

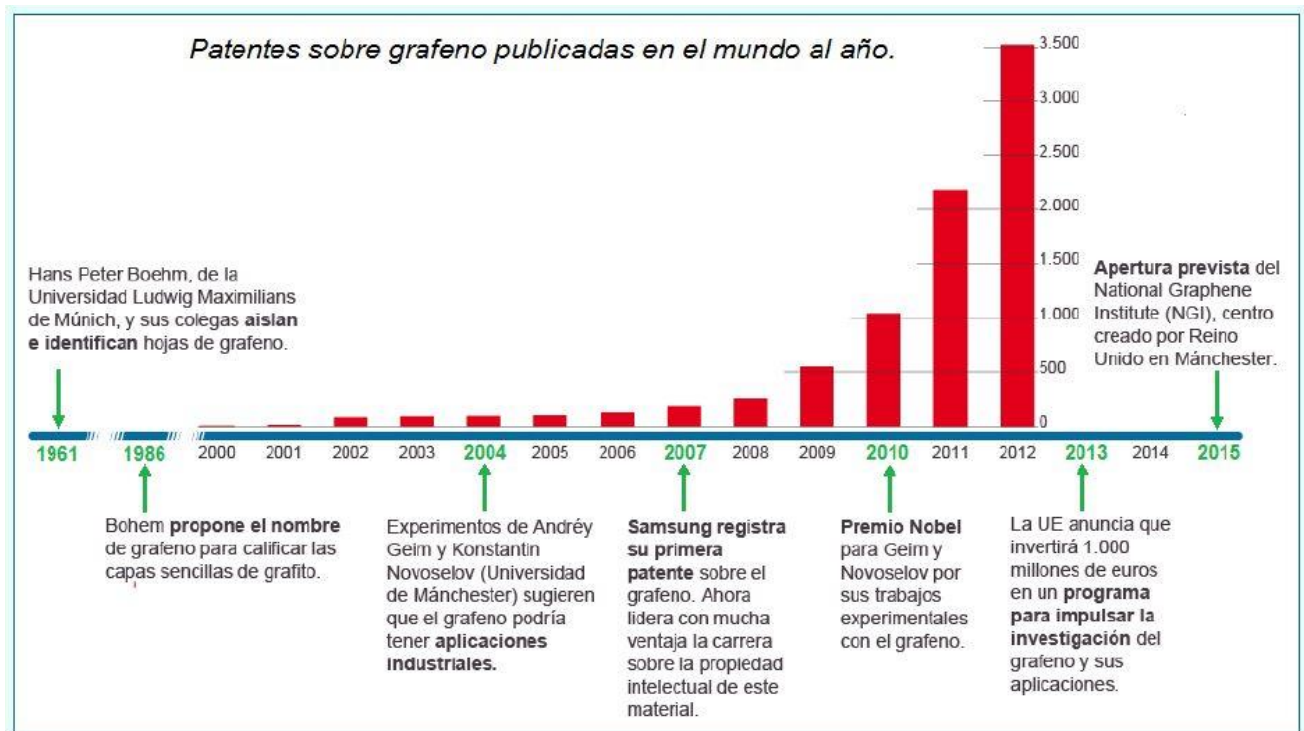


Figura 2.5 Patentes sobre grafeno publicadas en el mundo al año (Fuenet de la imagen: Contribuciones del grafeno a la Nanotecnología, 2015)

2.5. Líderes mundiales en la producción de grafeno

Los cinco años que han pasado desde que el GRAFENO se hizo popular para el mundo gracias a que recibió el Nobel en el 2010 hasta ahora han sido impresionantes a nivel de desarrollo científico, las publicaciones científicas en cada campo se cuentan por miles, destacando que son universidades y laboratorios de todo el mundo las que tratan de posicionarse en un conocimiento básico sobre el material mas importante sintetizado jamás por el ser humano.

Las expectativas que rodean al GRAFENO y la nanotecnología son abrumadoras, puesto que ha roto con la norma industrial que dice que un material tarda veinte años desde que se descubre hasta que se implementa, pues ya hay productos con GRAFENO con propiedades excepcionales. Cabe mencionar que España ocupa un campo importante tanto en producción como en exportación de grafeno, varias empresas españolas han alcanzado un alto grado de especialización en la escena internacional, sin embargo en China investigadores chinos asegura haber logrado redondear aún más el invento con una formulación alternativa del material que mejora algunas de sus prestaciones.

En un principio, este material podría hacer su debut en nuestras vidas con su uso en pantallas táctiles, luces en las paredes y baterías mejoradas. Pero un primer paso para que el grafeno sea rentable son las patentes, ya que es un material que todavía no ha dado el salto desde el laboratorio.

Según CambridgeIP, a fines de 2012 se contabilizaron 7.351 patentes de grafeno y de aplicaciones vinculadas con él. Un número considerable para un material descubierto hace casi una década. Las instituciones chinas poseen la mayoría (2.200), seguidas por Estados Unidos (1.754), lo que hace evidente la

POSGRADO

determinación de ambas potencias por capitalizar el futuro valor de este material de múltiples aplicaciones.

Curiosamente Reino Unido, país pionero en la investigación del grafeno con sus trabajos de 2004, apenas cuenta con 54 patentes, lo que ha llevado al ministro de Ciencia, David Willetts, a identificar este material como "prioridad de investigación nacional".

A nivel corporativo Samsung lleva la delantera, con un total de 407 patentes, seguida de la estadounidense IBM con 134.

Cabe mencionar que la Unión Europea también está haciendo esfuerzo para la inversión e investigación del grafeno.

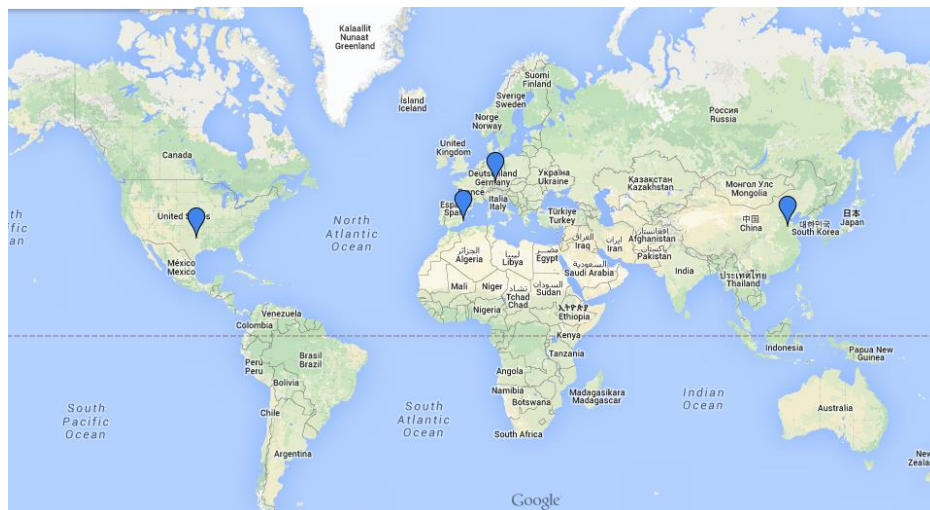


Figura 2.6. Mapa en dónde se muestra la mayor investigación de grafeno

2.6. Efecto hall cuántico en el del grafeno (Jiang, et al, 2007)

Considerando al grafeno como un sistema conjugado extendido, éste es de 100 a 1000 veces más grande que las moléculas orgánicas típicas. En los últimos veinte años ha habido un enorme interés en las propiedades electrónicas de los sistemas de baja dimensión de materia condensada, por ejemplo, electrones/huecos de dos dimensiones (2D) confinados en dispositivos semiconductores;



POSGRADO

heteroestructuras mesoscópicas que incorporan películas delgadas metálicas superconductoras, y/o ferromagnéticas. El interés en estos sistemas se debe principalmente al hecho de que, como las dimensiones del dispositivo se acercan a escalas de longitud microscópicas fundamentales, los efectos cuánticos se manifiestan fuertemente. Las propiedades electrónicas cuánticas de estos sistemas son comúnmente descritos por la ecuación de Schrödinger, en la que las cuasi-partículas se comportan no relativistamente con una masa efectiva finita. Recientemente, un gran interés ha surgido en otra clase de sistemas de materia condensada, donde la dinámica de portadores de carga aparece de manera efectivamente relativista con masa efectiva cero y las propiedades de transporte se rigen por la ecuación de Dirac. Este sistema fascinante y único es el grafeno: una sola lámina atómica de átomos de carbono de grafito que se organizan en una red en forma de panal. La disposición hexagonal de átomos de carbono en el grafeno se puede descomponer en dos subredes interpenetrantes de átomos de carbono con simetría de inversión entre ellos. Esta topología única proporciona una relación de dispersión de energía inusual. La dispersión de energía cerca de los puntos de la neutralidad de carga, denominado "Puntos de Dirac", es de particular interés, ya que el espectro de energía 2D es lineal, y por lo tanto los electrones siempre se mueven a una velocidad constante. Muchas de las propiedades electrónicas interesantes en el grafeno resultan de esta relación de dispersión que es análoga a la relativista, es decir, fermiones sin masa. De hecho, incluso antes del descubrimiento experimental del grafeno, la naturaleza distinta de los portadores de carga en una red hexagonal de carbono se ha especulado y se propuso tener importantes implicaciones en el transporte electrónico en los materiales de grafito, incluyendo los nanotubos de carbono de pared simple. En particular, el denominado efecto Hall cuántico semi-entero (QHE) muy inusual y una fase de Berry distinta de cero fueron descubiertas en el grafeno, la cual proporciona evidencia inequívoca de la existencia de fermiones de Dirac en

grafeno y lo distinguen de otros sistemas electrónicos convencionales 2D con una masa portadora finita.

2.7. Espectroscopía Raman del grafeno.

La espectroscopía de imagen Raman se ha utilizado históricamente para sondear características estructurales, electrónicas y de vibración de los materiales de carbono. En este caso se utiliza la toma de imágenes Raman para estudiar el grafeno en los siguientes aspectos:

- a) La formación de imágenes Raman junto a imágenes de contraste se puede utilizar para determinar de forma inequívoca el espesor del grafeno.
- b) La determinación de los ejes del grafeno utilizando espectroscopía Raman polarizada
- c) La toma de imágenes Raman de láminas de grafeno dobladas reveló el carácter de partículas de Dirac (2D) (una sola capa similar de grafeno) de los estados electrónicos y con la reducción de la velocidad de Fermi.
- d) También se ha estudiado el efecto de la alta deposición de la capa aislante (SiO_2 , HfO_2 , PMMA) con diversas técnicas en las propiedades del grafeno.

También se estudió el efecto de la alta temperatura de recocido y el dopaje molecular. La tensión uniaxial se aplica sobre el grafeno y la cepa se detecta por espectroscopía Raman. La abertura del gap de energía en el grafeno, que es fundamental para su aplicación, es posible mediante la aplicación de dicha cepa. Los resultados obtenidos por la toma de imágenes Raman ayuda al mejor entendimiento de las propiedades fundamentales de grafeno y podrían acelerar su aplicación en futuros dispositivos electrónicos (Shen, et al, 2008).

Se ha demostrado que el grafeno de pocas capas descansando en la parte superior de una superficie aislante no sólo es mecánicamente estable sino que



POSGRADO

también actúa como un verdadero gas de electrones/huecos de dos dimensiones. Se observa un cambio drástico en las propiedades electrónicas al pasar del grafeno de pocas capas al de una sola capa: la dispersión portadora puede ser descrita por la ecuación de Dirac e imita a los fermiones relativistas sin masa. La espectroscopía Raman confocal ha resuelto espacialmente la información sobre el espectro de vibración y la estructura de bandas electrónica a través del mecanismo de doble resonancia de dispersión Raman (Graf, et al, 2007).

Las investigaciones del Mapeo Raman de grafeno sobre sustrato transparente flexible se utilizan para observar el efecto de deformación. La sensibilidad de resistencia a la tracción de la banda de 2D del grafeno que se ha obtenido, y se encuentra que sea comparable a la de los nanotubos, lo que indica su potencial como un sensor de deformación ultrasensible. Por otra parte, la cepa uniaxial en el grafeno puede cambiar sus estructuras de bandas electrónicas, por ejemplo, la abertura del gap de energía, lo que sugiere el potencial para ajustar deseablemente las estructuras de bandas electrónicas del grafeno mediante la introducción de forma controlada de la tensión. Esto podría ser muy útil e importante para el desarrollo de la electrónica basada en grafeno. La distribución de la cepa local no uniforme también se revela por mapeo Raman. Esto requiere de extrema precaución cuando desarrollamos dispositivos de grafeno, especialmente grafeno tenso, ya que la estructura electrónica local puede diferir de una región a otra (Yu, et al, 2008).

En estudios de dispersión Raman en grafeno de una sola capa, en la que la densidad de los portadores son modulados por compuertas mediante el efecto de campo eléctrico, los acoplamientos de fonones ópticos de longitud de onda larga (la banda g) con fermiones de Dirac muestran cambios notables en la energía y la línea de ancho que son sintonizables por el efecto de campo eléctrico. En estos estudios, los métodos de Raman emergen como herramientas para el estudio de las propiedades únicas de los portadores de



POSGRADO

carga en el grafeno como simetría de partícula-hueco de fermiones de Dirac y el impacto del trastorno. La dispersión Raman ha sido una de las herramientas experimentales más importantes para estudios de las propiedades del grafito, grafito intercalado, nanotubos de carbono, etc. Experimentos recientes sobre grafeno han demostrado que la espectroscopía Raman puede ser utilizada para la caracterización de la muestra, y para la investigación de la estructura de fonones. En este estudio se encontró que las energías y los anchos de línea de los fonones ópticos de longitud de onda larga tienen una dependencia característica de densidad de portadores que revela la física clave, tales como la simetría partícula-hueco del acoplamiento electrón-fonón en el grafeno (Yan, et al, 2007)

3.0 MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL GRAFENO

Desde 2004 se han realizado una serie de trabajos para la obtención del grafeno aplicando diversas técnicas, las cuales se pueden agrupar como técnicas TOP DOWN⁸ y BUTTOM UP⁹. Las técnicas TOP DOWN son relativamente más sencillas que las técnicas BUTTOM UP, sin embargo la principal desventaja de esta técnica es la imperfección en la superficie de la estructura que podrían tener un impacto en las propiedades físicas y en la química de superficie. En la obtención BUTTOM UP el proceso es en esencia altamente controlado e involucra síntesis química compleja. En consecuencia, es de gran demanda desarrollar métodos simples y eficientes para la producción de láminas de grafeno con un tamaño controlado y grandes cantidades para su amplia gama de aplicaciones.

A continuación se mencionarán algunos de los trabajos que los investigadores han llevado a cabo para la obtención del grafeno.

3.1. Exfoliación micromecánica.

La exfoliación micromecánica (método de "scotch-tape") es el método por medio del cual fue obtenido por primera vez el grafeno, y es actualmente el método más eficaz y fiable para producir láminas de grafeno de alta calidad. La exfoliación micromecánica (Méndez, et al., 2012) es la separación de la capa más externa de un sólido en laminillas, hojuelas o escamas y consiste en someter una superficie limpia de cristal de grafito a un raspado fino de arriba hacia abajo, y luego extraer hojuelas extremadamente delgadas al descascarar varias veces con cinta adhesiva hasta que las hojuelas más delgadas son

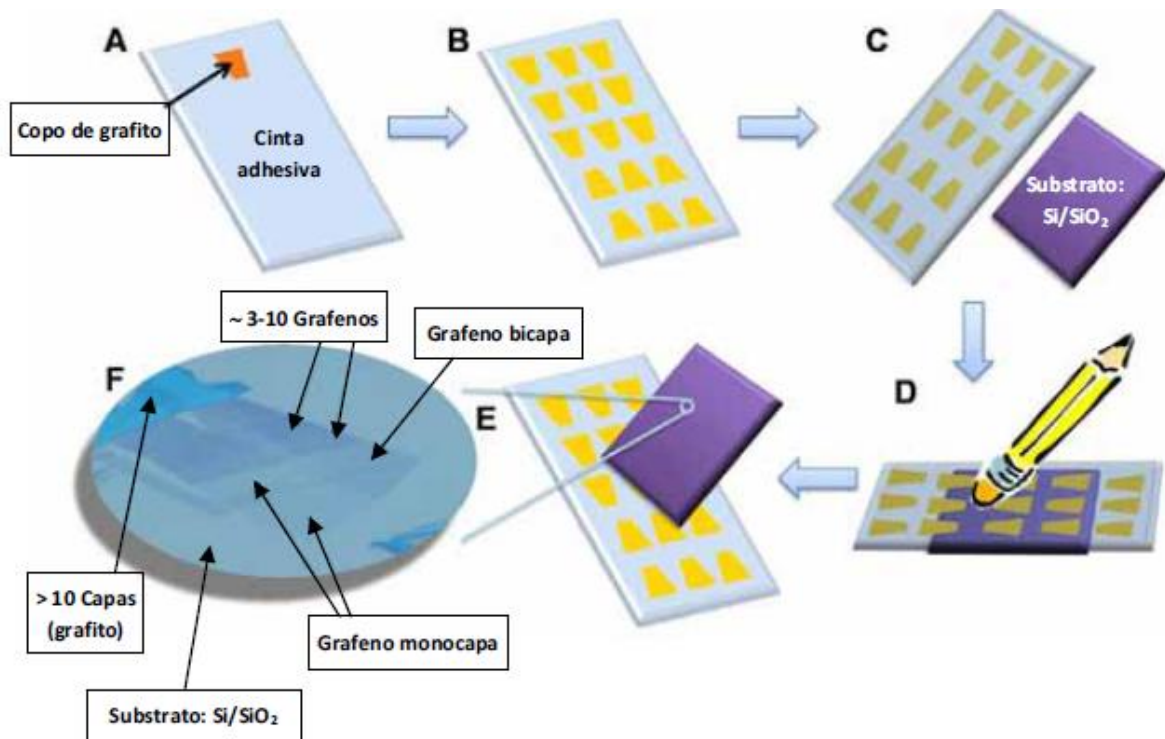
⁸ Parten de un patron generado a una escala mayor, despues se reduce a nanoescala, por su naturaleza no sonbaratos, son lentos y no es adecuado para la producción a gran escala

⁹ Comienzan con átomos o moléculas y se construyen con nanoestructuras, su fabricación es menos costosa.

POSGRADO

obtenidas, la mayor parte de las hojuelas son tridimensionales, esto quiere decir que son grafito, sin embargo entre estas se obtienen también bidimensionales que son grafeno y para identificarlas se utiliza microscopía óptica.

Con este procedimiento se obtienen cristalitas de grafeno de alta calidad, sin embargo, al ser un proceso manual, la identificación y obtención del material es considerablemente laboriosa, razón por la cual se están desarrollando y perfeccionando métodos de obtención redituables que permitan obtener el grafeno a bajos costos (Figura 3.1).



Proceso de exfoliación micromecánica de grafito. **(A)** Un copo de grafito es adherido a cinta adhesiva. **(B)** Se exfolia el copo en repetidas ocasiones, obteniéndose varios copos más finos. **(C)** Se presionan los copos contra una superficie limpia de Si/SiO_2 que actuará como sustrato. **(D)** Se frota con suavidad la parte trasera de la cinta adhesiva, asegurándose así un contacto entre los copos y el sustrato. **(E)** Se retira con cuidado la cinta, dejando láminas de grafenos sobre el sustrato junto con una gran cantidad de material grafitico. **(F)** Cuando se encuentran sobre un sustrato de Si/SiO_2 , las láminas de grafeno se pueden identificar con la ayuda de un microscopio óptico gracias a un fenómeno de interferencia provocado por la diferencia de recorridos ópticos, permitiendo discriminar entre grafenos de diferentes capas. Adaptado con permiso de la información suplementaria de Xu K., Cao P. and Heath J.R., *Nano Lett.* 9, 4446-4451 (2009). Copyright 2009 American Chemical Society.

Figura 3.1. Proceso de Exfoliación micromecánica de grafito.

3.2. Exfoliación Química.

El proceso de exfoliación química (Rodríguez, et al., 2008) consiste en partir de láminas de pequeño espesor de grafito, romper los enlaces interlaminares a través de vibración para insertar moléculas o átomos en la masa de grafito, y para evitar que se vuelvan a unir las láminas de grafeno se emplean compuestos químicos de carácter tensoactivo que se introducen entre las capas de grafeno, ayudando a la separación de las mismas obteniendo un sedimento consistente de residuos y hojas de grafeno enrolladas; sin embargo no se ha podido aislar el grafeno en estado libre y como este procedimiento no permite un control riguroso del sedimento gráfitico, no ha sido grandemente estudiado.

3.3. Crecimiento epitaxial

La **epitaxia** o **crecimiento epitaxial** se refiere al crecimiento ordenado de una sobrecapa cristalina en un sustrato cristalino. A partir de una cara de un cristal de material semiconductor, o sustrato, se hace crecer una capa uniforme y de poco espesor con la misma estructura cristalina que este. Mediante esta técnica se puede controlar de forma muy precisa el nivel de impurezas en el semiconductor, que son los que definen su carácter (N o P). Para hacer esto se calienta el semiconductor hasta casi su punto de fusión y se pone en contacto con el material de base para que, al enfriarse, recristalice con la estructura adecuada. Existen dos tipos de epitaxia: la homoepitaxia o crecimientos homoepitaxiales y la heteroepitaxia o crecimientos heteroepitaxiales.

Los crecimientos homoepitaxiales son aquellos en los que el sustrato y el sobrecrecimiento presentan la misma composición química (ej. calcita sobre calcita, barita sobre barita). El crecimiento en este tipo de epitaxia se produce mediante monocapas.

POSGRADO

Los crecimientos heteroepitaxiales son aquellos en los que el sustrato y el sobrecrecimiento presentan distinta composición química (ej. calcita sobre dolomita, celestina sobre barita).

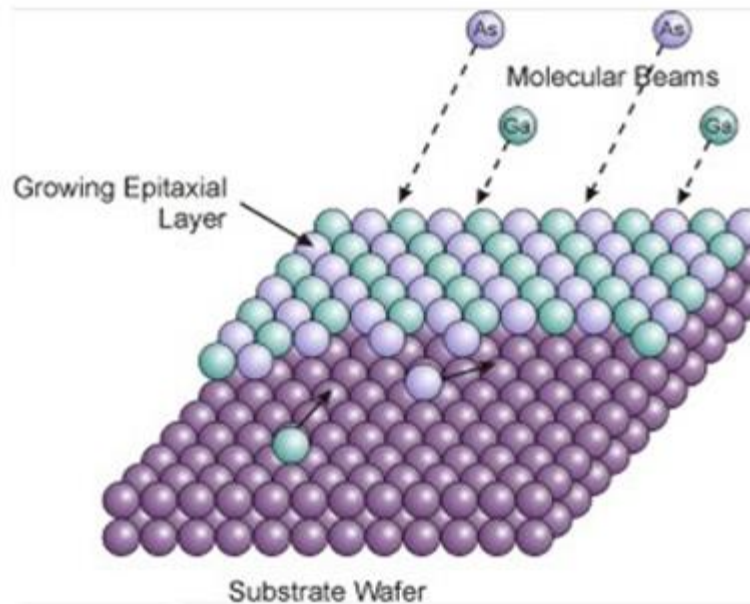


Figura 3.2. Crecimiento Epitaxial

En la obtención del grafeno este método se basa en la sublimación térmica y se utilizan superficies eléctricamente aislantes, principalmente el carburo de silicio (SiC), para lo cual se calienta el carburo de silicio a temperaturas que pueden llegar a superar los 1300°C (Solís, 2011), a la vez que el carbono se reordena para formar una capa de grafeno obteniendo láminas de gran calidad estructural, sin embargo la necesidad de trabajar a alto vacío y la gran temperatura necesaria son limitantes para la aplicación de este proceso a gran escala.

3.4. Grafeno a partir de Óxido de Grafito

La obtención de grafeno a partir de la exfoliación y reducción del óxido de grafito es un método que resulta muy prometedor para su producción a gran escala, debido a que se obtiene una gran cantidad de material estable en forma de dispersión acuosa u orgánica sin la necesidad de emplear surfactantes o estabilizadores y su costo es bajo.

El óxido de grafito se obtuvo por primera vez en 1859 por el químico B. C. Brodie (Ouerghi, et al, 2010), por medio de un método que fue perfeccionado por W. S. Hummers y R. E. Offeman (Ouerghi, et al, 2010), quienes lo sintetizaron en tiempos más cortos y de forma más segura. Tras el proceso de oxidación se obtiene un material que posee una estructura laminar semejante al grafito, sin embargo está constituida por capas apiladas de óxido de grafeno que se encuentran ampliamente adornadas con funcionalidades de oxígeno, por lo que son altamente hidrófilas y provoca que las interacciones de Van der Waals entre láminas se debiliten permitiendo la introducción de moléculas de agua que hacen aumentar considerablemente la distancia entre láminas. Con esto, la energía de interacción disminuye y el óxido de grafito resulta fácilmente exfoliable en agua y en diversos solventes orgánicos polares mediante la aplicación de energía externa tal como la vibración ultrasónica.

De esta manera se obtienen dispersiones coloidales de láminas monocapa de óxido de grafeno comúnmente llamadas GO, del inglés graphene oxide, estabilizadas gracias a la repulsión electrostática producida por la carga negativa que adquieren en dispersión debido a la ionización de los distintos grupos funcionales que presentan. (Solís 2011, 13-16)

Para describir la estructura del GO se emplea actualmente el modelo de Lerft Klinowsky (Ouerghi et al, 2010), basado en estudios mediante resonancia magnética nuclear (NMR). En este modelo el óxido de grafeno se delinea como -

POSGRADO

un material construido por regiones aromáticas sin oxidar, separadas entre sí mediante regiones oxidadas, conteniendo grupos epóxicos e hidroxilos fijados en gran proporción sobre los planos basales (figura 3.3).

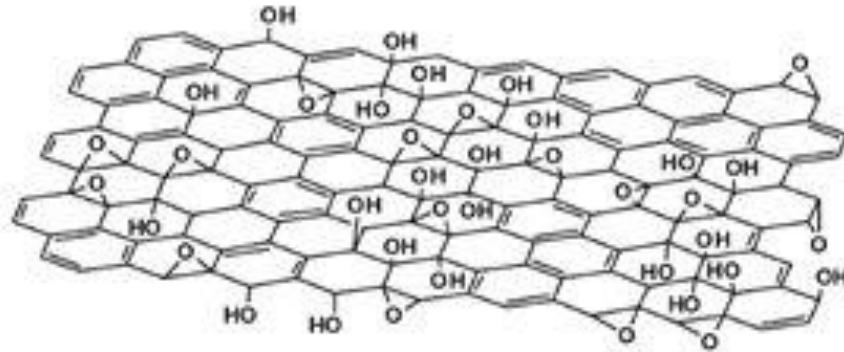


Figura 3.3 Representación esquemática de una hoja de óxido de grafeno.

(Autor de la imagen: Moscow State University, Chemistry Department)

Hasta este momento el GO y el óxido de grafito son aislantes, lo que es una limitante para su aplicabilidad, por esta razón se necesitan procesos de reducción para obtener láminas conductoras.

Como método de reducción se puede aplicar la reducción química de grafeno oxidado (Rodríguez 2012, 18-20), la cual resulta eficiente para la producción de hojas de grafeno reducidas químicamente, sin embargo debido a su gran peligrosidad, toxicidad y costo, se han buscado otras alternativas.

Otro método de reducción que se puede emplear es la reducción térmica de grafeno oxidado (Rodríguez 2012, 18-20) que consiste en el calentamiento rápido del polvo de grafito oxidado a elevadas temperaturas y en condiciones inertes.

3.5. Lámina de grafeno funcionalizada por oxidación y expansión térmica de grafito (McAllister, et al, 2007)

En esta investigación se proporciona un análisis detallado del mecanismo de expansión térmica del óxido de grafito para producir láminas de grafeno funcionalizadas. La exfoliación tiene lugar cuando la velocidad de descomposición de los sitios epoxi e hidroxilo de óxido de grafito excede la velocidad de difusión de los gases desprendidos, produciendo así las presiones que exceden las fuerzas de van der Waals que sostienen las láminas de grafeno juntas.

Una comparación de la dependencia de Arrhenius de la velocidad de reacción contra el coeficiente de difusión calculado sobre la base de la difusión de Knudsen, sugiere una temperatura crítica de 550°C, que se tiene que superar para que ocurra la exfoliación. Como resultado de su naturaleza arrugada, las láminas de grafeno funcionalizado y defectuoso no se colapsan de nuevo en el óxido de grafito, sino que son altamente aglomeradas. Después de la dispersión por ultrasonido en disolventes apropiados, el análisis estadístico por microscopía de fuerza atómica muestra que el 80% de los copos observados son láminas sueltas.

3.6. Grafeno a partir de nanotubos de carbono (Martín, 2011)

La obtención de tiras o cintas de grafeno por medio de la abertura controlada de nanotubos de carbono de pared múltiple consiste en la suspensión de nanotubos de carbono en ácido sulfúrico y sometido a tratamiento oxidante (figura 3.4).

POSGRADO

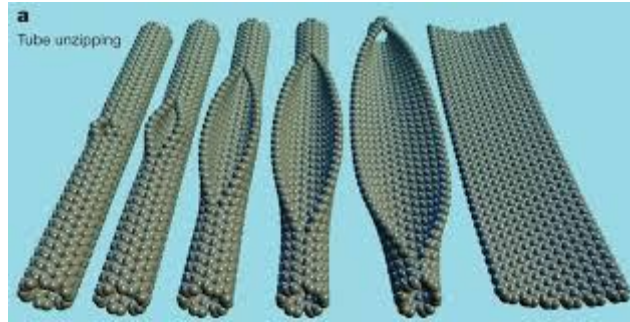


Figura 3.4 Método de Kosynkin. Revista Nature

3.7. Deposición química en fase vapor (CVD)

En este método se expone un sustrato metálico a hidrocarburos, produciéndose una nucleación y crecimiento de una lámina de grafeno al descomponerse los hidrocarburos, en la superficie metálica (Fernández, 2011). Mediante este método se sintetizan láminas monocapa de grafeno de gran calidad estructural, aunque el hecho de involucrar grandes temperaturas y bajas presiones, lo convierte en un método costoso y compl.ejo.

En la nucleación debemos mencionar que la transformación de líquido a sólido ocurre en dos etapas. La primera, es la nucleación de la fase sólida en la fase líquida, donde se genera una superficie sólido-líquido que tiene una energía de superficie (energía por unidad de superficie) y, la segunda, se refiere al crecimiento de estos núcleos a medida que desciende la temperatura. Por lo tanto, durante la solidificación coexisten ambas fases, sólida y líquida. La relación entre las velocidades de nucleación y crecimiento determinará la forma y el tamaño de los granos del sólido resultante. Podemos definir la nucleación como la formación de una nueva fase en un punto dado del sistema. en el caso de la solidificación , esto

POSGRADO

corresponde a la formación de un pequeño cristal rodeado de un líquido. Una vez formados los núcleos, un cierto grupo de ellos crecerá.

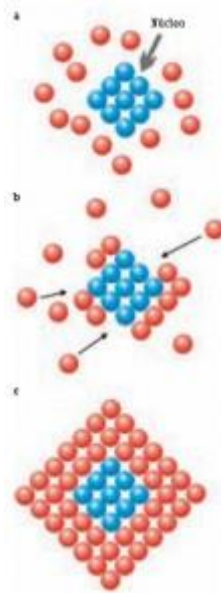


Figura 3.5. Nucleación de los cristales

Podemos distinguir dos tipos de nucleación, estas son: Nucleación homogénea y Nucleación Heterogénea

Se considera en primer lugar la nucleación homogénea, por que es el caso mas simple de la nucleación. La nucleación homogénea se da en el liquido fundido cuando el metal proporciona por si mismo los átomos para formar el núcleo. Cuando se enfría un metal puro por debajo de su temperatura de equilibrio de solidificación en un grado suficiente, se crean numerosos núcleos homogéneos por movimiento lento de átomos que se mantienen juntos. La nucleación homogénea requiere habitualmente un elevado grado de subenfriamiento. Para que un núcleo estable pueda transformarse en un cristal debe alcanzar un tamaño critico. Cabe mencionar que un núcleo es un

POSGRADO

conjunto de átomos que han sobrepasado un nivel de energía que les permite mantenerse mantener su ordenamiento dentro del liquido. Este conjunto de átomos no podrá mantenerse unidos a menos que alcance un cierto tamaño. Ahora bien, de que depende entonces el tamaño necesario para formar el núcleo?, Dependerá de las energías involucradas en la propia nucleación. Para la nucleación Homogénea deben considerarse dos tipos de cambios de energías: Energía libre volumétrica (o global) liberada por la transformación de liquido a sólido Energía libre superficial requerida para formar las nuevas superficies sólida de las partículas solidificadas. Cuando un metal liquido se enfría por debajo de su temperatura de solidificación de equilibrio, la energía motriz para la transformación de liquido a sólido es la diferencia de entre la energía libre volumétrica del liquido y del sólido, sin embargo, hay una energía que se opone a la formación de núcleos que es la energía requerida para formar la superficie de estas partículas. Es importante considerar el Subenfriamiento, no solo por que , como hemos visto anteriormente influye en la nucleación, si no por que también representa una variación de la temperatura de solidificación importante

La nucleación heterogénea es la nucleación que tiene lugar en un liquido sobre la superficie del recipiente que lo contiene, impurezas insolubles, u otros materiales estructurales que disminuyan la energía libre requerida para formar un núcleo estable. Esta nucleación es la que ocurre en operaciones de fundición industrial, normalmente varia entre 0.1 y 10 °C el subenfriamiento. para que esta se produzca, el agente de nucleación sólido debe ser mojado por el metal liquido, además el liquido debiera poder solidificar fácilmente sobre el agente de nucleación, la nucleación heterogénea tiene lugar sobre el agente de nucleación por que la energía superficial para formar un núcleo estable sobre este material es mas baja que si el núcleo se formara sobre el propio liquido puro, al ser menor, el

cambio de energía libre total para la formación de un núcleo estable deberá ser también menor y el tamaño del radio crítico del núcleo será menor, y es por esto que se requiere de un menor subenfriamiento para producir un núcleo estable por nucleación heterogénea. La forma de crecimiento de un sólido en un líquido depende del gradiente de temperatura delante de la interfase sólido-líquido, (S-L). Como se señaló anteriormente, para producir solidificación es necesario sobreenfriar el líquido bajo la temperatura de fusión T_f ; al formarse una cierta cantidad de sólido se expulsa calor latente el cual eleva la temperatura de la interfase S-L.

3.8. Preparación de nanocintas de grafeno/compositos de polímero usando reducción in situ – dispersión extractiva (Wei, et al, 2009).

De acuerdo a los autores del artículo, Wei, et al, se han realizado grandes esfuerzos para la obtención de nanocintas de grafeno (GNS) debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, pero sobre todo por la conductividad excepcional que tienen, que hace de las nanocintas de grafeno una opción prometedora comparadas con los nanotubos de carbono, por lo que se han realizado grandes esfuerzos para preparar nanocintas de grafeno lo más finas posible.

El espesor de las nanocintas de grafeno por medio de compuestos de GNS/polímero preparados por tratamiento con ultrasonido de grafito expandido (EG) en medio líquido, seguido de una mezcla líquida con polimerización in situ varió de 30 a 80 nm. Recientemente, Stankovich propuso un enfoque general para la preparación de compósitos GNS/polímero mediante la reducción del óxido de grafito (GO) orgánicamente modificado. Los compósitos GNSs de una o varias capas de grafeno se dispersaron homogéneamente en la matriz del polímero, pero desafortunadamente, debido a su naturaleza hidrófila, las nano láminas de GO sólo pueden dispersarse en medios acuosos que son

POSGRADO

incompatibles con la mayoría de los polímeros orgánicos, por lo que en la "preparación de nanocintas de grafeno/compositos de polímero usando reducción in situ – dispersión extractiva", la síntesis de las GNS fue obtenida en el sistema de fases de agua-aceite. La reducción de las nanoláminas de GO fue tomada en la fase acuosa y las GNS que estuvieron in situ se extrajeron en disolvente orgánico que contiene polímero. A continuación, la dispersión homogénea de GNS se utilizó para preparar materiales conductores. Las muestras preparadas por este método fueron nombradas como GO-GNS-N (N representa el por ciento en volumen de GNSS). Para la preparación de compuestos de GNS/polímero, cierta cantidad de EG se sumergió primero en acetona y se sometió a ultrasonidos durante 20 h, y luego acetato de cloruro de vinilo/copolímero de acetato vinil se disolvió en esta suspensión y se agitó durante 30 min. Entonces películas conductoras con nombre EG-GNS-N fueron preparadas por el mismo proceso que GO-GNS-N.

3.9. Preparación de láminas de grafeno mediante la reducción de monóxido de carbono (Duk Kim, et al, 2009).

En este método se obtienen las láminas de grafeno por un método de síntesis en la que el sulfuro de aluminio (Al_2S_3) se calcina bajo un flujo de gas mixto de monóxido de carbono (CO) y argón; la reacción del CO y el Al_2S_3 produce $\alpha\text{Al}_2\text{S}_3$ y láminas de grafeno.

Las láminas de grafeno se caracterizan por difracción de rayos X y espectroscopía RAMAN. Se propone un mecanismo de reacción en la que el CO se reduce a carbono gaseoso por la reacción con Al_2S_3 y el carbono gaseoso se cristaliza en las láminas de grafeno.

3.10. Preparación de nanoplaquetas de grafito y láminas de grafeno (Yan Geng, et al, 2009)

Para producir nanoplaquetas de grafito y láminas de grafeno se propone exfoliar el grafito natural directamente por ultrasonido en ácido fórmico. En este método, una dispersión acuosa estable de grafeno se obtuvo utilizando las nanoplaquetas de grafito, producidos después de dos etapas de procesamiento:

1. Oxidación química de las nanoplaquetas de grafito y de las nanoplaquetas de óxido de grafito.
2. Reducción química de las nanoplaquetas de óxido de grafito para grafeno.

La duración total para la oxidación y la producción de coloide de óxido de grafito estable se acortó significativamente debido a la utilización de los PNB exfoliados con una gran área superficial.

3.11. Producción de grafeno mediante exfoliación de CO₂ supercrítico del grafito (Wen Pu, et al, 2009)

En este estudio, los autores informan de una técnica de procesamiento de CO₂ supercrítico para intercalar y exfoliar el grafito en capas. El grafeno de pocas capas se produce mediante la inmersión de grafito natural en polvo en CO₂ supercrítico durante 30 minutos, seguido de despresurización rápida, el fluido supercrítico se expande y exfolia el grafito.

Los nanoláminas de grafeno son recogidas descargando el gas de CO₂ directamente en una solución que contiene sulfato dodecil de sodio dispersante

(SDS) para evitar el reepilado. La Microscopía de fuerza atómica (AFM) muestra que la lámina de grafeno típica contiene cerca de 10 capas atómicas.

Esta técnica ofrece un bajo costo y método simple para la producción a gran escala de las láminas de grafeno puro sin la necesidad de procesamientos complicados o tratamiento químico.

3.12. Síntesis controlada del tamaño de las láminas de óxido de grafeno a gran escala utilizando la exfoliación química (Zhang, et al, 2009)

La síntesis de láminas de óxido de grafeno (GO) con tamaño controlado a gran escala fue desarrollada usando la exfoliación química simplemente controlando el procedimiento de oxidación y exfoliación.

Las muestras de GO preparadas bajo diferentes condiciones, las cuales tienen todas una excelente dispersión del agua, son caracterizadas mediante análisis gravimétrico térmico, espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis), difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica. Se encontró que a medida que se utilizan tiempos de oxidación más largos y más oxidantes, el tamaño medio de las láminas de GO, que tiene una distribución de gaussiana, disminuye de $\sim 59,000$ a ~ 550 nm². El método de exfoliación química se considera la manera más eficaz y económica para preparar láminas de grafeno en grandes cantidades a partir del grafito a granel, proceso en el cual están involucradas láminas de óxido de grafeno (GO).

Es importante destacar, que la red aromática y las propiedades intrínsecas del grafeno pueden ser restauradas a través de la eliminación de los grupos funcionales ya sea por reducción química o recocido térmico para GO. Es bien sabido que la ocurrencia de fallas y grietas en el grafito, las cuales llevan a

POSGRADO

descomprimir el enrejado (celosía) del grafito, están directamente relacionadas con el proceso de oxidación. En este documento, se ha estudiado el efecto del tiempo de oxidación y la cantidad de oxidantes en el control del tamaño de las láminas que pasan por la exfoliación química. Las láminas de GO con diferente tamaño, es decir, GO-1, GO-2, GO-3 y GO-4 (Figura 3.6), se prepararon utilizando el método modificado de Hummers para el grafito laminar, donde GO 1-4 se refieren a los productos con etapas de oxidación progresiva y tienen tamaños medios estadísticos de 59,000, 22,000, 3,500 y 550 nm², respectivamente (Figura 3.7).

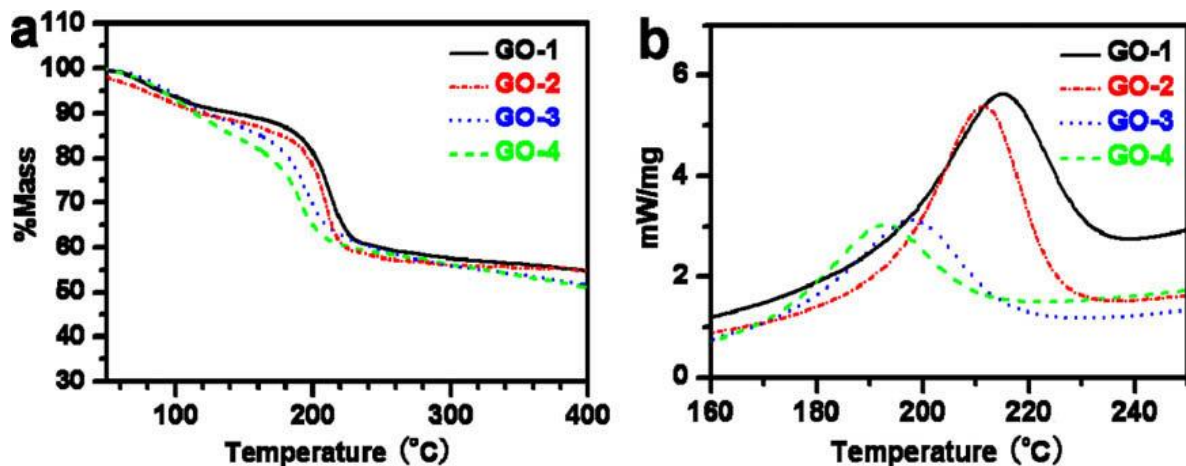


Figura 3.6. TGA (a) y DSC (b) Curvas de GO-1, GO-2, y GO-3, GO-4 a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ en una atmósfera de N₂. (Fuente de la figura artículo "Size-controlled síntesis of graphene oxide sheets on a lasrge scale using chemical efoliation")

POSGRADO

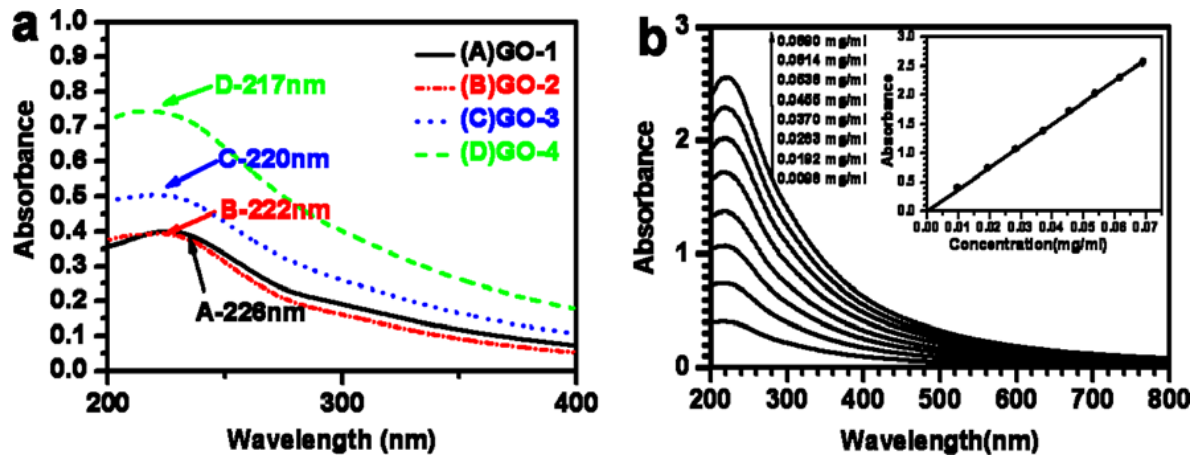


Figura 3.7. Los espectros de absorción UV-vis de (a) GO-1, GO-2, GO-3 y GO-4 disuelto en agua (en concentraciones que son de 0.019 mg ml^{-1}), (b) GO-4 disuelto en agua a diferentes concentraciones (desde $0,0098$ hasta $0,069 \text{ mg ml}^{-1}$). El recuadro muestra la relación lineal entre la absorbencia y la concentración de GO-4. (Fuente de la figura artículo "Size-controlled síntesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation")

4.0 CARACTERIZACIÓN

Aunado a la complejidad inherente involucrada en la preparación de sistemas a nivel nanométrico, se manifiesta la dificultad de observar y medir lo que ocurre en esa escala. Las propiedades exhibidas por los materiales a escala nanométrica están estrechamente vinculadas a la geometría de la estructura, el tamaño, la composición y la naturaleza del enlace entre los átomos. La caracterización de estas propiedades nos permite establecer una correlación entre la estructura y la función y determinar cómo estos factores influyen en el desempeño final de los nanomateriales. Diversos métodos microscópicos y espectroscópicos son requeridos para tal fin (Rodríguez, 2012).

4.1. Fundamentos del Funcionamiento de la Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia RAMAN es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánica permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía RAMAN se basa en el análisis de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir es no destructiva.

El fenómeno conocido como efecto RAMAN fue descrito por el científico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, el cual se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia V_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada

POSGRADO

por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia V_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión RAMAN. Las nuevas frecuencias, $+V_r$ y $-V_r$ son las frecuencias RAMAN, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión RAMAN son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidas a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. En la figura 4.1 se muestra un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal.

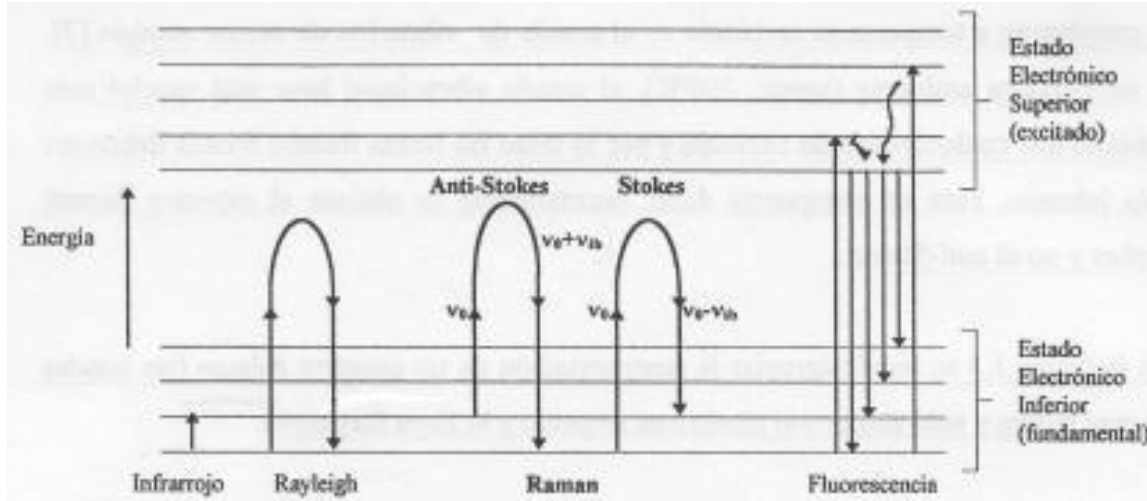


Figura 4.1. diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia (Fuente de la imagen revista Nature)

El equipo utilizado para la espectroscopia RAMAN consta de dos fuentes de luz monocromática intercambiable conectadas a una fibra óptica de excitación que guía la luz hasta el cabezal óptico, y este la focaliza sobre la muestra. La luz dispersada por la muestra se recoge a través del mismo cabezal óptico y mediante la fibra óptica de colección es guiada hasta el monocromador que la separa espacial y especialmente. El CCD transforma los fotones de la luz dispersada en señal eléctrica digital y el espectro es remitido a la computadora. El control de todos los elementos se hace desde la computadora.

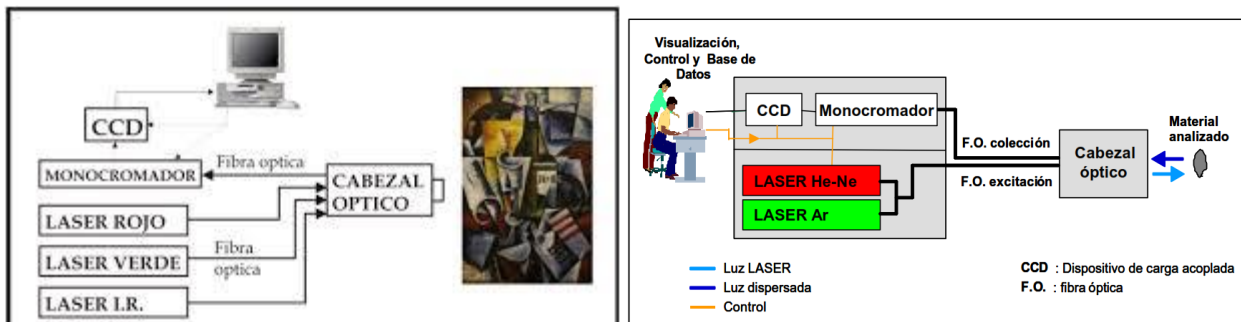


Figura 4.2. Esquemas de laboratorios RAMAN

4.2. Fundamentos del funcionamiento de la microscopía efecto túnel (STM)

El Microscopio de Barrido por Tunelaje (Scanning Tunneling Microscope STM) fue desarrollado en 1981 por Gerd Benning y Henrich Rohrer en los laboratorios de IBM de Zurich Suiza. El STM aprovecha la capacidad de los electrones para atravesar una barrera de potencial, y así registrar la corriente eléctrica que se produce entre una punta (o sonda), y la muestra. De acuerdo a la mecánica cuántica, los electrones no están definidos por una posición precisa, sino por una nube de probabilidad. Esto provoca que en ciertos sistemas esta nube de probabilidad se extienda hasta el otro lado de una barrera de potencial. Por tanto el electrón puede atravesar la barrera, y generar una intensidad eléctrica, esta intensidad se denomina intensidad de túnel y es el parámetro de control que nos permite realizar la topografía de superficie, lo cual se puede observar mejor en la Figura 4.3.

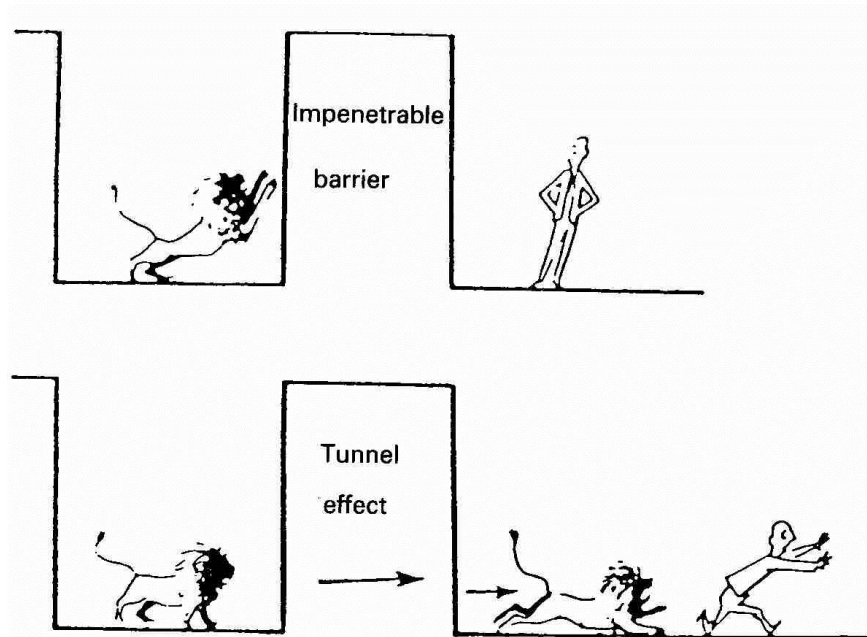


Figura 4.3 Diferencia entre la teoría Clásica y la teoría cuántica que ilustra el efecto túnel

POSGRADO

El potencial de la técnica es enorme dado la posibilidad de obtener imágenes de superficies conductoras a escala atómica. Debido a la capacidad de proporcionar un perfil tridimensional de la superficie de la muestra es muy útil en la caracterización de agregados, textura y defectos superficiales de los metales. Su uso abarca únicamente el estudio de materiales conductores y su nombre se debe a que se utiliza el efecto túnel para generar la imagen. Para entender este fenómeno, considere por ejemplo el balanceo de una bola en una colina con subidas y bajadas sin fricción, según lo mostrado en la figura 4.4 . Suponiendo que la bola está sostenida momentáneamente y se suelta de la posición A, ésta rodará cuesta abajo y subirá la colina hacia la posición C; sin embargo nunca podrá llegar a una altura mayor que su punto de origen (A), así que llegará y a la posición B, y oscilará entre dichos puntos para siempre. No hay forma por la cual la bola pueda pasar a la posición D dentro del dominio de la mecánica newtoniana, pero esto es exactamente lo que ocurre en el dominio de la mecánica cuántica. La bola puede rodar cuesta abajo en la otra cara de la colina, después de subir hasta la posición B, ésta se materializa en la otra cara (D), esto se denomina efecto túnel en la mecánica cuántica. En un STM dos metales (punta piezoeléctrica detectora y metal a analizar) separados por un vacío, se aproximan a esta situación, en la cual electrones del metal en estudio juegan el papel de las bolas y el vacío representa el punto C. Los electrones no tienen la suficiente energía para escapar a través del vacío, pero puede haber intercambio de electrones entre ambos metales por efecto túnel si éstos se encuentran suficientemente próximos. La probabilidad de que esto suceda es grande debido a que los electrones son partículas de radio mucho menor a un picómetro (10^{-12} m). La imagen se forma al barrer la punta detectora del STM la superficie del metal, tal como se representa en la figura 4.5 (Horton *et al.*, 2003).

POSGRADO

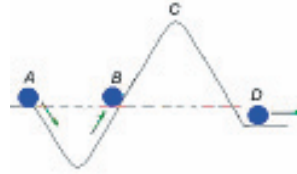


Figura 4.4. Esquema de esferas deslizándose en un pozo para explicar el efecto túne

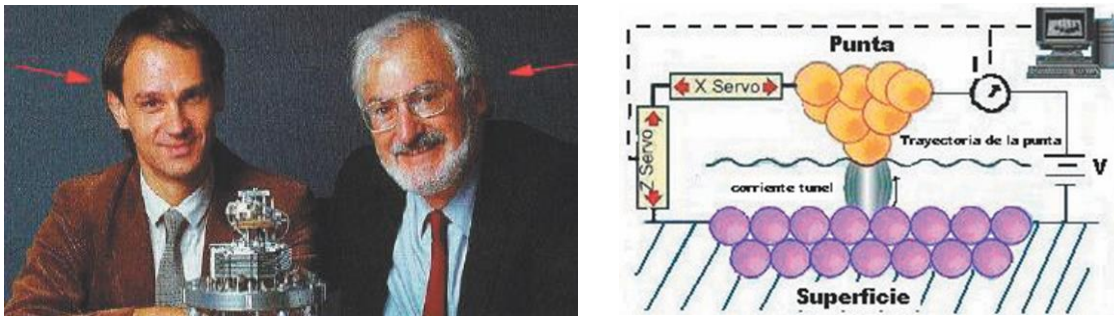


Figura 4.5. Benning y Rohrer mostrando el STM y esquema de su funcionamiento

Funcionamiento del STM consiste básicamente en mover controladamente (barrer o escanear) una aguja conductora muy fina, sobre la superficie de la muestra a una corriente de túnel constante, como se muestra en la figura 4.6 (Binnig y Rohrer, 1982).

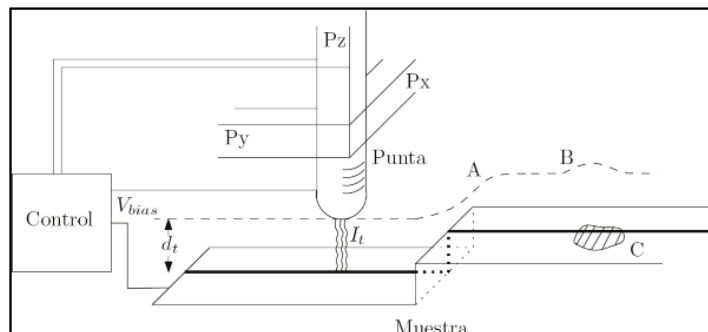


Figura 4.6. Principio de operación de un STM: una punta muy fina recorre la superficie de la muestra a una corriente de túnel constante. A - Cambio en la topografía. B - Variación de la altura de barrido debido a un cambio en la estructura electrónica C. (Binnig y Rohrer, 1982)

POSGRADO

El principio físico de operación del microscopio es el efecto túnel. Si una diferencia de potencial es aplicada a través de una barrera de potencial (dos electrodos separados una distancia existe una corriente de túnel proporcional a la distancia de separación y a la estructura electrónica de los electrodos (Tersoff y Hamann, 1985). Por ejemplo, usando la masa del electrón libre como lo es para el caso de vacío, y una barrera de potencial de unos cuantos eV, un cambio monoatómico en la distancia de tunelamiento produce un cambio en la corriente de hasta 3 órdenes de magnitud (Binning y Rohrer, 1982).

Una combinación entre el control de la corriente de túnel y los desplazamientos de la punta de barrido, dados por los voltajes aplicados a los elementos piezoeléctricos (P_x , P_y y P_z en la figura 1), genera un mapa detallado de isocorrientes que en el caso de los conductores corresponde a un mapa topográfico de la superficie de la muestra (Tersoff y Hamann, 1985). La figura 4.7 ilustra los componentes básicos necesarios de los que consta un STM.

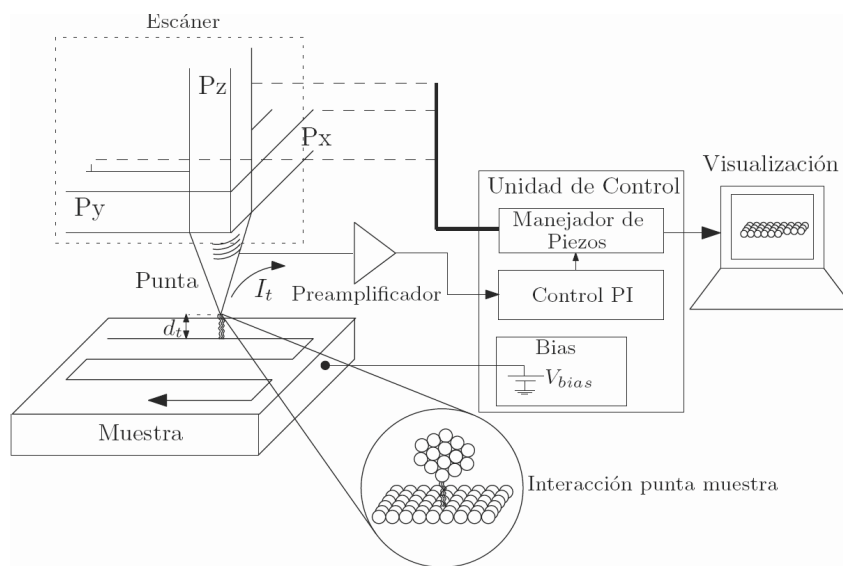


Figura 4.7 . Diagrama de bloques básico de un STM

Dados los elementos expuestos, es necesario tener en cuenta que las puntas de barrido son uno de los puntos fundamentales en la resolución del instrumento, motivo por lo que éstas se requieren bastante agudas (Tersoff y Lang, 1993; Bernal, 2007).

4.3. Espectroscopía Raman resonante de grafeno con defectos puntuales (Popov, et al, 2009)

Los espectros Raman de grafeno con tres tipos diferentes de defectos puntuales, es decir, una mono-vacante, bi-vacante, y un defecto de Piedra Gales, se calculó dentro de un modelo de enlace fuerte no ortogonal, utilizando superceldas de grafeno con un solo defecto. Se encontró que los defectos modifican la estructura electrónica y los fonones del grafeno dando lugar a nuevas transiciones ópticas y fonónicas relacionados con defectos. Basado en los espectros Raman calculados, se determinaron las líneas Raman que pueden servir como firmas de los defectos específicos.

La comparación de la intensidad Raman calculada de la banda de grafito (G-) de grafeno perfecto y grafeno con defectos muestra que la intensidad se puede mejorar hasta un orden de magnitud por la presencia de los defectos.

Los defectos puntuales de tipo vacancia y defectos topológicos pueden cambiar las propiedades electrónicas y vibracionales del grafito, y por lo tanto se pueden modificar sus propiedades de transporte. Las vacancias se forman en bajas concentraciones en el grafito durante el crecimiento defectuoso. Sin embargo, están presentes en cantidades mucho más grandes en los materiales irradiados o tratados químicamente y son los defectos predominantes en este tipo de materiales. Las vacancias pueden ser observadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) debido a que causan la deformación local de la superficie del grafito. La posible existencia de un defecto

POSGRADO

de cinco a siete anillos se sugirió en 1969. Un par de defectos adyacentes de cinco a siete anillos puede formar un defecto topológico en el grafeno que se llama el defecto de Piedra Gales (SW). Este defecto desempeña un papel importante en el crecimiento y el recocido hasta un estado estructuralmente ordenado de los sistemas de carbono. Una vez formado, el defecto SW puede moverse a lo largo de la estructura, la creación de dislocaciones y que conduce a reajustes estructurales a gran escala en las redes de grafito.

La identificación experimental directa de los defectos de SW por TEM es incierta, ya que suelen estar presentes en pequeñas cantidades y no producen la deformación visible de la superficie del grafito. Un método más fiable para la detección de defectos puntuales se basa en la densidad de estados vibracionales obtenidos por espectroscopía inelástica de tunelamiento de electrones (IETS-STM) y de las predicciones teóricas.

Una técnica potente y fácil para estudiar los defectos en los sistemas de carbono es la espectroscopía Raman. Los espectros Raman de los materiales carbonosos con regiones de hibridación sp^2 exhiben una banda prominente inducida por el defecto a 1360 cm^{-1} , conocida como banda D y depende de la energía de excitación láser y del contenido relativo de estas regiones. Los espectros Raman de grafito con defectos, también muestran algunas líneas Raman, que pueden asociarse a la dispersión de la luz, siendo la más intensa la banda D. En un grafito de pocas capas, la banda D se encontró que dependía del número de capas y en el dopaje. Estos estudios no determinan el tipo de los defectos y en la actualidad no existen observaciones experimentales y la asignación de funciones Raman a tipos específicos de defectos. Si bien es difícil de estudiar experimentalmente los defectos en el grafeno, se han logrado algunos avances en el estudio teórico de las firmas Raman de defectos.

Un modelo de enlace de polarizabilidad se ha utilizado para deducir la intensidad Raman de los fonones de grafeno con defectos. Recientemente, los espectros Raman no resonantes de tales estructuras se han calculado dentro de

un enfoque de primeros principios utilizando un único punto k. En este caso, el enfoque computacional no ha permitido manejar grandes superceldas, lo que podría dar lugar a fonones espurios e intensidades Raman incorrectas. En este trabajo se utiliza un modelo de enlace fuerte no ortogonal basado en la teoría de funcionales de la densidad para obtener los fonones y sus perfiles de excitación Raman para el grafeno con tres tipos de defectos puntuales. En estos tres casos, se simularon los espectros Raman y se discutieron las líneas Raman, que están asociadas con los defectos y se pueden adoptar como sus firmas Figura 4.8.

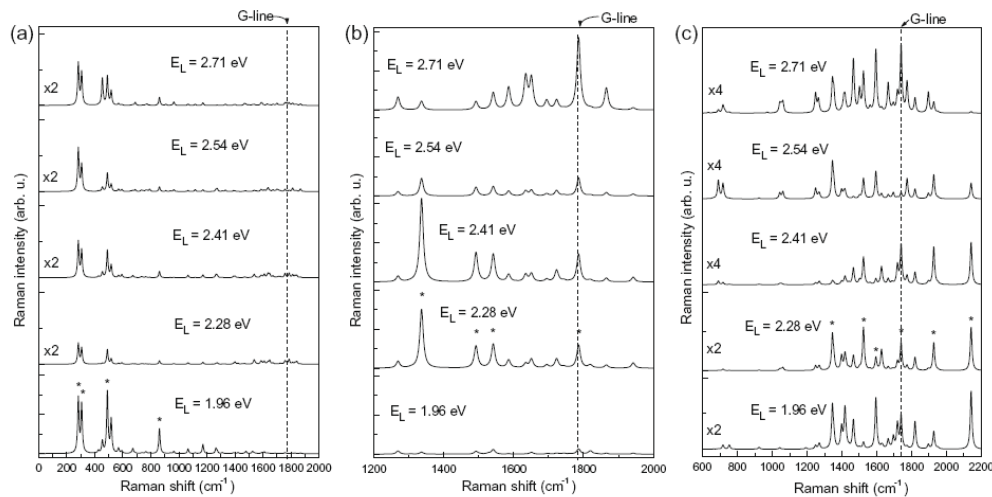


Figura 4.8. Los espectros Raman de grafeno con diferentes defectos puntuales para cinco energías de las líneas láser E_L : (a) MV, (b) de DV, y (c) SW. (Fuente de la imagen artículo "Resonant Raman spectra of graphene with point defects")

4.4. Estudio de microscopía de sonda de barrido de las hojas de grafeno oxidado exfoliadas (Pandey, et al, 2008)

El grafeno es una sola lámina plana ~ 0.5 nm de espesor, formada a partir de átomos de carbono cuyos orbitales son tipo sp^2 . Los cálculos asumen que las cintas 1-D del grafeno muestran propiedades eléctricas únicas que sugieren ya

POSGRADO

sea que el comportamiento metálico o semiconductor se pueda lograr. Recientemente, los experimentos con láminas de grafeno suspendidas sugieren un orden cristalino de largo alcance, además de corrugación de la superficie fuera de plano.

Desde el punto de vista de dispositivos, las láminas de grafeno ultra delgadas se han convertido en un solo cristal de carburo de silicio por grafitización al vacío y las láminas de grafeno se modelan mediante un método nano litográfico estándar.

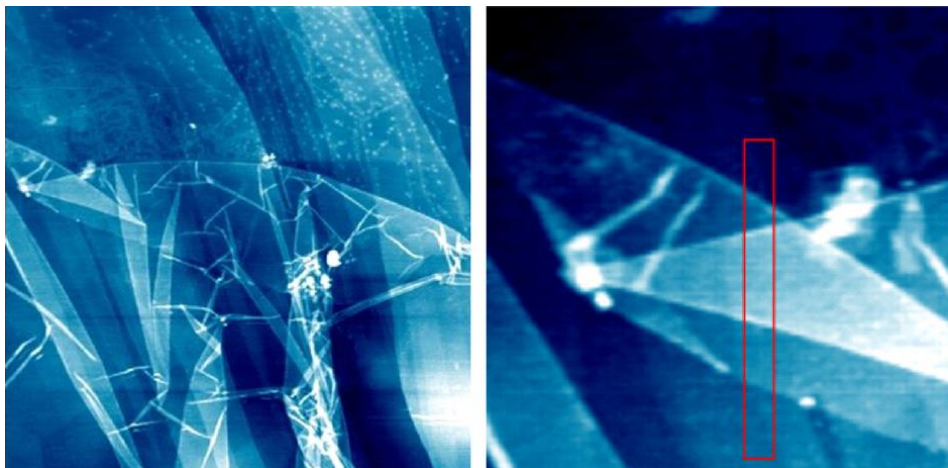
Mediante modificación química del grafito, fragmentos solubles del grafeno se pueden preparar en el laboratorio. Los transistores también se han creado utilizando una sola lámina de grafeno. Un componente necesario para el futuro desarrollo de dispositivos electrónicos basados en el grafeno es un óxido estable, algo análogo al uso generalizado de Si-SiO₂ en la industria de la microelectrónica. Una pregunta importante que surge es si las propiedades electrónicas del grafeno oxidado son adecuadas para formar el equivalente de capas aislantes de silicio oxidado. Si el grafeno oxidado se puede utilizar en conjunción con las láminas de grafeno, entonces una tecnología de manufactura viable para la fabricación de los futuros dispositivos nanoelectrónicos podría surgir.

Evidentemente, el grafito oxidado se preparó hacia 1860 por oxidación del grafito utilizando KClO₃ y HNO₃. El material resultante es nano estequiométrico. Posteriormente, se han propuesto varios modelos para comprender la estructura atómica del grafito oxidado. Los estudios de NMR y XPS sugieren que los grupos funcionales de oxígeno se unen a los átomos de carbono en el plano basal. Recientemente, el grafito oxidado se ha utilizado para hacer un nuevo material en capas llamado papel de óxido de grafeno. Este nuevo material se compone de láminas de grafeno oxigenadas por hidrofílicas. A pesar del reciente interés en el grafeno, se sabe poco acerca de la estructura atómica y propiedades electrónicas del grafeno oxidado. Unos pocos estudios llevados a

POSGRADO

cabo en condiciones ambientales se han realizado para estudiar el grafito oxidado. Los trabajos recientes han medido la dependencia de la temperatura de la conductividad de las láminas del grafito oxidado de espesor variable.

Las láminas de grafito exfoliado oxidado (OG), que son hojas suspendidas en una solución acuosa, se depositan en el escindido HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphhite) y estudiado por AFM y UHV STM. Las imágenes de AFM mostraron las láminas de grafito oxidado con una dimensión lateral de $\sim 5-10 \mu\text{m}$. Las láminas de grafito oxidadas exhibieron diferentes espesores y se encontró que la capa recubre muy bien al sustrato HOPG. Las arrugas y pliegues inducidos por el proceso de deposición se observaron con claridad. La fase de formación de imágenes y microscopía de fuerza lateral, mostraron el claro contraste entre el grafito oxidado y el sustrato subyacente HOPG. Los estudios UHV STM del grafito oxidado revelaron una periodicidad a escala atómica con dimensiones (0.273 ± 0.008) nm X (0.406 ± 0.013) nm por unidad de celda a través de distancias que abarcan pocos nanómetros. Esta periodicidad se identifica con átomos de oxígeno unidos a la lámina de grafito oxidado. Los datos fueron tomados de las láminas de grafito oxidado y comparados con datos similares obtenidos de HOPG de granel. Los datos dI / dV de grafito oxidado revelan una reducción de la densidad local de los estados de tensiones de polarización en el rango de ± 0.1 V, como se muestra en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11.



POSGRADO

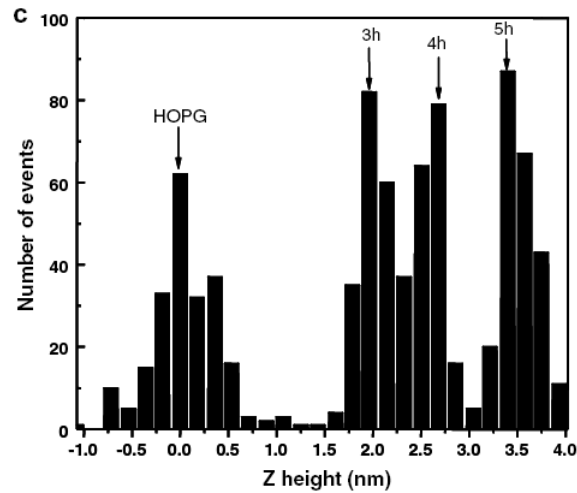


Figura. 4.9. Imagen topográfica típica sin contacto de grafeno oxidado sobre un sustrato de HOPG obtenida por AFM. Arrugas prominentes, probablemente relacionadas con la deposición del grafeno oxidado. En (a) una imagen de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la muestra de grafeno oxidado. En (b) una imagen ampliada que ilustra pliegues y arrugas depositados en la hoja de grafeno oxidado. En (c) un histograma de altura Z de la región de la caja de la imagen de AFM en (b), se muestra la presencia de capas enteras de una lámina de grafeno oxidado. A partir de los datos, un valor para la altura h de una capa de una lámina de grafeno oxidado se infiere en $h = 0.67 \text{ nm}$ (Fuente de la imagen artículo "scanning probe microscopy study of exfoliated, oxidized graphene sheets")

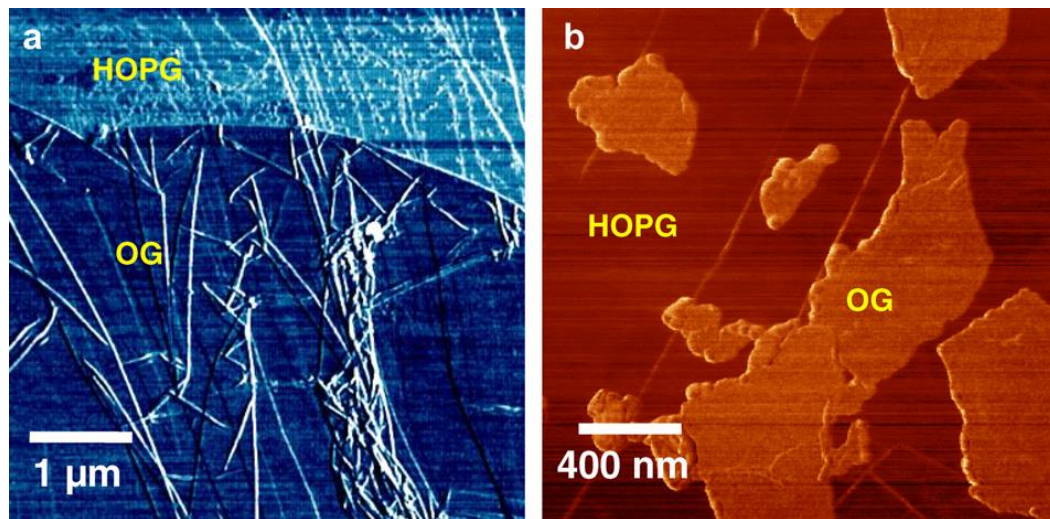


Figura. 4.10 Imágenes típicas del grafeno oxidado depositado sobre un sustrato de HOPG. (a) La imagen de la fase de contraste del grafeno oxidado en HOPG (la misma región se muestra en la Fig. 1a) muestra claramente un límite entre el sustrato y el HOPG en la lámina de grafeno oxidado. En (b) Imagen de fuerza lateral de los copos de grafeno oxidado sobre HOPG indica claramente una diferencia entre las fuerzas

POSGRADO

laterales sobre HOPG y grafeno oxidado. Ambas imágenes indican una diferencia clara entre la química del sustrato HOPG y la lámina de grafeno oxidado. (Fuente de la imagen artículo "scanning probe microscopy study of exfoliated, oxidized graphene sheets")

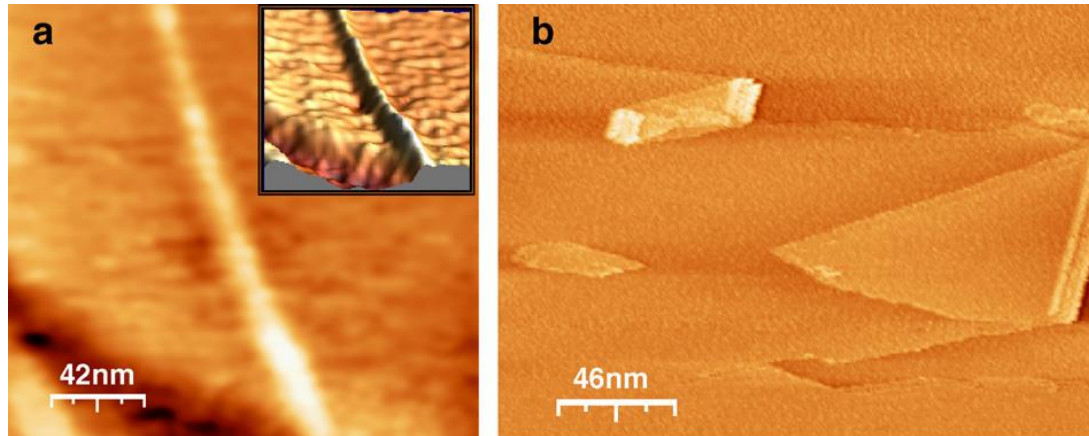


Figura. 4.11. Imágenes topográficas típicas de las láminas de grafeno oxidado depositadas sobre un sustrato de HOPG, obtenidas por STM UHV. Imagen topográfica (a) que ilustra una arruga formada en una lámina de grafeno oxidado. La característica de los aumentos de ancho y es de 1 nm de altura. La inserción proporciona una representación de una hechura de 3-dimensiones. En (b) imagen topográfica que ilustra un pliegue en una hoja de grafeno oxidado. El borde doblado (visible en el borde derecho de la imagen) muestra una secuencia de tres funciones paralelas poco distantes entre sí que se forman para relajar la tensión que se desarrolla cuando las láminas se doblan. (Fuente de la imagen artículo "scanning probe microscopy study of exfoliated, oxidized graphene sheets")

4.5. Microscopía de efecto túnel y la espectroscopía de capas de grafeno en grafito

En esta investigación se presenta la microscopía y espectroscopía de efecto túnel a baja temperatura en copos de grafeno depositados sobre un sustrato de grafito. Los experimentos demuestran que el grafito es excepcionalmente adecuado como sustrato para el grafeno, ya que ofrece apoyo sin alterar las propiedades intrínsecas de los portadores de carga. El grado de acoplamiento de un copo de grafeno al sustrato fue reconocido y caracterizado a partir de la aparición de una secuencia anómala de los niveles de Landau en la presencia de un campo magnético perpendicular. Al seguir la evolución de los espectros de los niveles de Landau a lo largo de la superficie, se identificaron copos de

POSGRADO

grafeno que se desacoplan o que están muy débilmente acoplados al sustrato. A partir de la secuencia de los niveles de Landau en este copo, se extrae la velocidad local de Fermi y la energía del punto de Dirac y se encontró una extremadamente débil variación espacial de estas cantidades que confirman la alta calidad y naturaleza no invasiva del sustrato de grafito.

Las propiedades inusuales son una consecuencia de la estructura tipo panel 2D del grafeno, que impone una dinámica de baja energía descrita por el Hamiltoniano de Dirac y consecuentemente los portadores (cuasipartículas) de carga imitan las partículas sin masa relativistas. La naturaleza relativista de las cuasi-partículas junto con el hecho de que la densidad de estados es lineal y se desvanece en el punto de Dirac, $\rho(E) \sim |E| / v_F^2$, dan lugar al transporte y propiedades termodinámicas. Los ejemplos incluyen el efecto de campo bipolar, perfecta transmisión a través de las barreras electrostáticas, reflexión especular Andreev en una interface superconductor del grafeno, y el espín que llevan los estados de borde.

Detrás de estas predicciones está la suposición de que las cuasipartículas y el punto de Dirac están bien definidos, el cual sería el caso si la capa de grafeno es mínimamente afectada por las interacciones con el medio ambiente. Ésta suposición está bien justificada en el caso de los electrones dentro de las heteroestructuras de semiconductores en 2D, donde los portadores están enterrados profundamente bajo la superficie y protegidos del medio ambiente. Sin embargo, en el grafeno los portadores de carga están expuestos y son altamente sensibles a las perturbaciones ambientales. Pueden interactuar con impurezas cargadas y dispersores de corto alcance asociadas con el material del sustrato, con portadores introducidos por moléculas adsorbidas y por los contactos eléctricos. Cerca del punto de Dirac, donde la detección está esencialmente ausente, estos efectos son particularmente importantes, ya que pueden oscurecer las propiedades intrínsecas de los portadores de carga relativistas.

POSGRADO

Como resultado, el punto de Dirac se encuentra sobre varias decenas de meV (o fluctuaciones de voltaje en la compuerta de $\sim 2V$), que esencialmente hace que sea invisible en la mayoría de las aplicaciones que implican sondas macroscópicas tales como el transporte, la óptica o ARPES. Por otra parte, incluso en una medida local tal como STS del grafeno sobre sustratos aislantes no se observa la prevista dependencia lineal de la energía de la densidad de los estados y su desaparición en el punto de Dirac. Con el fin de comprender la física y explotar el potencial del grafeno en aplicaciones para dispositivos, primero hay que determinar si, y en qué medida, los portadores de carga se asemejan a los fermiones de Dirac sin masa. Para tal fin, es importante idear maneras de aislar las capas de grafeno del potencial aleatorio introducido por defectos y cargas atrapadas asociadas con el sustrato aislante. Una forma de lograr este objetivo es reemplazar el sustrato aislante con uno conductor, prístino y de celosía semejante al grafeno. Tal sustrato existe: es el padre del grafeno, el grafito, y en verdad sí proporciona una estructura de soporte que es menos invasiva que la SiO_2 y SiC .

4.6. Espectroscopia de Efecto de Túnel del grafeno en grafito.

La naturaleza relativista del grafeno se hace evidente en la presencia de un campo magnético a través de la aparición de un nivel inusual de la secuencia de Landau (LL) con la dependencia de la raíz cuadrada en el campo, B , y el índice de nivel n , junto con un campo único independiente $n = 0$ en el nivel del punto de Dirac (DP). Una de las primeras manifestaciones del nivel $n = 0$ fue la aparición del número semientero cuántico Hall.

Posteriormente, la microscopía de efecto túnel (STM) de grafeno depositado sobre sustratos aislantes y espectroscopía de efecto túnel de campo cero (STS) mostró sorprendentes desviaciones de las expectativas teóricas que provocó la

POSGRADO

preocupación por la interpretación de los STS, debido a la mala proyección proporcionada por el sustrato aislante.

Aquí se estudian los copos de grafeno depositados sobre un sustrato de grafito que proporciona el cribado necesario para asegurar un STM fiable y STS. Los autores demostraron que en este sistema, es posible acceder a las propiedades intrínsecas de los portadores de las cuasipartículas en el grafeno y determinar su grado de acoplamiento al sustrato.

En campo cero se encontraron con que la densidad de estados (DOS) es lineal y se desvanece en la DP como se espera de DF sin masa.

En el campo finito se observa la aparición de una fuerte secuencia de los niveles de Landau (LL) con la dependencia de la raíz cuadrada del campo y el índice LL junto con el nivel distinto $n=0$. Además, muestran que los DFs se retrasan por las interacciones electrón-fonón y su vida está limitada por las interacciones electrón-electrón, como se muestra en la figura 4.12.

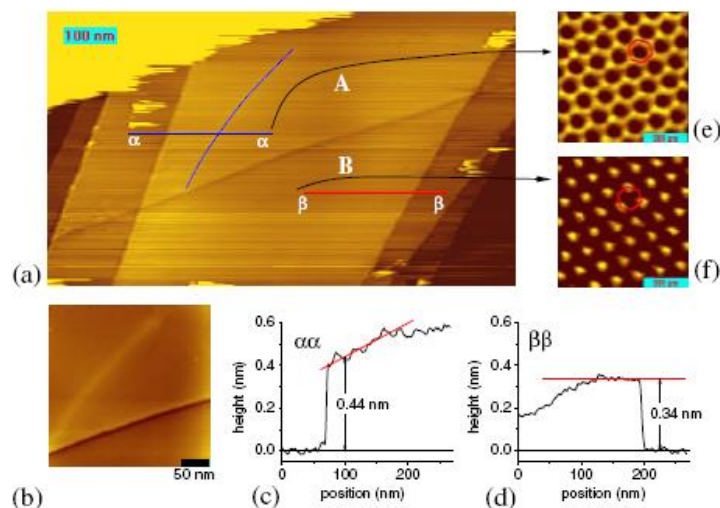


Figura 4.12. Topografía de la capa de grafeno aislada por los defectos extendidos sobre una superficie de grafito. (a) Ampliación del área topográfica. Dos defectos subyacentes se ven: una larga cresta que corre en diagonal debajo de las dos capas superiores y una más débil debajo

POSGRADO

de la primera capa (línea discontinua). La cresta larga separa una región con estructura de panal (región A) por encima de él, (e), a partir de una con estructura triangular (zona B) debajo, (f). Dos flechas marcan los lugares donde se tomaron las imágenes de resolución atómica. (b) Imagen de alta resolución, donde la cresta más débil es visible. (c) sección transversal cortada a lo largo de la línea □□ en (a) demostrando que la separación entre la capa superior y la segunda es más grande que el valor de equilibrio (0.34 nm) cerca de la cresta más débil. (d) Corte transversal a lo largo de la línea □□ mostrando que la altura de un paso atómica lejos de las crestas que es comparable a la del grafito apilado. (e), (f) imagen de resolución atómica que muestra la estructura tipo panal en la región A (átomos visible en todos los 6 vértices hexagonales) y estructura triangular en B (átomos observados sólo en 3 vértices correspondiente a sólo una subred visible). Una estructura de panal coherente se ve en toda la región de la muestra A. La tensión de polarización y un túnel actual eran de 300 mV y 9 pA para (a), 300 mV y 49 pA para (b) , 200 mV y 22 pA para (f) , 300 mV y 55 pA para (e).

(Fuente de la imagen artículo "scanning tunneling spectroscopy of grapheme on graphite")

Cabe mencionar que la microscopía de efecto túnel de alto campo magnético a baja temperatura y la espectroscopía de copos de grafeno en grafito, exhiben las propiedades estructurales y electrónicas del grafeno, desacoplado del sustrato.

Los picos pronunciados en los espectros de túneles se desarrollan a medida que aumenta el campo revelando una secuencia de los niveles de Landau que proporcionan una forma directa para identificar el grafeno y para determinar el grado de su acoplamiento al sustrato. La velocidad de Fermi y la vida útil de las cuasipartículas, obtenidas a partir de las posiciones y la anchura de los picos, proporcionan acceso a las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón.

4.7. El Grafeno soluble derivado del fluoruro de grafito. (Worsley, et al, 2007)

Las Capas de grafeno solubles se forman por reacción de fluoruro de grafito con reactivos de alquil de litio. Estudios espectrales de GO confirmaron la unión

POSGRADO

covalente de cadenas de alquilo en las capas de grafeno. Los estudios de dispersión Raman y difracción de rayos X de los materiales de partida y productos revelaron que el proceso químico restaura parcialmente la red de carbono sp^2 . El coeficiente de solubilidad y la extinción se determinaron por espectroscopía UV-vis e infrarroja. El recocido de las muestras a granel se extiende aún más del enrejado (celosía) sp^2 por desalquilación y seguido por espectroscopía Raman, difracción de rayos X y la espectroscopía de infrarrojo medio. El presente estudio demuestra un tratamiento químico de un solo paso de fluoruro de grafito que permite la manipulación de una forma soluble de grafeno.

En la forma normal del grafito 3-D las láminas de grafeno se apilan para producir un material insoluble que es difícil de procesar, la manipulación en fase de disolución de los materiales basados en carbono como los nanotubos de carbono, ya se han demostrado a través de reacciones de funcionalización química. Recientemente, las reacciones similares de funcionalización química de capas de grafeno se han intentado por varios grupos de investigación con el fin de solubilizar las láminas de grafeno.

La exfoliación de grafito es necesaria para la producción de láminas de grafeno que son deseables para la fabricación de nanocompuestos y dispositivos electrónicos. La separación de las capas de grafeno se lleva a cabo actualmente por intercalación de grafito con ácido o metales alcalinos seguido por una etapa de exfoliación, pero el grafito exfoliado no se dispersa en solventes orgánicos y re-agregados fácilmente. La funcionalización del plano basal es necesaria para aumentar la solubilidad y evitar la formación de interacciones y desplazamiento. Tal funcionalización también puede resultar en la pérdida de las propiedades electrónicas intrínsecas por encima de la formación de centros de carbono sp^3 , aunque en algunos casos las propiedades electrónicas del grafeno funcionalizado podrían ser recuperados por reducción simple o de recocido. Los compuestos de intercalación covalente de grafito tales como el óxido de grafito

POSGRADO

y el fluoruro de grafito son materiales de partida apropiados para este enfoque y recientemente, el potencial de óxido de grafito se ha demostrado en varios informes. En el presente estudio se han producido capas de grafeno funcionalizadas a partir de un precursor alternativo, el fluoruro de grafito, y los caracteriza mediante el uso de técnicas espectroscópicas y microscópicas y damos evidencia de la producción de las estructuras que figuran a continuación (Figura 4.13, Figura 4.14 y Figura 4.15).

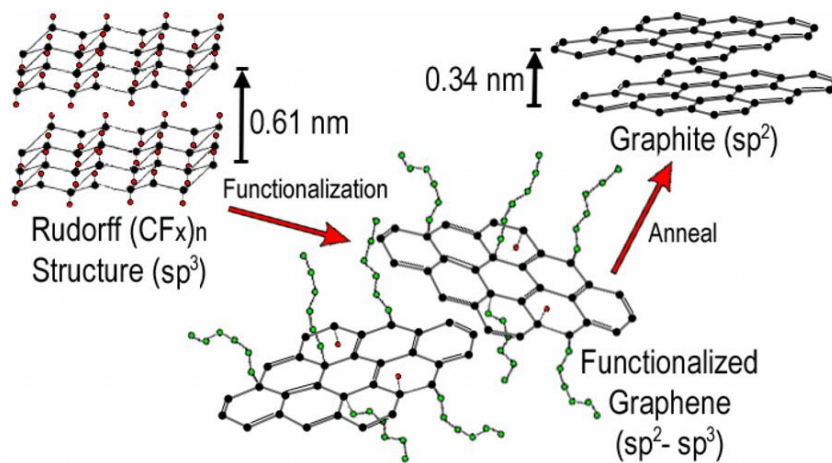


Figura 4.13. Capas de grafeno funcionalizadas a partir de un precursor alternativo

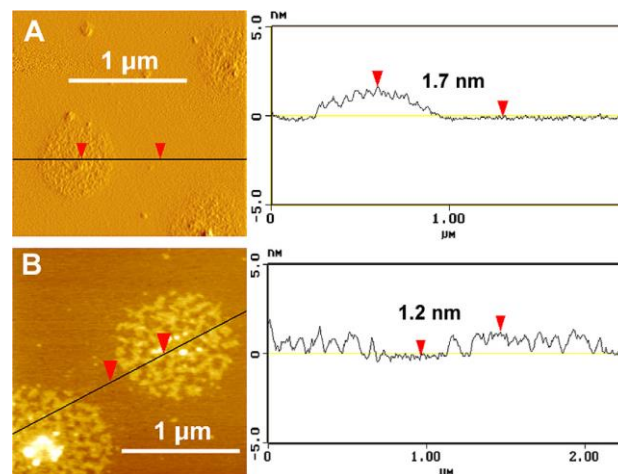


Figura 4.14. Imágenes de AFM de muestras solubles sobre una mica Hexil-CF₁. (A) Una imagen altamente resuelta de nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas (datos recogidos en el modo de amplitud con un rango Z = 1,5

V) y la sección transversal de la altura correspondiente. La diferencia de altura entre flechas rojas = 1.7 nm. (B) Una imagen altamente resuelta de dos nanoplaquetas (datos recogidos en el modo de altura con un rango Z = 10 nm) y la sección transversal de la altura correspondiente. Diferencia de altura entre flechas rojas = 1.2 nm.

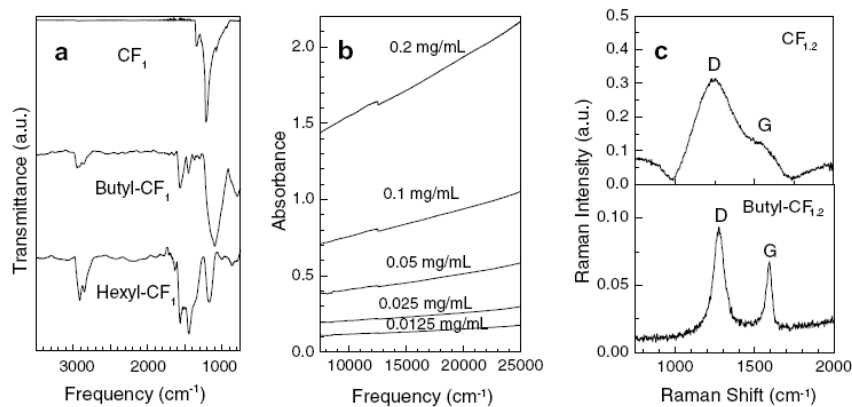


Figura. 4.15 (a) Línea de base corregida, espectros de IR obtenidos de películas delgadas de material de partida CF₁, y productos funcionalizados de butilo y hexilo. (b) Espectros de absorción de butil CF₁ de 7.500 a 25.000 cm⁻¹ a diversas concentraciones en THF. (c) los espectros Raman de CF_{1,2} y butil-CF_{1,2}.

4.8. Caracterización de dispersión Raman de las películas de grafito CVD (Obraztsov, et al, 2008)

En este estudio las películas de grafito se hicieron crecer por la técnica de Deposición de Vapor Químico (CVD) usando una mezcla de gas de hidrógeno-metano activado por una descarga de corriente continua (CC). El sistema de CVD permite la producción de diferentes tipos de películas de carbono que va de diamante policristalino a los nanotubos de carbono. El tipo de material depositado depende esencialmente de la concentración de metano y en la temperatura del sustrato. Las placas de níquel cuadradas con un espesor de aproximadamente 0.5 mm y las dimensiones laterales de 10X10 mm o 25X25

POSGRADO

mm fueron utilizados como sustratos. Los sustratos de níquel fueron hechos cortando láminas de níquel policristalino producidas por laminación. Los sustratos fueron tratados en el plasma de hidrógeno puro para eliminar la capa de óxido de la superficie antes del inicio de la interacción con el metano.

La topología de la película de CVD depende esencialmente de la duración del proceso de deposición. Cuando el proceso de CVD duró 45 minutos o más, el material obtenido consistía en cristalitas de grafito en forma de placa. De acuerdo con el escaneado y microscopía electrónica de transmisión (SEM y TEM), el espesor de estos cristalitas varió de 1 a 100 nm, mientras que sus dimensiones laterales se mantienen alrededor de 2-4 LM. Cada cristalito fue formado por las capas de **grafeno** altamente ordenadas. Para todos los cristalitas, la orientación preferida de la cara del cristal base fue dentro de lo normal del sustrato con una desviación de $\pm 20^\circ$. En las otras direcciones estos cristalitas demostraron una orientación aleatoria.

El contacto cara y arista de los cristalitas vecinos condujo a la formación de una estructura mesoporosa auto-organizada, mecánicamente estable con el diámetro de poro característico de 0,5-2 LM. Una imagen típica SEM de dicha película CVD nano-grafito se muestra en la figura. 3.5a. Una técnica de alta resolución TEM (HRTEM) ha puesto de manifiesto que la parte más delgada de los copos de nano-grafito es su borde superior, que consiste en unas pocas capas atómicas (Figura 4.16 b). (Obraztsov, et al, 2008)

POSGRADO

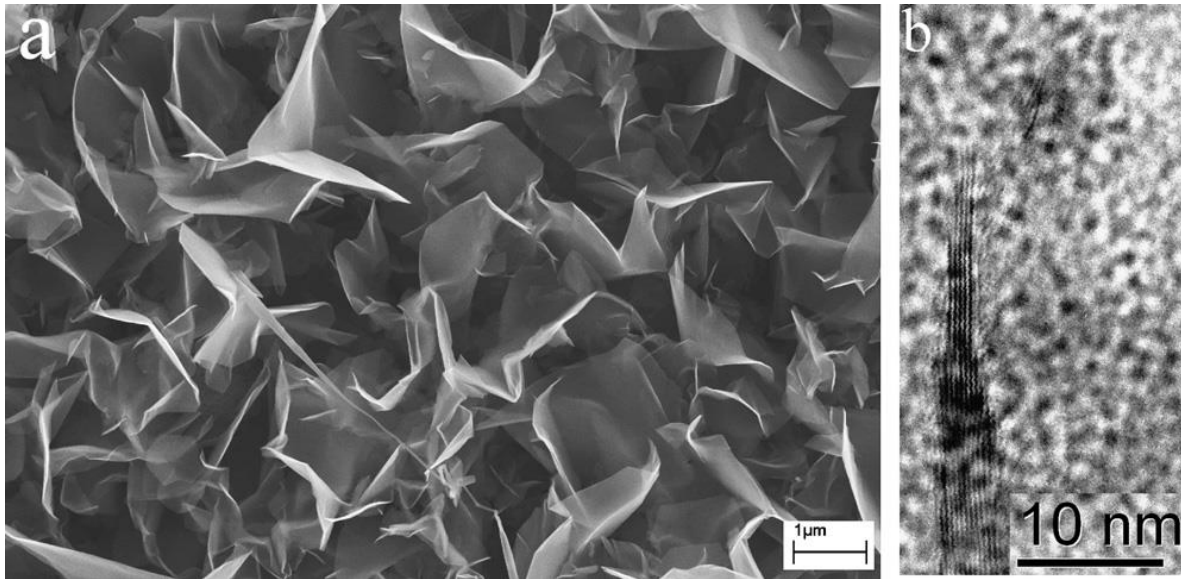


Figura 3.16 (a) Imagen típica de SEM de la película nano-grafito CVD y (b) fragmento de la parte superior-borde de nano-grafito

5.0 Aplicaciones del grafeno

Debido a las excepcionales propiedades del grafeno, éste tiene aplicaciones en diversas áreas, tales como:

5.1. Electrónica

Para emplearse en la fabricación de microchips o de transistores, ambos elementos imprescindibles en prácticamente todos los dispositivos electrónicos. Existen diversas empresas que ya están desarrollando tintas conductoras, que es un tipo de tinta que conduce la electricidad y que se emplea para imprimir circuitos, a partir de grafeno. Además, por sus características especiales los componentes electrónicos de este material permitirán el desarrollo de dispositivos flexibles que podrán enrollarse o plegarse según las necesidades.

5.2. Informática

El uso del grafeno permitirá el desarrollo de ordenadores mucho más rápidos y con un menor consumo eléctrico que los actuales de silicio. Además, se estima que un disco duro de este compuesto, del mismo tamaño que uno de los empleados actualmente, podría almacenar hasta mil veces más información.

5.3. Telefonía móvil

Con el grafeno se crearía una nueva generación de dispositivos adaptados a la fisonomía del ser humano, sin formas ni colores preestablecidos, con pantallas flexibles, plegables y táctiles. Además, estudios recientes han comprobado cómo nanocircuitos de grafeno podrían mejorar de manera significativa la velocidad y calidad de las comunicaciones inalámbricas.

5.4. Sector energético

Es otro de las que cambiarán de manera notable. Por sus propiedades energéticas, el grafeno permitirá la creación de baterías de larga duración que apenas tardarán unos segundos en cargarse. Además, las energías renovables pasarán a un plano más relevante, ya que, entre otros, las placas solares recubiertas de este material serán mucho más eficientes y permitirán una forma más ecológica de consumo energético.

5.5. Industria del blindaje

La extrema dureza del grafeno, unida a su capacidad de moldearse y a su ligereza, lo hace un compuesto ideal para ser empleado en esta industria. Chalecos antibalas, cascos y multitud de elementos de protección que se emplean por diversos profesionales pasarán a ser mucho más ligeros y seguros.

5.6. Industria automovilística

Su aplicación en el chasis de los vehículos los haría mucho más resistentes, por lo que el número de muertes en accidente de circulación anuales se podría reducir drásticamente. Por otra parte, los coches híbridos se convertirán en una alternativa real en vez de ser relegados a una representación minoritaria. Baterías de larga duración, con tiempos de carga mínimos facilitarán que los conductores más reacios a estos vehículos los vean con otros ojos.

5.7. Industria de motores y combustibles

Hará de ambos más ecológicos y eficientes. Actualmente, es de dominio público que el Pentágono ha invertido una gran cantidad de dinero para fomentar el desarrollo de un aditivo basado en el grafeno que mejore el rendimiento de los aviones militares en cuanto a consumo y rendimiento.

5.8. Industria alimentaria

Posibilitará la creación de envases para alimentos más seguros o recubrimientos para los muebles del hogar que impidan el desarrollo de bacterias en su superficie.

5.9. Tratamiento de aguas

Debido a su peculiar estructura de alta densidad permeable al agua, se estudia su posible uso para la desalinización del agua. Algunos datos obtenidos a partir de estos proyectos predicen que se podrá realizar esta tarea en un tiempo muy inferior y con un costo mucho más reducido.

5.10. Desarrollo de la ciencia

La alta reactividad del grafeno con otros elementos químicos distintos del carbono es una de las características que más atrae la atención en el campo de la investigación. Ya se han descubierto algunos derivados del grafeno, como es el caso del grafano, que mediante la adición de hidrógeno en su estructura molecular da como resultado un nuevo material aislante

5.11. Medicina y Biomedicina

Recientes investigaciones determinan que el grafeno podrá emplearse para mejorar los tratamientos contra el cáncer. El tratamiento de esta enfermedad tiene como objetivo, de manera general, la destrucción de las células enfermas intentando afectar lo menos posibles a las células sanas.

POSGRADO

La búsqueda incesante de un método que permita dirigir el tratamiento contra una zona concreta del organismo sin afectar a las demás podría encontrar respuesta en el grafeno, ya que diversos estudios han puesto de manifiesto que combinando este material con diversos fármacos es posible aumentar la carga de medicación que llega a las células cancerígenas, incrementando las posibilidades de éxito del tratamiento.

Por otro lado, es posible crear moléculas con una elevada afinidad por las células cancerígenas en las que el grafeno forma parte de sus componentes. Una vez administradas, mediante un proceso de fototerapia térmica, que consiste en someter al cuerpo a una determinada longitud de onda que sea inocua para las células sanas, pero que afecte al grafeno, de modo que solo las células cancerígenas previamente marcadas sufrirán un proceso de destrucción celular.

Otra de sus aplicaciones en el ámbito de la biomedicina podría ser la creación de implantes neuronales que sustituyan a los tejidos orgánicos dañados.

Las células nerviosas funcionan básicamente por medio de una corriente eléctrica. Las propiedades del grafeno lo hacen un candidato idóneo para la creación de este tipo de implantes, pudiendo ser un reemplazo para circuitos nerviosos lesionados o incluso creando implantes de retina que contribuyan a devolver la vista a los pacientes que la han perdido.

Pero su uso no solo se limita a la regeneración del tejido nervioso, sino que ya se especula con la posibilidad de crear implantes musculares y de huesos a partir de este material, cuyas propiedades superan las de los materiales actuales. De hecho, como si de una película de ciencia ficción se tratara, ya se habla incluso de la creación de implantes que realicen chequeos periódicos del estado del ADN y del organismo en general.

Por sus propiedades antimicrobianas, científicos chinos decidieron hace unos meses desarrollar una forma de grafeno en forma de hoja de papel que tiene

sus aplicaciones en el ámbito sanitario como, por ejemplo, recubrimiento para vendajes y apósitos, facilitando la cura de heridas y disminuyendo la posibilidad de que se produzcan infecciones.

5.12. Sensores de óxido molecular de grafeno Reducido

Se ha visualizado al óxido de grafeno reducido como material activo para sensores moleculares de alto rendimiento. Los sensores se fabrican a partir de plaquetas de óxido de grafeno exfoliado que se depositan para formar una red continua ultrafina. Estas redes de óxido de grafeno se reducen hacia el grafeno variando el tiempo de exposición a un vapor de hidrato de hidrazina. El cambio de la conductancia de las redes tras la exposición traza niveles de vapor, que se mide como una función de la reducción química. Las estructuras de carbono enlazadas a sp^2 de una sola capa atómica de grosor es una prometedora área de la nanotecnología. Los fulerenos son relativamente baratos, térmica y químicamente estables y se presentan en una variedad de diferentes geometrías (esferas, tubos y hojas), pueden ser cultivados y procesados con alta precisión, y que son generalmente compatibles con las técnicas microlitográficas convencionales. Por otra parte, debido a que cada átomo en un fullereno es un átomo de superficie, el transporte de electrones a través de estos materiales pueden ser muy sensibles a las moléculas absorbidas. Este fenómeno ha permitido posteriormente la fabricación de sensores basados en la absorción, capaces de detectar niveles de trazos de vapor utilizando electrónica convencional de bajo consumo.

Hasta la fecha, los esfuerzos más exitosos se basan en los nanotubos de carbono de una sola pared, donde el mecanismo de transducción de detección se basa en cambios en la conductancia (debido a la carga de transferencia o cambio de movilidad) o capacitancia (de momentos dipolares intrínsecos o

POSGRADO

inducidos) cuando una especie molecular interactúa con las paredes laterales de los nanotubos de carbono de una sola pared.

Aunque los detalles exactos de la química de interacción son difíciles de alcanzar, está claro que las interacciones moleculares con los sitios defectuosos en las paredes laterales de nanotubos de carbono de una sola pared pueden dominar su respuesta eléctrica, en que las interacciones de una molécula con un carbono sp^2 consolidado difieren dramáticamente de aquellos con una alta energía de defecto, y que el control de la densidad de los defectos puede aumentar la sensibilidad y la especificidad del sensor. Sin embargo, la densidad óptima de defecto va a equilibrar las ganancias en la sensibilidad frente a la rápida degradación de la conductividad debido a los defectos.

En este sentido la lámina de óxido de grafeno (GO) decorado con grupos de oxígeno funcional es un material ideal para equilibrar estos efectos, ya que contiene una amplia gama de sitios en la superficie cuya densidad se controla fácilmente.

El Óxido de grafeno es un grafeno modificado químicamente que contiene grupos funcionales de oxígeno tales como epóxidos, alcoholes y ácidos carboxílicos, y el análisis químico muestra que la relación de carbono a oxígeno es aproximadamente tres a uno. Recientemente, el GO ha recibido una gran atención debido a que se exfolia fácilmente como láminas sueltas en el agua y, a partir de estas soluciones, es sencillo producir películas continuas. Esto le da al GO una clara ventaja sobre los fullerenos que típicamente se depositan como películas mediante el uso de altas temperaturas y de transporte de vapor y que deberían permitir el uso de sustratos de plástico u otros procesos sensibles a la temperatura.

En su estado oxidado, los numerosos grupos funcionales de oxígeno de GO hacen que sea demasiado aislante de la electricidad para su uso como un sensor basado en conductancia, sin embargo, la reducción química usando

POSGRADO

vapor de hidrato de hidrazina puede restaurar la conductividad en varias órdenes de magnitud, eliminando el oxígeno y recuperando los carbonos con doble enlace aromático. Aún así, este proceso no repara el material para purificar el grafeno, ya que algunos grupos de oxígeno permanecen después de largas exposiciones a la hidrazina. Por lo tanto, el óxido de grafeno reducido (RGO) es a la vez conductor y tiene sitios de defecto químicamente activos por lo que es un candidato prometedor para el material activo en sensores moleculares.

5.13. Otras aplicaciones del grafeno

- Ha sido integrado a **dispositivos sensores de gases** (CO₂ y NO₂), en el que la conductancia del grafeno aumenta linealmente con el incremento de concentración de la muestra gaseosa.
- Se ha utilizado como **biosensor** permitiendo que actúe como alambre electrónico que facilita la unión entre el centro activo de una enzima o proteína y la superficie de un electrodo, mejorando la rapidez de transferencia electrónica.
- Su aplicación en los **transistores** es muy útil debido a que el grafeno transporta electrones más rápido que el silicio. Debido a que los transistores de grafeno no se pueden apagar, son más útiles para aplicaciones de radio frecuencia que para circuitos lógicos.
- La aplicación del grafeno en **baterías** es debido a que el grafeno disminuye los tiempos de carga y descarga de dichas baterías. Se ha desarrollado un nuevo ánodo basado en grafeno que puede ser descargado y cargado más rápido que los ánodos de grafito.

5.14. Resumen de las aplicaciones del grafeno

En resumen, pese a que el grafeno aún se encuentra en fase de estudio y no se conocen todas las oportunidades que ofrece, se prevé que las posibilidades de su utilización afectarán a prácticamente todos los campos conocidos sustituyendo a gran parte de los materiales empleados hoy en día.

Sin embargo cabe mencionar que las aplicaciones más prometedoras del grafeno son:

1. La Electrónica
2. Las telecomunicaciones
3. La industria militar



CONCLUSIÓN

En conclusión se alcanzó el objetivo planteado en la presente tesis con la elaboración del estado del arte del grafeno, logrando la recopilación de la gran cantidad de información que se encuentra dispersa derivada de las investigaciones que se han realizado desde su descubrimiento en el 2004, así mismo esperamos que este trabajo sirva como guía a otras personas interesadas en el estudio del grafeno, al mostrarles lo que se sabe hasta el momento en cuanto a síntesis, caracterización y aplicaciones de este material.

Bibliografía

- [1] Ganham, G. R. 2000. Química Inorgánica Descriptiva, 2ª ed. Pearson Prentice Hall, México. pp257-258
- [2] Claramaría Rodríguez González. 2012. Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Nuevo León. pp1-22.
- [3] Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S., Geim, A. K. 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81: pp109-111.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. 1982. *Applied. Physics. Letters*, 40: pp178-180.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. 1982 *Physical. Review. Letters.*, 49: pp57-61.
- [6] P. R. Wallace. 1947. The band Theory of Graphite, *Physical Review* 71: pp622-634.
- [7] I. Forbeaux, J. Themlin, and J. Debever. 1998. *Physical Review B* 58: pp16396.
- [8] C. Oshima, A. Itoh, E. Rokuta and T. Tanaka. 2000. *Solid State Communications* 116: pp37.
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Yiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. 2004. *Science* 306: pp666.
- [10] A. Ouerghi, A. Kahouli, D. Lucot, M. Portail, L. Travers, J. Gierak, J. Penuelas, P. Jegou, A. Shukla, T. Chassagne and M. Zielinski. 2010. *Applied. Physics. Letters* 96. pp191910.
- [11] H. Torres Silva, J. L. López Bonilla. 2011 Aspectos quirales en el Grafeno. *Ingeniare Revista Chilena de ingeniería*, Vol 19, pp67-75.
- [12] José Eduardo Barrios Vargas. 2012. Transporte electrónico en grafeno



POSGRADO

- con desorden. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. pp3-18
- [13] Sara Barja Martínez. 2012. Grafeno Epitaxial en materiales de transición: Estudio mediante microscopía y espectroscopía de efecto túnel. Memoria de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid. Pp1-15
- [14] Amadeo L. Vázquez de Parga. 2011. Ha nacido una estrella. Anales de la Real Sociedad Española de Química.3: pp2013-2220.
- [15] Claramaría Rodríguez González, Oxana Vasilievna Kharissova. 2008. Propiedades y aplicaciones del grafeno. Ingenierías. 11: pp17-23
- [16] Alberto Cortijo Fernández. 2007. Propiedades físicas del grafeno con desorden topológico. Tesis de Doctorado. Universidad Carlos III de Madrid. Pp1-28
- [17] José Antonio Moran Meza. 2011. Estudio por microscopia efecto túnel de superficies de grafito y grafeno. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias. Pp7-21
- [18] Méndez Medrano, Ma. Guadalupe, Rosu, HC., Torres González, L. A. 2012. Grafeno: El alótopo más prometedor del carbono. Acta Universitaria [en línea]:pp20-23.
- [19] Pablo Solís Fernández. 2011. Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno. Tesis de Doctorado. Universidad de Oviedo. Pp1-16
- [20] Carlos Jorge Saldivar Larré. 2012. El grafeno. Propiedades y aplicaciones. Univerdidad Católica de Nuestra señora de la asunción. Pp2-17
- [21] Nazario Martín. 2011. Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. Arbor: pp115-131.
- [22] Rafael Serrano Bello. 2011. Modelo del comportamiento mecánico del grafeno y sus defectos. Tesis de Doctorado. Escuela Superior de Ingenieros Unidad Sevilla. pp19-31
- [23] Gerardo García Naumis. 2010. Transporte de carga en grafeno bajo

POSGRADO

- radiación electromecánica. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. pp1-21
- [24] María del Rayo Chávez Castillo, Mario Alberto Rodríguez Meza, Lilia Meza Montes. 2013. Grafeno y Siliceno: unan nueva vida gracias a la sutileza de los materiales bidimensionales. Ciencia ergo-sum. Vol20-2. pp148-152.
- [25] Claramaría Rodríguez González, Oxana Vasilievna Kharissova. 2008. Propiedades y aplicaciones del grafeno. Ingenierías. 11: pp17-23
- [26] Carmen Alcolea Sánchez. 2010. Obtención de grafeno mediante métodos químicos de exfoliación. Universidad Pontificia Comillas. Pp1-4
- [27] Nazario Martín. 2011. Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura 1117. pp115-131.
- [28] Tong Weig, Guilian Lou, Zhuangjun Fan, Chao Zheng, Jun Yan, Chengzhao Yao, Weifang Li, Chen Zhang. 2009. Preparation of graphene nanosheet/polymer composites using in situ-extractive dispersion. Carbon 47. pp2290-2299.
- [29] Chang-Duk Kim, Bong-Ki Min, Woo-Sik Jung. 2009. Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide. Carbon 47.pp1610-1612.
- [30] Yan Geng, Shu Jun Wang, Jang-Kyo Kim. 2009. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. Journal of Colloid and Interface Science 336. pp592-598.
- [31] Nen-Wen Pu, Chung-An Wang, Yu Sung, Yih-Ming Liu, Ming-Der Ger. 2009. Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite. Materials Letters 63. pp1987-1989.
- [32] Long Zhang, Jiajie Liang, Yi Huang, Yanfeng Ma, Yan Wang, Yongsheng Chen. 2009. Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. Carbon. pp1-4.
- [33] Alexander N. Obraztsov, Anastasya V. Tyurnina, Ekaterina A. Obraztsova, Alexey A. Zolotukhin, Binghai Liu, kok-Chung Chin, Andrew



POSGRADO

- T.S. Wee. 2008. Carbon 46. pp963-968.
- [34] Valentin N. Popov, Luc Henrard, Philippe Lambin. 2009. Resonant Raman spectra of graphene with point defects. Carbon 47. pp2448-2455.
- [35] D. Pandey, R. Reifenberg, R. Piner. 2008. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. Surface Science 602. pp1607-1613.
- [36] Adina Luican, Guohong Li, Eva Y. Andrei. 2009. Solid State Communications 149. pp1151-1156.
- [37] Guohong Li, Adina Luican, Eva Y. Andrei. 2008. Scanning Tunneling Spectroscopy of Graphene on Graphite. Physical Review Letters 08854. pp1-4
- [38] Kimberly A. Worsley, Palanisamy Ramesh, Swadhin K. Mandal, Sandip Niyogi, Mikhail E. Itkis, Robert C Haddon. 2007. Soluble graphene derived from graphite fluoride. Chemical Physics Letters 445. Pp51-56.
- [39] M. Endo, K. Takeuchi, T. Hiraoka, T. Furuta, T. Kasai, X. Sun, C-H. Kiang, M.S. Dresselhaus. 1997. Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes an nanofibres. Faculty of Engineering Shinsu University, Massachusetts Institute of technology, Cambridge. pp 1-6.
- [40] Jeremy T. Robison, K. Keith Perkins, Eric S. Snow, Zhongqing Wei, Paul E. Sheehan. 2008. Reduced graphene oxide molecular sensors. Nano letters Vol. 8. No. 10. pp1137-3140.
- [41] Z. Jiang, Y Zhang, Y-W. Tan, H.L. Stormer, P Kim. 2007. Quantum Hall effect in graphene. Solid State Communications 143. Pp14-19.
- [42] Z.X. Shen, Z.H. Ni, Y.Y. Wang, Y.M. You, D. Zhan, Z.Q. Luo, L. Liu . 2008. Raman imaging of graphene: from fundamental study to applications. School of Physical and Mathematical Sciences. pp1.
- [43] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, S. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz. 2007. Raman Imaging of graphene. Solid State Communications 143. pp. 44-46.

POSGRADO

- [44] Jun Yan, Yuanbo Zhang, Sarah Goler, Philip Kim, Aron Pinczuk. 2007. Raman scattering and tunable electron-phonon coupling in single layer graphene. *Solid State Communications* 143. pp 39-43.
- [45] Mukhopadhyay, P., Gupta, R. K. 2011. Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites. *Plastics Engineering* 67. pp. 32-42.
- [46] Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., de Heer, W. A. 2004. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Phys. Chem.* 108(52). pp. 19912-19916.
- [47] Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., de Heer, W. A. 2006. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* 312(5777). pp. 1191-1196.
- [48] Rodríguez González, C. M., Vasilievna, K. O. 2008. Propiedades y aplicaciones del Grafeno. *Ingenierías XI*(38). pp. 17-23.
- [49] Hassan, H. M. A., Abdelsayed, V., El Rahman S. Khder, A., AbouZeid, K. M., Turner, J., El-Shall, M. S., Al-Resayes, S. I., A. A. El Azhary. 2009. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. *Mater. Chem.* 19(23). pp. 3832-3837.
- [50] Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., Ye, M. 2009. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chem. Mater.* 21(15). pp. 3514-3520.
- [51] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354(6348). pp. 56-58.
- [52] Buckminsterfullerene. *Nature* 318(6042): pp. 162-163.
- [53] Katsnelson, M. I. 2007. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today* 10(1-2). pp. 20-27.
- [54] Faugeras, C., Faugeras, B., Orlita, M., Potemski, M., Nairs, R., Geim, A. K. 2010. Thermal conductivity of graphene in Corbino membrane geometry. *ACS Nano* 4. pp. 1889-1892.

POSGRADO

- [55] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J. 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321(5887): pp. 385-388.
- [56] Stolyarova, E., Rim, K. T., Ryu, S., Maultzsch, J., Kim, P., Brus, L. E., Heinz, T.F., Hybertsen, M. S., Flynn, G. W. 2007. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104(22): pp. 9209-9212.
- [57] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H. L. 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 146(9-10): pp. 351-355.
- [58] Martínez-Guerra, E., Cifuentes-Quintal, M. E., de Coss, R. 2009. Grafeno: un paso hacia el futuro. *Mundo Nano* 1(2): pp. 15-23.
- [59] Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., Yao, J. 2008. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem.*, 112, 8192-8195.
- [60] Si, Y., Samulski, E. T. 2008. Synthesis of water soluble graphene. *Nanoletters* 8. pp1679-1682.
- [61] Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L., Kaner, R. B. 2007. A chemical route to graphene for device applications. *Nano letters* 7. pp 3394-3398.
- [62] Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R. D., An, S. J., Li, X., Velamakanni, A., Ruoff, R. S. 2009. Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters* 9. pp1593-1597.
- [63] Park, S., An, J., Piner, R. D., Jung, I., Yang, D., Velamakanni, A., Nguyen, S. T., Rodney, S. R. 2008. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem. Mater.* 20. pp6592-6594.
- [64] Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C., Shi, G. 2008. Flexible graphene films via the filtration of water soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *J. Am. Chem. Soc.* 130. pp5856-5857.
- [65] Wang, G., Shen, X., Wang, B., Yao, J., Park, J. 2009. Synthesis and characterization of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets.

POSGRADO

- Carbon 47. pp1359-1364.
- [66] Williams, G., Seger B., Kamat P.V. 2008. TiO₂-Graphene nanocomposites UV assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. ACS Nano 7. pp1487-1491.
- [67] Schniepp H., Luen J., McAllister M.J., Sai H., Alonso M.H., Adamson D.H., Car R., Saville D.A., Aksay, I.A. 2006. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphene oxide. Journal of physical chemistry B letters 110. pp8535-8539.
- [68] McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Alonso M.H., Milius D.L., Car R., Prud'homme R. K., Aksay I.A. 2007. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. Chem. Mater. 19. pp4393-4404.
- [69] Osváth Z., Darabont Al., Incze P.N., Hórvath E., Hórvat Z.E., Biró, L.P. 2007. Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates. Carbon 45. pp3022-3026.
- [70] Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. 2010. Production, properties and potential of graphene. Carbon 48. pp2127-2150.
- [71] Tasis D., Tagmatarshis N., Bianco A., Prato M. 2006. Chemistry of carbon nanotubes. Chem. Rev. 106. pp1105-1136.
- [72] Shan C., Yang H., Han D., Zhang Q., Ivaska A., Niu L. 2009. Water Soluble Graphene Covalently Functionalized by biocompatible Ploy-L-lysine. Langmuir 25. pp12030-12033.
- [73] Xu Y., Bai H., Lu G., Li C., Shi G. 2008. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets. J. Am. Chem. Soc. 130. pp5856-5857.
- [74] Sun X., Liu Z., Welsher K., Robinson J.T., Goodwin A., Zaric S., Dai H. 2008. Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery. Nano Research 1. pp203-212.
- [75] Park S., Dikin D.A., Nguyen S.T., Ruoff R.S. 2009. Graphene Oxide Sheets Chemically Cross-Linked by Polyallylamine. J. Phys. Chem. C. 113.



POSGRADO

pp15801-15804.

[76] Wade L.G. 1993. *Química Orgánica*, 2.^a ed., Pearson educación, México, pp. 69, 84-91, 308.

[77] Nelson D.L., Cox M.M. 2000. *Leningher principios de bioquímica*, 3^a.ed., Ediciones omega, España, pp. 69-73.

[78]