



Centro de Investigación en Materiales Avanzados
Maestría en Nanotecnología

**ELECTRODOS TRANSPARENTES CONDUCTORES BASADOS EN
ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA DEPÓSITO
ELECTROQUÍMICO DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES DE
INTERÉS FOTOVOLTAICO**

Tesis que como requisito para obtener el
Grado de Maestría en Nanotecnología
presentan:

OFELIA MAGDALENA ROSAS HERNÁNDEZ.
ERNESTO SILVA GALAVIZ.

DIRECTOR DE TESIS

DR. FELIPE CABALLERO BRIONES.

Instituto Politécnico Nacional

Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos

CICATA Altamira

Altamira, Tamaulipas. Abril del 2016

➤ Contenido

Resumen.....	8
Abstract.....	9
Capítulo 1.....	10
Introducción.....	10
1.1 Antecedentes.....	12
1.2 Planteamiento del problema.....	13
1.3 Justificación.....	13
1.4 Hipótesis.....	13
1.5 Delimitación.....	13
1.6 Objetivo general.....	14
1.7 Objetivo específico.....	14
Capítulo 2.....	15
Semiconductores.....	15
2.1. Radiación electromagnética.....	15
2.2. Modelo atómico de Bohr.....	17
2.3. Materiales conductores y semiconductores.....	19
2.4. Teorías de Bandas.....	21
2.5. Estructura cristalina.....	28
2.6. Defectos puntuales.....	29
2.7. Unión n-p y el diodo rectificador.....	30
2.8. Efecto fotovoltaico.....	35
2.9. Celda solar.....	36
2.10. Celda solar de película delgada basada en $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$	37
Capítulo 3.....	39
Marco Teórico.....	39
3.1 El Carbono, hibridación y geometría molecular.....	39
3.2 Alotropía del Carbono.....	41
3.3 Grafeno.....	44
3.3.1 Propiedades Electrónicas del grafeno.....	46
3.4 Métodos de fabricación del Grafeno.....	48

3.4.1 Exfoliación Micromecánica	48
3.4.2 Exfoliación Mecánica.....	48
3.4.3 Exfoliación Química.....	48
3.4.4 Otros Métodos.....	49
Capítulo 4.....	51
Óxido de Grafeno.....	51
4.1 Óxido de Grafeno.....	51
4.2 Propiedades del Óxido de Grafeno	53
4.3 Estructura del Óxido de Grafeno	54
4.4 Síntesis del Óxido de Grafeno.....	55
4.5 Preparación de películas de GO sobre sustratos funcionalizados.....	57
4.6 Reducción del GO por el método de hidracina.	59
4.7 Electrodo transparentes conductores.....	60
Capítulo 5.....	62
Métodos	62
5.1 Método de Hummers	62
5.2 Mecanismo del método de Hummer para obtención del óxido del grafeno.	63
5.3 Exfoliación del grafito	64
5.4. Preparación de películas por electrodeposición.	64
5.5 Técnicas de caracterización	66
5.5.1 Difracción de rayos X.	66
5.5.2 Espectroscopia de UV visible.	70
5.5.3 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier.....	73
5.5.4 Microscopia electrónica de Transmisión.....	75
5.5.5 Microscopia de Fuerza Atómica.	77
Capítulo 6.....	79
Desarrollo Experimental.	79
6.1 Preparación de óxido de grafeno por el método de Hummers	79
6.2 Depósito del óxido de grafeno sobre sustratos transparentes.....	83
6.3 Preparación de muestras con anclaje molecular APTES.....	85
6.4 Metodología para prueba de adherencia del anclaje.....	85
6.5 Prueba de adherencia del GO.....	86

6.6 Reducción del GO con hidracina.....	87
6.7 Electrodeposición de ZnO en las películas de rGO.....	88
Capítulo 7.....	93
Resultados y Discusión.....	93
7.1 Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	93
7.2. Difracción de Rayos X.....	94
7.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	96
7.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	99
7.5. Microscopia óptica del rGO-ZnO.....	100
7.6 Microscopia de fuerzas atómicas.....	101
Capítulo 8.....	104
Conclusiones y Trabajos Futuros.....	104
Glosario.....	105
Referencias.....	109

Índice de Tablas.

Tabla 1 Antecedentes de las celdas fotovoltaicas.....	12
Tabla 2 Los 14 tipos de redes en 3 dimensiones.....	29
Tabla 3 Propiedades físicas del grafito.....	43
Tabla 4 Descripción de las muestras de GO preparadas.....	83
Tabla 5 Resultados de adherencia de la película sobre el vidrio.....	84
Tabla 6 Resultados de adherencia de la película sobre el acetato.....	84

Índice de Figuras.

Figura 1 Evolución de la producción de energía fotovoltaica en el mundo. Fuente: EPIA (European Photovoltaic Industry Association).....	11
Figura 2 Componentes del campo eléctrico y del campo magnético de una onda electromagnética.....	15
Figura 3 Tipos de radiación electromagnética.....	16
Figura 4 a) Esquema de la absorción y emisión de un fotón por un electrón y sus transiciones entre orbitales. b) Representación de los orbitales con su número correspondiente de electrones.....	18
Figura 5 Modificación de Sommerfeld al modelo de Bohr.....	18
Figura 6 Portadores de carga en materiales diferentes: (a) En el enlace metálico los electrones de valencia se mueven con facilidad, (b) en los semiconductores y en los aislantes los enlaces covalentes deben romperse a fin de que se pueda desplazar el electrón y (c) en los materiales iónicos los iones deben difundirse completos para llevar la carga.	21
Figura 7 Los niveles de energía se ensanchan conforme aumenta el número de electrones agrupados.....	22
Figura 8 Cargas eléctricas conducidas por los electrones excitados así como por los huecos recién creados.....	22
Figura 9 Comportamiento de materiales Semiconductores, aislantes y conductores.	24
Figura 10 Movimiento de electrones y huecos, al aplicar un voltaje los electrones de la banda de conducción se aceleran a la terminal positiva.....	25
Figura 11 Distribución de electrones y huecos en las bandas de valencia y conducción, (a) en el cero absoluto y (b) a una temperatura elevada.....	26
Figura 12 Material semiconductor de silicio dopado con impurezas de antimonio.....	26
Figura 13 Átomos de silicio dopados con elementos trivalentes y la creación de hueco electrón en la banda de valencia.....	28
Figura 14 a) celda unitaria, b) red en las tres dimensiones.....	28
Figura 15 Ejemplos de los tipos de defectos.....	29
Figura 16 Diodo unión p-n.....	30
Figura 17 Polarización inversa de un diodo.....	32
Figura 18 Diodo en polarización directa.....	33
Figura 19 Región espacial de carga, sentido del campo eléctrico.....	34
Figura 20 Diagrama de bandas de una unión n-p.....	35
Figura 21 Esquema del efecto fotovoltaico.....	36
Figura 22 Esquema de la generación y separación de un par electrón-hueco.....	37
Figura 23 Esquema de una celda solar de película delgada de CIS.....	38
Figura 24 Esquema del estado basal y el estado hibridado del carbono.....	39
Figura 25 Hibridación sp^3	40
Figura 26 Hibridación sp^2	40
Figura 27 Hibridación sp	41
Figura 28 Formas Alotrópicas del carbono.....	42
Figura 29 Estructura del grafito.....	43

Figura 30 Estructura laminar del grafeno y sus derivados.	45
Figura 31 El grafeno, sus propiedades electrónicas lo sitúan a la cabeza de los metales y los semiconductores.	47
Figura 32 Diagrama de la técnica CVD.....	50
Figura 33 Oxido de grafeno con sus grupos funcionales. A) Puentes epóxido, B) Grupos hidroxilo, C) Grupos carboxilos.....	52
Figura 34 Modelos de estructuras del GO.	55
Figura 35 Fórmula molecular del 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES).	57
Figura 36 Anclaje entre el sustrato – APTES - GO.....	58
Figura 37 Representación del proceso de la formación de capas para la elaboración de películas conductoras.	58
Figura 38 Reducción llevada a cabo por un desplazamiento del grupo epóxido.....	59
Figura 39 Representación de las capas que constituyen una celda solar.....	60
Figura 40 Proceso de oxidación del grafeno.	62
Figura 41 Proceso de electrodeposición del ZnO en el sustrato de rGO. Electrodo de trabajo rGO, electrodo auxiliar (malla de Pt), electrodo de referencia (hilo de Pt), electrolito (ZnNO ₃), fuente de potencial y lectura de corriente (potenciostato o fuente de voltaje)	65
Figura 42 Se muestra la representación gráfica de la ley de Bragg.....	67
Figura 43 Técnica de difracción de Debye- Scherrer que muestra un dibujo del aparato y la trayectoria de un haz de rayos X para un ángulo de Bragg Θ (inferior izquierda).	70
Figura 44 Relación de transmitancia con el número de hojas, estudio de Nair [65].	72
Figura 45 Espectro de absorción UV-vis del GO y rGO. [66].	73
Figura 46 Espectros de infrarrojo del grafito y óxido de grafito [10].	74
Figura 47 Esquema de un TEM.	77
Figura 48 Esquema de un AFM.	78
Figura 49 Se pesa grafito.	79
Figura 50 Oxidación del grafito.	80
Figura 51 Se vierte la solución ya exfoliada en embudo Buchner.....	81
Figura 52 Filtración al vacío de la solución.....	81
Figura 53 Muestra retirada del horno GO.	82
Figura 54 Muestras obtenidas aisladas de humedad.	82
Figura 55 Sustratos con capa de GO ya adherida.....	87
Figura 56 Reducción del sustrato con GO.....	88
Figura 57 Electrodeposición de Zn en el sustrato rGO.	89
Figura 58 Equipo TEM del CIMAV.....	89
Figura 59 Portamuestras y goniómetro del difractor D8 Advance.....	90
Figura 60 Espectrómetro FTIR.....	91
Figura 61 Espectrómetro UV- Vis.....	91
Figura 62 Microscopio TT-AFM Workshop.	92
Figura 63 A,B,C,D Micrografía electrónica de transmisión de la muestra de óxido de grafeno GO1 tomada a diferentes magnificaciones.....	94
Figura 64 Difractograma de rayos X de grafito y de óxido de grafeno GO1.....	95

Figura 65 Difractograma de rayos X de 5 muestras de óxido de grafeno.....	96
Figura 66 Espectros FTIR del grafito y del GO.	97
Figura 67 Espectros FTIR de las cinco muestras de GO.	98
Figura 68 Espectros de transmitancia de las muestras de GO.....	99
Figura 69 Espectros de transmitancia UV Vis de las películas depositadas a partir de la muestra GO1	100
Figura 70 X y Y muestras observada en el AFM.....	101
Figura 71 Imágenes de AFM de 40 x 40 μm^2 2D (izquierda) y de 40x40 μm^2 3D (derecha) de una película de GO depositada sobre vidrio.....	102
Figura 72 Imágenes de AFM de 40x40 μm^2 que muestran la morfología del rGO, lado izq. 2D y lado derecho 3D.	103
Figura 73 Imagen en AFM de 40 x 40 izq. y una muestra 10 x 10 μm^2 de ZnO electrodepositada sobre rGO	103

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiarnos en este proceso, dándonos la fortaleza y el conocimiento.

CIMAV por haber permitido realizar el grado de maestría en nanotecnología en especial al Dr. Francisco Espinosa.

Al Dr. Felipe Caballero Briones por la paciencia, y por la dirección de este trabajo de tesis.

A la UT de Altamira por habernos dado las facilidades para poder lograr esta meta, en especial al Ing. Miguel Ángel Macías Pérez, Rector de la Universidad.

A nuestras familias y amigos que estuvieron apoyando y motivando a seguir adelante.

Este trabajo lo llevaron a cabo Ofelia Magdalena Rosas Hernández y Ernesto Silva Galaviz en el Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos del CICATA Unidad Altamira del Instituto Politécnico Nacional y fue dirigido por el Dr. Felipe Caballero Briones.

El uso de los equipos y las instalaciones utilizadas fueron proporcionados por el CICATA-IPN Unidad Altamira y todos los materiales empleados y el uso del equipo del Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos fueron financiados a través de los proyectos CONACYT 151679, SIP-20131877 y SIP-20151074.

La reproducción de partes de este trabajo está permitida siempre y cuando se cite el nombre del trabajo, a los autores, el director de la tesis, al CIMAV y al Instituto Politécnico Nacional.



Resumen

En este documento se describe la preparación y estudio de materiales de interés fotovoltaico que parten de óxido de grafeno reducido depositado sobre un sustrato de vidrio sobre el cual se electrodepositan películas de ZnO. La finalidad es contar con un material conductor y transparente que pueda ser de uso en la fabricación de electrodos fotovoltaicos.

Se propone la metodología a seguir para obtener un material conductor partiendo del grafito oxidándolo de acuerdo al método de Hummers, teniendo como producto hojas de óxido de grafeno. La estructura cristalina y molecular del polvo de óxido de grafeno se estudió por difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojos por Transformada de Fourier. Se caracterizó la morfología del material usando microscopía electrónica de transmisión.

El óxido de grafeno previamente exfoliado fue depositado sobre un sustrato de vidrio utilizando un anclaje molecular para adherir el óxido de grafeno al vidrio. Una vez depositada la película de GO sobre el sustrato de vidrio se realizó la reducción de este con hidracina para obtener óxido de grafeno reducido, recuperando con ello las propiedades conductoras del material. Se midió la resistencia y se caracterizaron los materiales depositados mediante microscopia de fuerza atómica para observar la morfología y relieve de las estructuras.

Sobre la película de óxido de grafeno reducido se electrodepositó una película de óxido de zinc para demostrar que la película funciona como electrodo. La película de óxido de zinc se caracterizó por transmitancia para obtener el ancho de la banda prohibida y mediante microscopia de fuerza atómica.

Se demostró que es posible obtener películas conductoras de óxido de grafeno reducido como sustratos para el depósito electroquímico de materiales de interés fotovoltaico.

Abstract

In this document, the preparation and study of materials with photovoltaic interest that are based in reduced graphene oxide deposited onto glass substrates which serves as electrode for ZnO electrodeposition is described. The purpose is to achieve the preparation of transparent and conductive materials for the preparation of photovoltaic electrodes.

A methodology is proposed to get a conductive material departing from graphite oxidized by the Hummers method, having as first product, graphene oxide. The crystalline and molecular structure of the graphene oxide powder was studied by X-ray diffraction and Fourier Transform infrared spectroscopy and the powder morphology was seen by transmission electron microscopy.

The exfoliated graphene oxide was deposited onto glass substrates by first functionalizing them using a molecular anchor. Once deposited, GO film was reduced by hydrazine vapor to get reduced graphene oxide with a recovered conductive property. The electrical resistance was measured as well as the morphology by atomic force microscopy.

Over the reduced graphene oxide film a ZnO film was electrodeposited to demonstrate the capability of the rGO film as electrode. To calculate the forbidden band gap width, the ZnO/rGO film was measured by transmittance as well as by atomic force microscopy to characterize the morphology.

It was demonstrated the possibility to obtain conductive reduced graphene oxide films as substrates for electrochemical deposition of photovoltaic materials.

Capítulo 1

Introducción.

En los últimos dos siglos el progreso de la humanidad ha estado vinculado al consumo de energía. El consumo de energía cada vez mayor establece que la demanda no pueda satisfacerse por las fuentes tradicionales basadas en combustibles fósiles: carbón, gas y petróleo, que deberán ser sustituidas por otras, que a su vez sean renovables. El consumo mundial de petróleo, carbón y gas natural en los últimos 25 años se ha incrementado de un 20 a un 70% provocando que las emisiones de CO₂ aumentarán hasta un 35% por la quema de estos combustibles, generando la degradación climática en el planeta.

Hoy en día, las políticas medio ambientales a nivel mundial están vinculadas estrechamente tanto con la producción de energía como con la sustentabilidad y la eficiencia energética [1].

Por lo anteriormente mencionado se debe considerar que las fuentes alternativas de energía deben proponer la compatibilidad con el medio ambiente y el desarrollo sostenible.

La energía fotovoltaica convierte directamente la luz del Sol en electricidad, y dentro de sus ventajas están las siguientes:

- No utiliza agua.
- Silenciosa.
- De fácil instalación
- Genera energía de forma inmediata y funciona sin emisiones.
- De poco riesgo tecnológico.

El parque fotovoltaico mundial crece gracias a la ayuda de primas de las empresas. A fines del 2008 la empresa Acciona conectó la planta más grande del mundo de energía solar. Actualmente con el descubrimiento de nanopartículas semiconductoras, también llamadas puntos cuánticos, las cuales presentan propiedades ópticas únicas se ha incrementado el uso de la energía solar fotovoltaica [2]. Esta tendencia se ilustra en la figura 1.

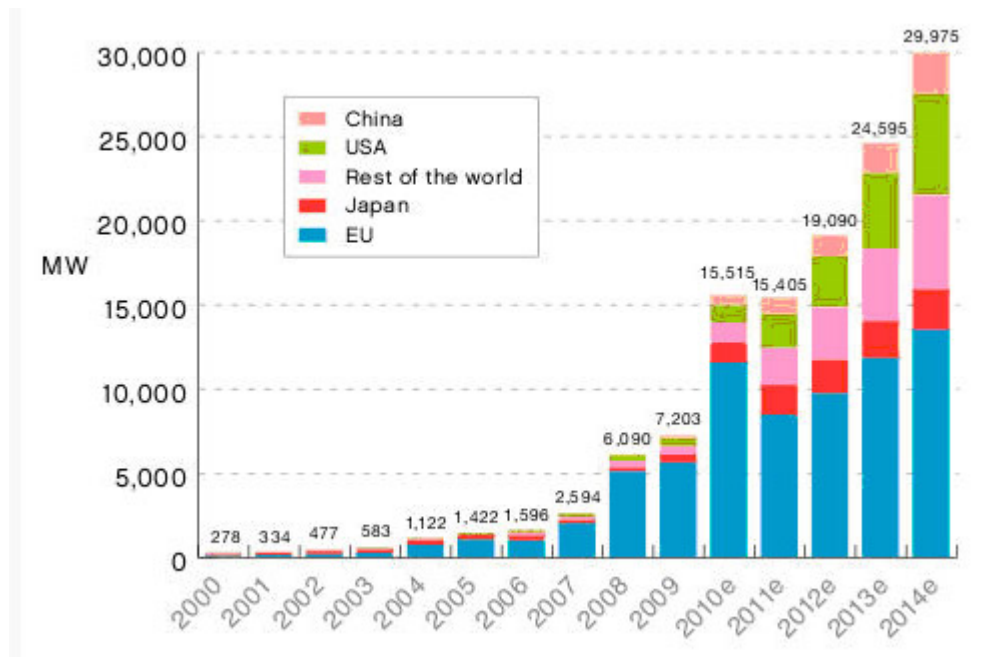


Figura 1 Evolución de la producción de energía fotovoltaica en el mundo. Fuente: EPIA (European Photovoltaic Industry Association).

Existen variadas tecnologías de fabricación de celdas solares basadas en materiales como el silicio, el arseniuro de galio, el telurio de cadmio, el selenuro de indio y cobre entre otros. Estas celdas están usualmente constituidas por una serie de capas que cumplen diferentes funciones dentro de la celda solar. Por ejemplo, se requiere que uno de los dos electrodos de la celda sea transparente para que a través de él llegue la luz a las capas donde se verifica la conversión de fotones a electrones. Estos electrodos son usualmente óxidos conductores como el $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), el $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO) o el $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO).

Dentro de la evolución de los materiales utilizados en la fabricación de celdas solares, el grafeno es un material muy prometedor para revolucionar la eficiencia en las celdas fotovoltaicas orgánicas debido a su alta conductividad, flexibilidad y transparencia que lo convierten en un material que encaja a la perfección en células orgánicas. Entre otros trabajos, investigadores del Instituto de Tecnología de Massachusetts han ensayado con éxito la sustitución de los electrodos de indio-estaño-óxido por los de grafeno [3], por lo que en la presente Tesis se estudiará la fabricación de películas de grafeno y su posible aplicación como electrodos.

1.1 Antecedentes.

Tabla 1 Antecedentes de las celdas fotovoltaicas.

Evolución Celdas	Características
1839- Edmund Becquerel	Existencia de fotovoltaje en una muestra de cloruro de plata y platino inmersa en una solución electrolítica.
1921- Albert Einstein	Fundó las bases del efecto fotoeléctrico. (Premio nobel física)
1939- Schottky, Mott y Davydov	Contribuciones al entendimiento del efecto fotovoltaico.
1954- Bragagnolo	Desarrollo celdas solares con silicio monocristalino, heterounión Cu_xS/CdS . Eficiencia del 6%
1963- D. A. Cusano	Reporta obtención de una celda solar de película delgada de CdTe con eficiencia del 6%
A fines de los 70's – E.I. Andirovich y Col.	Reportan por primera vez una celda solar de heterounión CdS/CdTe depositada sobre vidrio/ SnO_2 Efic. 1%
1982- Tyan y Albuerne	Reportan celdas de CdS/CdTe con eficiencias del 10%
1993- Grupo de C. Ferequides	Fabricaron una celda de CdS/CdTe con eficiencia del 15.8%
2001- X. Wu	Celda de CdS depositada por la técnica de CBD, y CdTe depositado por la técnica de CSS, sobre sustratos de vidrio Corning 7059 con SnO_2 depositada por CVD, llegando aún max. de eficiencia del 16.5 %

1.2 Planteamiento del problema.

Los dispositivos optoelectrónicos, en particular las celdas solares, requieren de electrodos transparentes conductores (TCEs). Los TCEs comúnmente utilizados son el óxido de indio-estaño (ITO) y el óxido de estaño-flúor (FTO), pero muchos grupos están haciendo investigación para desarrollar otros materiales adecuados para TCEs que no utilicen materiales tóxicos o poco accesibles como el In. El óxido de grafeno reducido es un material con elevada conductividad y que puede hacerse transparente controlando su espesor y concentración. Por otro lado, se busca que las nuevas celdas solares utilicen como capas activas y capas ventana materiales de bajo costo y bajo impacto ambiental, el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de cobre (Cu₂O) son dos materiales que se encuentran en ésta categoría y que pueden depositarse por métodos escalables como los métodos electroquímicos.

1.3 Justificación.

La inestabilidad del óxido de indio-estaño (ITO) y del óxido de estaño-flúor (FTO) en ácidos o bases, así como la difusión del indio en el revestimiento o película para electrodos fotovoltaicos, emisores de luz, además de la reducida disponibilidad de indio en la corteza terrestre, son los principales aspectos a considerar como alternativa para utilizar otros materiales en la fabricación de electrodos conductores.

1.4 Hipótesis.

El depósito de películas de óxido de grafeno (GO) y su posterior reducción química (rGO), sobre un sustrato de vidrio, formará un material conductor y transparente que permitirá su uso para el posterior depósito de otros materiales como películas de ZnO que se usan como capa buffer en dispositivos fotovoltaicos.

1.5 Delimitación.

- La parte experimental de esta investigación se llevó a cabo en un lapso de 18 meses.
- La preparación y caracterización de las muestras fueron realizadas en los laboratorios del CICATA Altamira y del CIMAV Chihuahua.

- Para verificar las propiedades conductoras del sustrato de óxido de grafeno reducido depositado sobre vidrio se evaluó el electrodepósito de películas de óxido de zinc (ZnO) que se utilizan como capa buffer en celdas solares de segunda generación, y no se realizó más que la medición de la resistencia eléctrica en hoja, y no el estudio detallado de la conductividad eléctrica por no tener equipos adecuados para medición de la película del rGO/ZnO, aunque sí para confirmar la transparencia en el rango visible.

1.6 Objetivo general.

Obtener electrodos transparentes, conductores, basados en óxido de grafeno reducido (rGO) como alternativa al óxido de indio impurificado con estaño (ITO) y al óxido de estaño fluorado (FTO) para el depósito electroquímico de óxidos semiconductores.

1.7 Objetivo específico.

- Estudiar el efecto de las condiciones de la temperatura, tiempo y exfoliación del GO sobre su estructura cristalina y molecular.
- Estudiar el efecto de la reducción del GO (rGO) sobre su resistencia y su transparencia.
- Estudiar el efecto de la electrodeposición del óxido de Zinc sobre la película de rGO.

Capítulo 2

Semiconductores.

2.1. Radiación electromagnética.

Existen muchos tipos de ondas, como las del agua, del sonido y de la luz. En 1873, James Clerk Maxwell propuso que la luz visible se compone de ondas electromagnéticas [4]. De acuerdo con esta teoría, una onda electromagnética tiene un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético. Ambos tienen la misma longitud de onda y frecuencia y, por tanto, igual rapidez, pero viajan en planos perpendiculares entre sí (Figura 2).

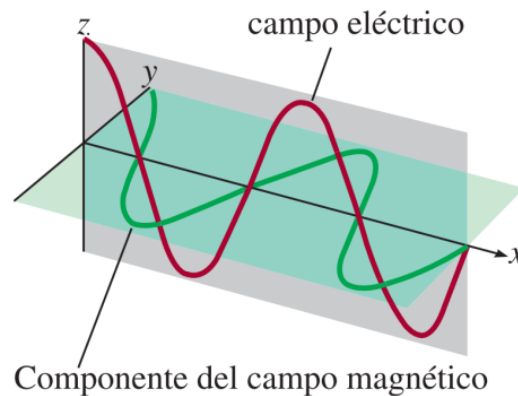


Figura 2 Componentes del campo eléctrico y del campo magnético de una onda electromagnética.

La trascendencia de la teoría de Maxwell estriba en que aporta una descripción matemática del comportamiento general de la luz. En particular, el modelo de Maxwell describe con exactitud cómo se puede propagar la energía en forma de radiación a través del espacio como una vibración de campos magnético y eléctrico. Entonces, la radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas. Las ondas electromagnéticas viajan a 299792458 metros por segundo lo que suele ser redondeado a 300 000 kilómetros por segundo en el vacío. Esta rapidez varía según el medio, pero no lo suficiente para modificar de manera sustancial los cálculos. Por convención, la rapidez de las ondas electromagnéticas, que comúnmente se llama rapidez de la luz, se expresa con el símbolo c . La longitud

de onda de las ondas electromagnéticas en el rango visible del espectro, se expresa comúnmente en nanómetros (nm).

La Figura 3 muestra diversos tipos de radiación electromagnética con distinta longitud de onda y frecuencia. Las ondas largas de radio se transmiten mediante grandes antenas, como las que se utilizan en las telecomunicaciones. Las ondas de luz visible, más cortas, se deben al movimiento de los electrones en los átomos y moléculas. Las ondas más cortas, que también tienen la frecuencia más alta, se relacionan con los rayos γ (gamma), que se forman durante los cambios ocurridos dentro del núcleo del átomo. Como veremos en seguida, a medida que aumenta la frecuencia, la radiación es más energética. Así, la radiación ultravioleta, los rayos X y los rayos γ son de alta energía.

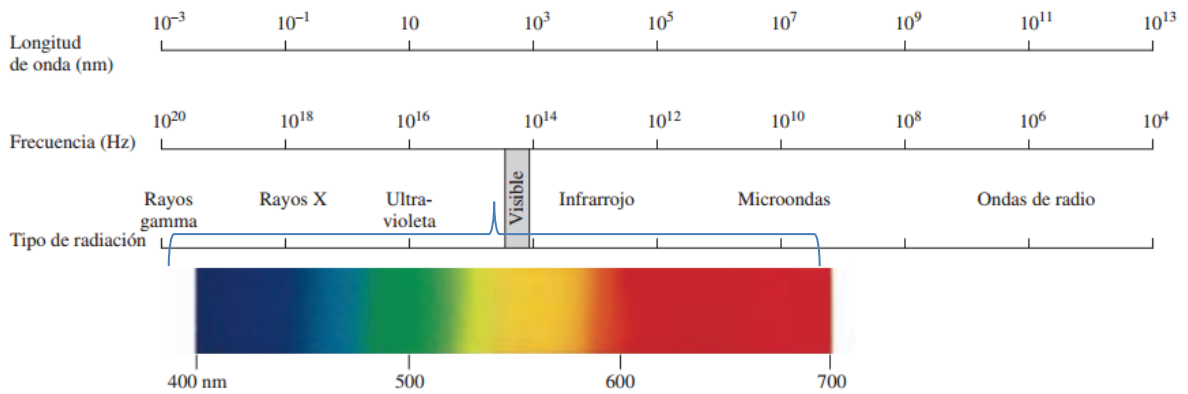


Figura 3 Tipos de radiación electromagnética.

Las ondas electromagnéticas también se comportan como partículas llamadas fotones, cuya energía está dada por la ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad 2.1$$

dónde: E = energía del fotón, h = constante de Planck, c = velocidad de la luz en el vacío, λ = longitud de onda.

2.2. Modelo atómico de Bohr.

En 1913 Bohr elaboró un modelo atómico que ofrecía una descripción de la estructura electrónica del átomo, es decir, la forma en la que están distribuidos los electrones en el átomo. Partiendo del modelo de Rutherford, Bohr aplicó la teoría cuántica de Planck al movimiento del electrón en el átomo de hidrogeno. Planck en 1900 había llegado a la conclusión de que la energía no es divisible indefinidamente, sino que existen últimas porciones de energía a las que llamó “cuantos”; por esta razón, la energía emitida o absorbida por un cuerpo sólo puede ser un número entero de cuantos.

Bohr propuso que el átomo estaba cuantizado, es decir, el electrón, en su movimiento alrededor del núcleo, sólo podía tener ciertas cantidades de energía permitidas. Esto implica que el electrón no puede girar a cualquier distancia alrededor del núcleo, sino en ciertas orbitas solamente; todas las demás orbitas serán prohibidas.

El modelo atómico de Bohr está basado en los siguientes tres postulados:

1. Un electrón en un átomo no puede moverse alrededor del núcleo por cualquier trayectoria, solamente puede hacerlo en órbitas circulares, a cada una de las cuales le corresponde una energía fija y determinada.
2. Cuando un electrón gira en una de las órbitas posibles no absorbe ni emite energía.

Cuando el átomo absorbe energía (por calor, electricidad, etc.) el electrón pasa de una órbita más cercana o de menor energía a otra más lejana o de mayor energía del núcleo; la diferencia de energía entre estas órbitas corresponde a la energía absorbida. Cuando el electrón vuelve a su órbita primitiva, emite el exceso de energía como un fotón (cuanto de energía luminosa) cuya frecuencia depende de la diferencia de energía de las orbitas o como calor (Figura 4 a).

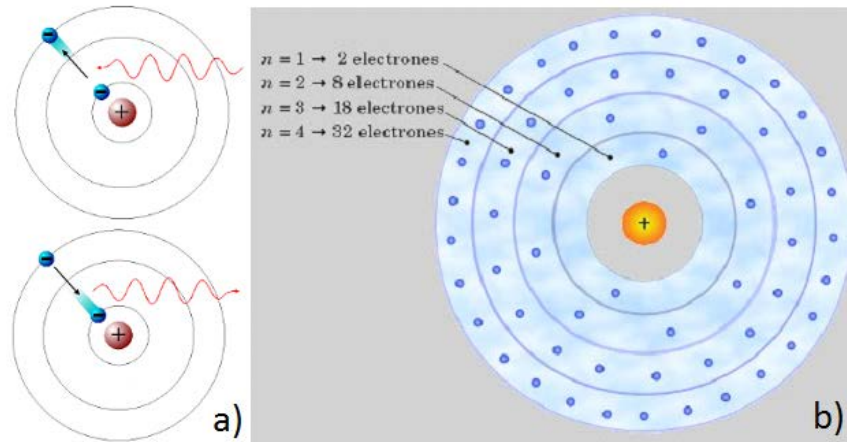


Figura 4 a) Esquema de la absorción y emisión de un fotón por un electrón y sus transiciones entre orbitales. b) Representación de los orbitales con su número correspondiente de electrones.

El modelo atómico de Bohr considera para los átomos conocidos un total de siete órbitas permitidas, también denominadas capas electrónicas. Cada capa sólo puede tener un número máximo de electrones: para las sucesivas capas, desde la más próxima al núcleo a la más lejana el número es: 2, 8, 18, 32, 50, 72 y 98 (Figura 2.3b). Las últimas tres capas nunca se llegan a completar, pues no existen elementos conocidos con el número suficiente de electrones para ello.

En 1915 Sommerfeld modificó ligeramente el modelo atómico propuesto por Bohr, al considerar que el electrón gira alrededor del núcleo en órbitas elípticas (Figura 5), de las que la órbita circular sería un caso particular. Sommerfeld encontró que solo en un caso de la primera capa existe una órbita única, pero para cualquier otra capa le corresponden diferentes órbitas.

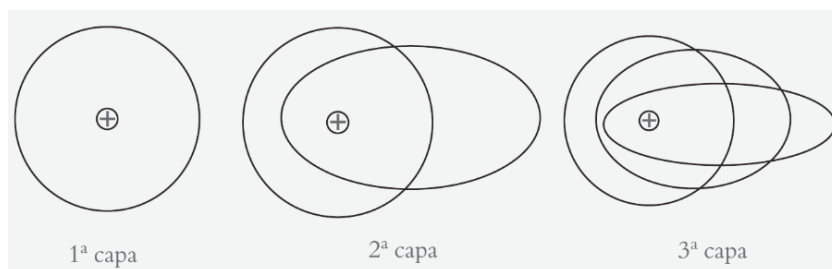


Figura 5 Modificación de Sommerfeld al modelo de Bohr.

2.3. Materiales conductores y semiconductores.

Introducción.

El comportamiento eléctrico de los materiales, sobre todo en los metales, es más crítico para sus aplicaciones por la alta conductividad eléctrica y el modo en que ha de transmitirse a grandes distancias reduciendo la eficiencia de la energía, aunado a esto, debe considerarse las pérdidas por calentamiento del mismo material.

Controlar las propiedades como la conductividad eléctrica, son de importancia para el uso y selección de los materiales para aplicaciones eléctricas y electrónicas. Es importante considerar que el comportamiento eléctrico es una propiedad intrínseca del material debido a su estructura, el proceso por el cual es tratado y el medio ambiente al que está expuesto.

Conductividad eléctrica

La resistencia R en un circuito eléctrico es una característica del tamaño, la forma y las propiedades del material, considerando la ley de Ohm.

$$V = IR \quad \dots\dots Ec 1$$

Donde: V es el voltaje (volt, V), I es la corriente (amp, A) y R la resistencia (ohms Ω) al flujo de la corriente.

Para la resistencia del circuito

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A} \quad \dots\dots Ec 2$$

Donde: l es la longitud (cm) del conductor, A es el área de la sección recta (cm^2) del conductor, ρ es la resistividad eléctrica (ohms . cm, Ω . cm), y σ , que es la recíproca de ρ , la conductividad eléctrica (ohm^{-1} . cm^{-1}). Ecuación que se puede utilizar en el diseño de resistencias [5].

En el diseño de componentes para conducir energía eléctrica, deberá considerarse minimizar las pérdidas de energía por calentamiento. La potencia eléctrica que se pierde al fluir una corriente a través de una resistencia está dada por:

$$P = VI = I^2R \quad \dots\dots Ec 3$$

Otra forma de expresar la ley de Ohm es a través de la combinación de las ecuaciones Ec1 y Ec 2.

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l} \quad \dots\dots\dots\text{Ec 4}$$

Densidad de corriente $J=I/A$ (A/ cm^2), y el campo eléctrico $\xi = V/ l$ (V/cm), entonces:

$$J = \sigma\xi \quad \dots\dots\dots\text{Ec 5}$$

Que también puede expresarse en función del número de portadores de carga (n), donde la carga del portador q tiene un valor de 1.6×10^{-19} C, y la velocidad de desplazamiento promedio v a la cual se mueven los portadores de carga.

$$\sigma = nq \frac{v}{\xi} \quad \text{Ec 6}$$

Y la movilidad es:

$$\sigma = \frac{v}{\xi} \quad \text{Ec 7}$$

Y finalmente la conductividad es igual a:

$$\sigma = nq\mu \quad \text{Ec 8}$$

De lo anterior resulta posible controlar la conductividad eléctrica de los materiales, mediante el control de los números de los portadores de carga y su movilidad.

En particularidad la movilidad de los portadores es de suma importancia en materiales metálicos, semiconductores y aislantes ya que los electrones transportan la mayor parte de la carga. Esta movilidad depende de los enlaces atómicos, la microestructura y las imperfecciones de la red.

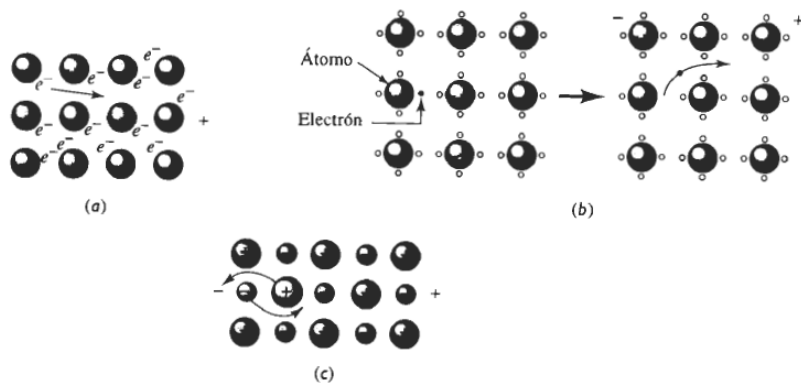


Figura 6 Portadores de carga en materiales diferentes: (a) En el enlace metálico los electrones de valencia se mueven con facilidad, (b) en los semiconductores y en los aislantes los enlaces covalentes deben romperse a fin de que se pueda desplazar el electrón y (c) en los materiales iónicos los iones deben difundirse completos para llevar la carga.

2.4. Teorías de Bandas

Los electrones en el átomo ocupan niveles de energía aleatorios y considerando el principio de exclusión de Pauli, solo es permisible que cada nivel de energía contenga solo dos electrones. Por ejemplo el nivel 2s en el átomo contiene un nivel de energía con dos electrones y el nivel 2p contiene tres niveles de energía y un total de seis electrones. En un sólido al unirse N átomos y bajo el principio de Exclusión, se sigue requiriendo que solo dos electrones tengan la misma energía en todo el sólido y cada nivel de energía se ensancha.

En un sólido la banda 2s, contiene N niveles de energía y $2N$ electrones, dos en cada nivel; en el nivel 2p cada uno de los tres niveles de energía contiene $2N$ electrones y dado que los tres niveles se enciman entre si describen una banda ancha única 2p conteniendo $3N$ niveles de energía y $6N$ electrones (figura 7).

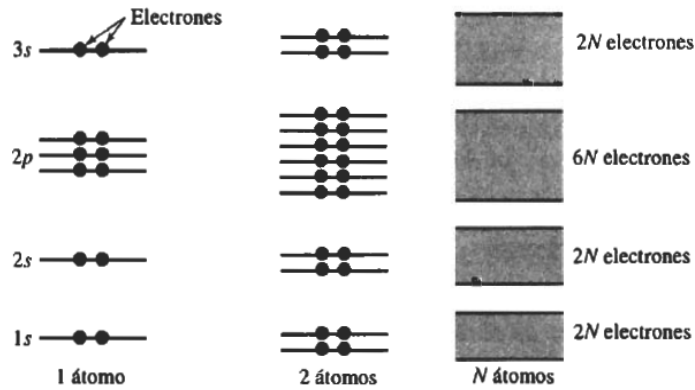


Figura 7 Los niveles de energía se ensanchan conforme aumenta el número de electrones agrupados.

Estructura de las Bandas en Metales, Semiconductores y Aislantes.

La energía al interior de las bandas depende del espaciamiento de los átomos, en los metales los niveles “s”, forman la banda de valencia, mientras que los niveles “p” desocupados forman la banda de conducción. Para metales alcalinos con un solo electrón en el nivel “s” más externo, solo está lleno a la mitad ocupando los niveles de energía en el cero absoluto (Energía de Fermi).

En los metales al incrementarse la temperatura los electrones son excitados, pasando a niveles de energía desocupados en la banda de valencia, esto provoca un número igual de niveles de energía vacíos llamados huecos, bajo estas condiciones de energía, las cargas eléctricas pueden ser conducidas tanto por los electrones excitados como por los huecos recién creados, ver figura 8.

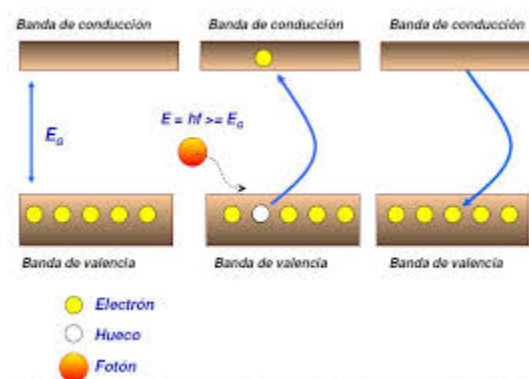


Figura 8 Cargas eléctricas conducidas por los electrones excitados así como por los huecos recién creados.

Estructura de las bandas en los metales.

Los metales del grupo II A que tienen dos electrones en la banda **s** más externa, tienen alta conductividad debido a que la banda **p** coincide parcialmente con la banda **s** en el espaciado interatómico al equilibrio, permitiendo la excitación electrónica hacia niveles de energía no ocupados en las bandas combinadas.

Para los metales de transición, la banda parcialmente desocupada, 3d se toca parcialmente con la 4s, esto provee niveles de energía hacia los cuales se pueden excitar los electrones; sin embargo las interacciones complejas entre bandas impiden que la conductividad sea tan alta.

En metales como el Cobre, Plata y Oro, la banda 3d, ocupada por electrones que están unidos más fuertemente al núcleo generan pocas interacciones entre los electrones de las bandas 3d y 4s, generando alta conductividad.

Estructura de bandas en los materiales Semiconductores y Aislantes.

Elementos como el Carbono, Estaño, Silicio y Germanio contienen dos electrones en su capa exterior **p**, con una valencia de cuatro, esperando que su comportamiento fuera de un material conductor debido a que la banda **p** no está ocupada. Estos elementos están unidos covalentemente y los electrones de las bandas **s** y **p** unidos fuertemente al los átomos, producen un cambio complejo en la estructura de las bandas, denominado hibridación.

El diamante una forma alotrópica del carbono, presenta una brecha de energía grande que separa la banda de conducción de los electrones y pocos de ellos pueden llegar a tener suficiente energía para brincar la zona prohibida hacia la banda de conducción; con el comportamiento de un material aislante y al aplicar un voltaje o incrementar la temperatura, los electrones saltan la brecha de energía aumentando su conductividad para tener un comportamiento de un semiconductor (Figura 9).

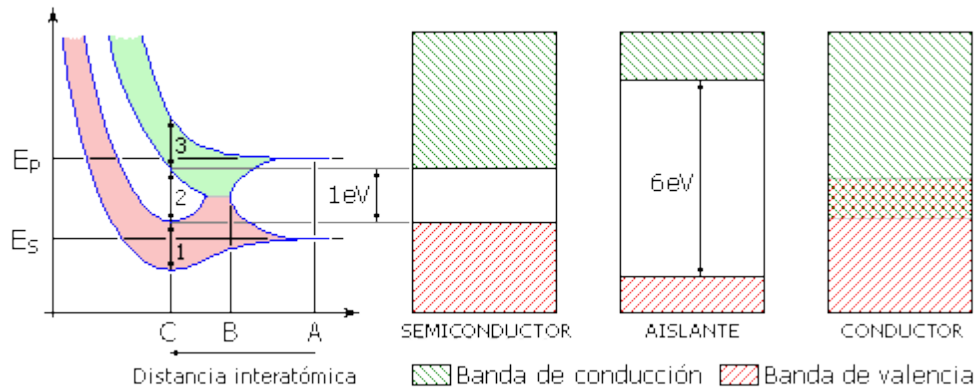


Figura 9 Comportamiento de materiales Semiconductores, aislantes y conductores.

Semiconductores Intrínsecos

Los materiales electrónicos de uso más común son el Silicio y el Germanio, que poseen una conductividad controlable y, que cuando cambian en forma adecuada con elemento trivalentes o pentavalentes adquieren conductividad eléctrica, pudiendo actuar como interruptores, amplificadores o dispositivos de almacenamiento.

El Silicio y el Germanio puros, se comportan como semiconductores intrínsecos, en estos elementos la brecha de energía E_g es demasiado estrecha y los electrones pueden “saltar” la brecha, al poseer suficientemente energía térmica. Al salvar la brecha los electrones excitados dejan atrás niveles de energía desocupados o huecos, en la banda de valencia, para llenar el hueco, se crea en la fuente original otro electrón, en consecuencia los huecos parecerían como portadores de carga eléctrica positiva.

Al aplicar un voltaje al material, los electrones de la banda de conducción, se aceleran a la terminal positiva, en tanto que los huecos de la banda de valencia se mueven a la terminal negativa, conduciendo la corriente mediante el movimiento de electrones y huecos (figura 10).

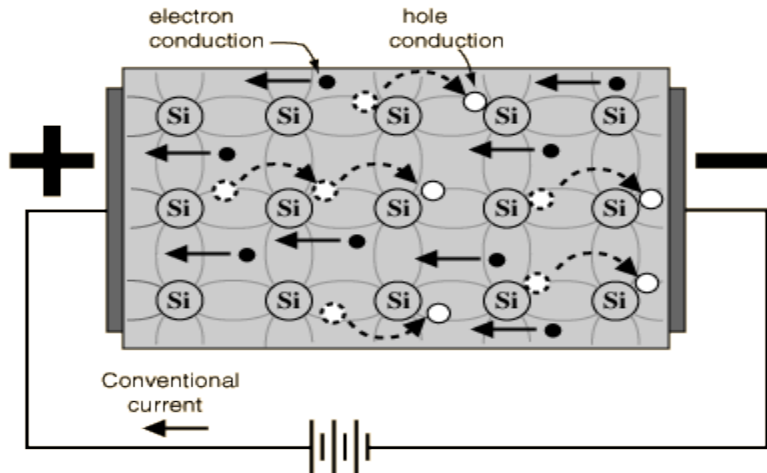


Figura 10 Movimiento de electrones y huecos, al aplicar un voltaje los electrones de la banda de conducción se aceleran a la terminal positiva.

De este modo la conductividad eléctrica queda determinada por el número de pares electrón hueco. En los conductores intrínsecos el número de portadores de carga y la conductividad es controlada al controlar la temperatura. En el cero absoluto, todos los electrones están en la banda de valencia, y todos los niveles de la banda de conducción se encuentran desocupados y conforme la temperatura vaya aumentando, es mayor la probabilidad de que se ocupe un nivel de energía de las bandas de conducción, igual probabilidad de que se desocupe un nivel de energía en la banda de valencia, en suma el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de huecos.

A elevadas temperaturas existe mayor permisibilidad de que los electrones crucen la zona prohibida, incrementándose la conductividad. A medida que aumenta la conductividad en los semiconductores, existe mayor presencia de portadores de carga, mientras que en los metales se reduce, debido a la menor movilidad de los portadores de carga. (Figura 11).

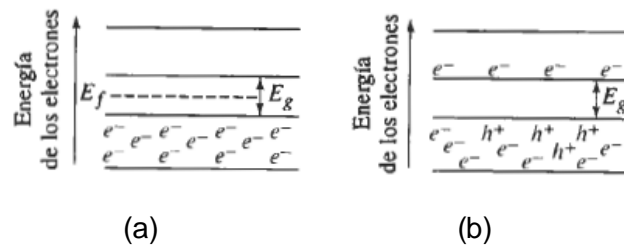


Figura 11 Distribución de electrones y huecos en las bandas de valencia y conducción, (a) en el cero absoluto y (b) a una temperatura elevada.

Semiconductores Extrínsecos

El comportamiento de un material intrínseco no se puede controlar con precisión debido a la variación de la conductividad con la temperatura, sin embargo al agregar intencionalmente un pequeño número de átomos como impurezas (dopado), puede producirse un material semiconductor extrínseco. La conductividad de este semiconductor dependerá del número de átomos de impurezas o dopantes, en un rango específico de temperatura. Figura 12

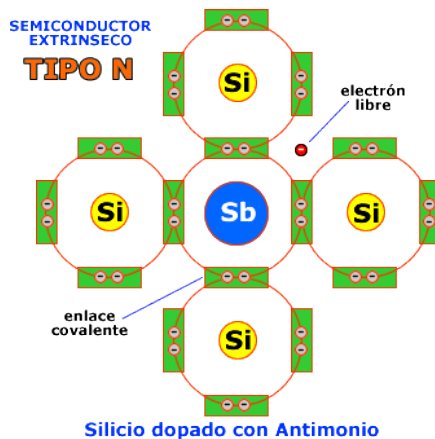


Figura 12 Material semiconductor de silicio dopado con impurezas de antimonio.

Semiconductores tipo n

Si agregamos al Germanio o al Silicio átomos de elementos pentavalentes como impurezas, cuatro de los electrones del elemento pentavalente participan en el proceso de enlaces covalentes, en tanto que el electrón adicional entra en un nivel de energía en un estado de donación por debajo de la banda de conducción. Como el electrón adicional no está fuertemente unido a los átomos, requiere solo de un pequeño

aumento de energía E_d (diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la banda de donadores), E_d ahora es la brecha de energía que controla la conductividad, los electrones donados al entrar a la banda de conducción no crean huecos correspondientes a cada uno de ellos y solo una pequeña cantidad de semiconducción intrínseca sigue ocurriendo, con algunos electrones que adquirieron suficiente energía para saltar el espacio E_g .

Conforme aumenta la temperatura, más electrones de donación saltan al espacio E_d hasta que todos los electrones estén en la banda de conducción. En este punto se ha alcanzado el agotamiento de donadores, la conductividad es casi constante, no hay electrones donadores, la temperatura permanece baja para producir muchos electrones y huecos.

Semiconductores tipo p

Cuando a un semiconductor como el Silicio o Germanio se agregan átomos de elemento trivalentes como el Galio, Aluminio y Boro, no existen suficientes electrones para completar el proceso de enlace covalente, se crea un hueco de electrón en la banda de valencia, que puede llenarse con electrones de otras posiciones de la banda. En este caso los huecos actúan como aceptadores de electrones. En este sitio la energía es mayor a la normal y crea un nivel aceptante de electrones, por encima de la banda de valencia. Un electrón debe ganar un nivel de energía de solo E_d , para crear un hueco en la banda de valencia, moviéndose el hueco como portador de carga, forman así un semiconductor tipo p. Que al igual que en los semiconductores tipo n, la temperatura debe aumentar lo suficiente para causar la saturación de aceptantes (huecos), introducidos por el elemento dopante, (figura 13).

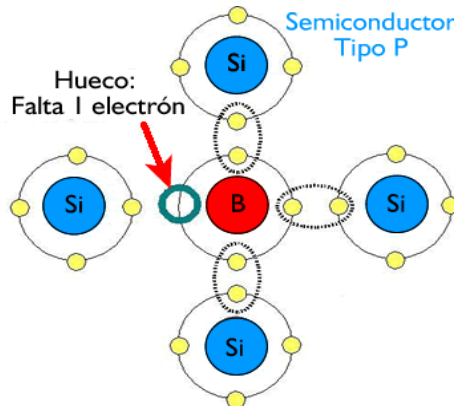


Figura 13 Átomos de silicio dopados con elementos trivalentes y la creación de hueco electrón en la banda de valencia.

2.5. Estructura cristalina.

Un cristal [6] es formado por agregar átomos en un ambiente constante, usualmente una solución. Así, el cristal es un arreglo periódico tridimensional de bloques idénticos, aparte de cualquier imperfección o impureza que pueda estar incluida o construida dentro de la estructura. Un cristal ideal es construido por la repetición infinita de grupos idénticos de átomos. Un grupo es llamado base. Este conjunto de puntos matemáticos en los cuales la base es adjunta se llama red, ver figura 14.

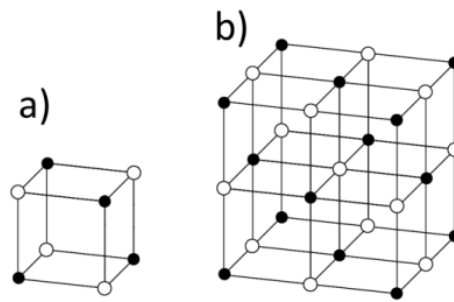


Figura 14 a) celda unitaria, b) red en las tres dimensiones.

Tipos de celdas tridimensionales.

Las redes tridimensionales están agrupadas en siete tipos de celdas: triclinica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trigonal, y hexagonal. La división en los sistemas se expresa en la Tabla 2 de las relaciones axiales que describen las celdas.

Tabla 2 Los 14 tipos de redes en 3 dimensiones.

Sistema	Número de redes	
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.6. Defectos puntuales.

Los defectos puntuales (Figura 15) en un cristal son impurezas químicas, sitios en la red vacantes, y átomos en posiciones no regulares de la red (antisitios). Impurezas lineales son tratadas como dislocaciones. Algunas propiedades de los cristales son controladas por imperfecciones así como la composición del cristal anfitrión, el cual puede actuar solamente como un solvente o matriz o vehículo de las impurezas.

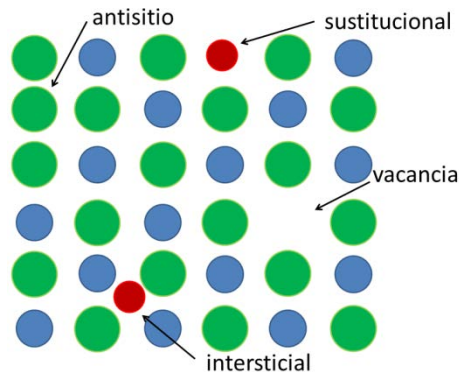


Figura 15 Ejemplos de los tipos de defectos.

2.7. Unión n-p y el diodo rectificador.

En el momento en que se unen un material n y un material p, los electrones y los huecos en la región de la unión se combinan y provocan una carencia de portadores libres en la región próxima a la unión como se muestra en la Figura 16. Las únicas partículas mostradas en esta región son los iones positivos y negativos que quedan una vez que los portadores libres se han recombinado entre sí. El dispositivo resultante se conoce como diodo n-p y la región donde los portadores se han recombinado como región de agotamiento, empobrecimiento o depleción.

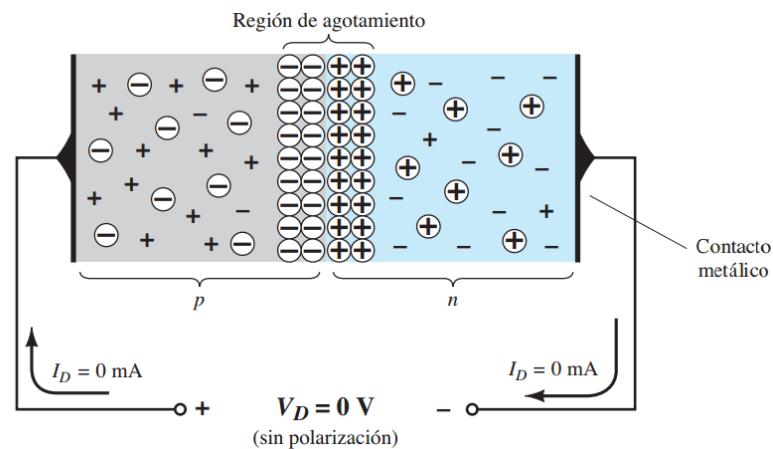


Figura 16 Diodo unión p-n.

Si se conectan cables conductores a los extremos de cada material, se produce un dispositivo de dos terminales. Se dispone entonces de tres opciones: sin polarización, polarización en directa y polarización en inversa. En la Figura 17 es evidente que el voltaje aplicado es de 0 V (sin polarización) y la corriente resultante es de 0 A, casi como un resistor aislado. La ausencia de voltaje a través de un resistor produce una corriente cero a través de él.

Si se aplica un voltaje a través del diodo con la parte positiva en el material p y la negativa en el n se considera que el voltaje es positivo. A la inversa, el voltaje es negativo. En condiciones sin polarización, cualesquier portadores minoritarios (huecos) del material tipo n localizados en la región de empobrecimiento por cualquier

razón pasarán de inmediato al material p. Cuanto más cerca de la unión esté el portador minoritario, mayor será la atracción de la capa de iones negativos y menor la oposición ofrecida por los iones positivos en la región de empobrecimiento del material tipo n. Los portadores mayoritarios (electrones) del material tipo n deben vencer las fuerzas de atracción de la capa de iones positivos en el material tipo n y el escudo de iones negativos en el material tipo p para que emigren al área más allá de la región de empobrecimiento del material tipo p. Sin embargo, el número de portadores mayoritarios es tan grande en el material tipo n que invariablemente habrá un menor número de portadores mayoritarios con suficiente energía cinética para que atraviesen la región de empobrecimiento hacia el material p. De nueva cuenta, se puede aplicar el mismo tipo de planteamiento a los portadores mayoritarios (huecos) del material tipo p. Sin ninguna polarización aplicada a través de un diodo semiconductor, el flujo neto de carga en una dirección es cero.

Si se aplica un potencial externo a través de la unión p-n con la terminal positiva conectada al material tipo n y la negativa conectada al material tipo p, el número de iones positivos revelados en la región de empobrecimiento del material tipo n se incrementará por la gran cantidad de electrones libres atraídos por el potencial positivo del voltaje aplicado, esto es una polarización inversa. Por las mismas razones, el número de iones negativos no revelados se incrementará en el material tipo p. El efecto neto, por consiguiente, es una mayor apertura de la región de empobrecimiento, la cual crea una barrera demasiado grande para que los portadores mayoritarios la puedan superar, por lo que el flujo de portadores mayoritarios se reduce efectivamente a cero. Sin embargo, el número de portadores minoritarios que entran a la región de empobrecimiento no cambia.

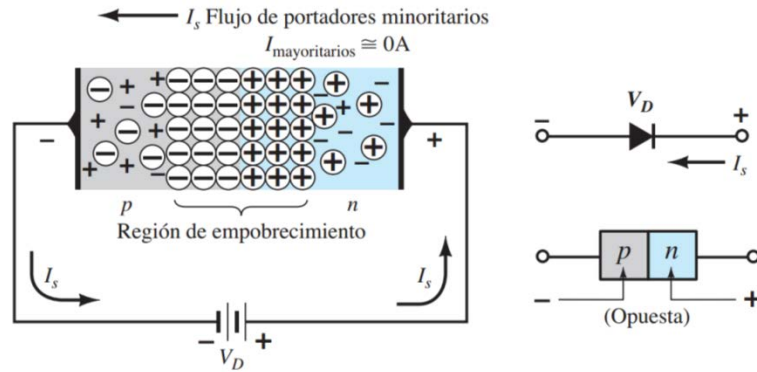


Figura 17 Polarización inversa de un diodo.

Caso contrario, cuando se conecta la terminal positiva al material p y la negativa al material tipo n, se le conoce como polarización directa o encendido. El voltaje aplicado será la fuerza que utilizarán los electrones del material n y los huecos del material para que se recombinen y la región de empobrecimiento se haga más angosta. El flujo de portadores minoritarios de electrones resultante del material tipo p al material tipo n (y de huecos del material tipo n al tipo p) no cambia de magnitud (puesto que el nivel de conducción es controlado principalmente por el número limitado de impurezas en el material), aunque la reducción del ancho de la región de empobrecimiento produjo un intenso flujo de portadores mayoritarios a través de la unión. Un electrón del material tipo p ahora “ve” una barrera reducida en la unión debido a la región de empobrecimiento reducida y a una fuerte atracción del potencial positivo aplicado al material tipo p. En cuanto se incrementa la magnitud de la polarización aplicada, el ancho de la región de empobrecimiento continuará reduciéndose hasta que un flujo de electrones pueda atravesar la unión, lo que produce un crecimiento exponencial de la corriente (figura 18).

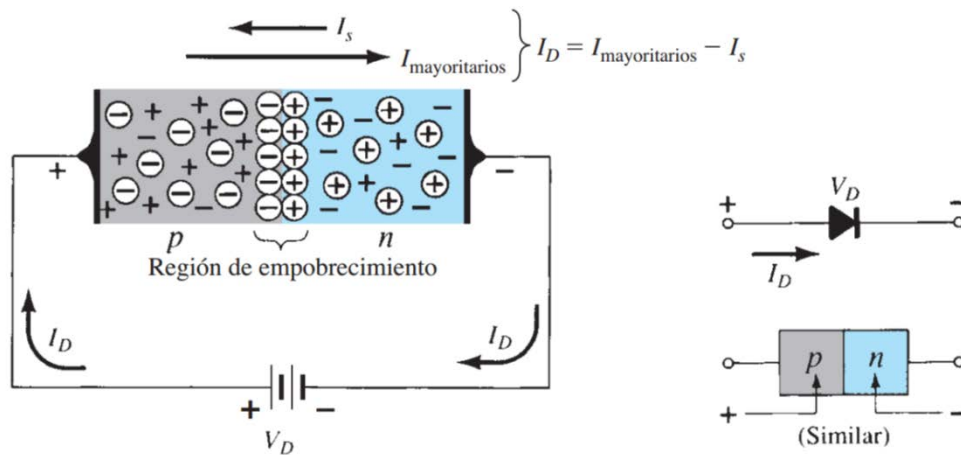


Figura 18 Diodo en polarización directa.

Se puede demostrar que las características generales de un diodo semiconductor se pueden definir mediante la siguiente ecuación, conocida como ecuación de Shockley, para las regiones de polarización en directa y en inversa:

$$I_D = I_S \left(e^{\frac{V_D}{nV_T}} - 1 \right) \quad \text{Ec 9}$$

donde I_S es la corriente de saturación en inversa, V_D es el voltaje de polarización en directa aplicado a través del diodo, n es un factor de idealidad, el cual es una función de las condiciones de operación y construcción física y varía entre 1 y 2 y puede incrementar su valor dependiendo de la cantidad de defectos o de impurezas, V_T es el voltaje térmico y es determinado por la siguiente ecuación:

$$V_T = \frac{kT}{q} \quad \text{Ec 10}$$

en la cual k es la constante de Boltzman, T es la temperatura considerada usualmente la temperatura ambiente, y q es la carga del electrón.

Como se describió con anterioridad, unir ambos tipos de material provoca un elevado gradiente de concentración de portadores en las proximidades de la unión. Lo que se observa por un lado, es una corriente de difusión de huecos de la región p hacia la región n y por otro, una corriente de difusión de electrones de la región n hacia la p

creando la zona de agotamiento o región de espacial de carga. La presencia de cargas negativas fijas en la cara p de la unión y de cargas positivas fijas en la cara n da lugar a la aparición de un fuerte campo eléctrico cuyas líneas de campo se dirigen desde la zona n hacia la zona p, es decir, desde la zona de carga positiva a la zona de carga negativa. La orientación, por tanto, de este campo eléctrico es siempre en contra de la corriente de difusión del portador de carga considerado (figura19).

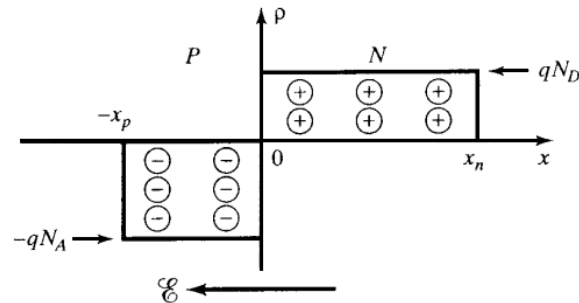


Figura 19 Región espacial de carga, sentido del campo eléctrico.

El campo eléctrico causa una diferencia de potencial la región espacial de carga que recibe el nombre de potencial de contacto, V_{bi} y es mostrado en Figura 20. Este potencial de contacto viene acompañado por un desnivel de las bandas de energía de cada semiconductor como se muestra también en la Figura y se explica como sigue: la caída de tensión entre dos puntos a y b se define como la energía empleada o adquirida para mover una carga positiva unidad desde a hasta b. Si la carga positiva (hueco) está en a (zona P) y b (zona N) está a una mayor tensión V_{bi} , se realiza un trabajo para mover la carga. Al llegar a b, la carga positiva ha ganado una energía potencial igual a la energía empleada que viene dada por $(q \cdot V_{bi})$, donde q es la carga del electrón.

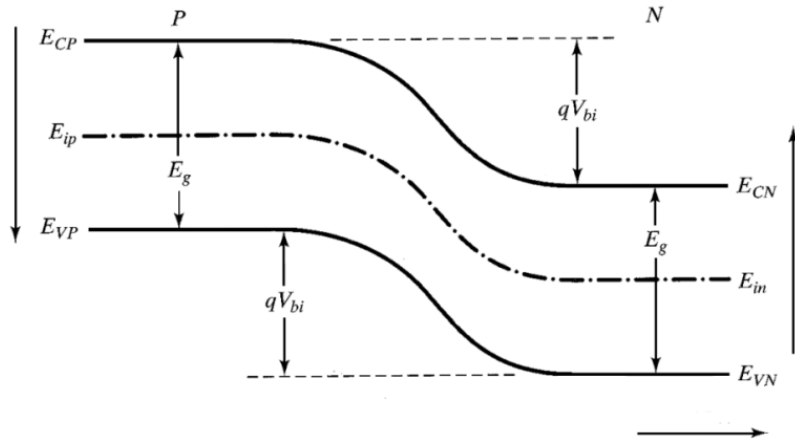


Figura 20 Diagrama de bandas de una unión n-p.

Si un electrón es llevado desde a hasta b, con b a una tensión superior a V_{bi} , el electrón (carga negativa) pierde una energía potencial $-q \cdot V_{bi}$. En consecuencia, un electrón en $x \geq x_n$ tiene menos energía potencial que un electrón en $x \leq x_p$ (zonas neutras). Los niveles energéticos de la zona N son menores que los de la zona P en una cantidad $q \cdot V_{bi}$. Recordemos que los electrones residen en la banda de conducción y los huecos en la de valencia y que la energía del electrón aumenta al moverse hacia arriba en la banda de conducción siendo E_c la mínima energía de un electrón libre (corresponde a la energía de un electrón en reposo y toda ella es energía potencial –energía cinética cero aumentando la energía cinética al desplazarse hacia arriba en la banda de conducción), mientras que la del hueco aumenta al moverse hacia abajo en la banda de valencia siendo E_v la energía de un hueco en reposo (toda ella es energía potencial –energía cinética cero- aumentando la energía cinética al desplazarse hacia arriba en la banda de conducción). Al potencial de contacto también se le conoce como barrera de potencial.

2.8. Efecto fotovoltaico.

El efecto fotovoltaico [7] convierte la energía luminosa que transportan los fotones de la luz, en energía eléctrica capaz de impulsar los electrones despididos de un material semiconductor a través de un circuito exterior. La luz está compuesta por fotones correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar. Al incidir los

fotones sobre el material pueden ser absorbidos, reflejados o pasar a través de él. Los fotones absorbidos son los que transfieren su energía a los electrones del material como se esquematiza en la Figura 21 y así obtienen la energía necesaria para superar la banda prohibida desde el último nivel lleno de la banda de valencia hacia el primer nivel vacío de la banda de conducción; la energía del fotón debe ser mayor o igual que la energía de la banda prohibida. La promoción de un electrón a la banda de conducción dejará un hueco en la banda de valencia y al dejar de haber iluminación el electrón puede decaer a su estado basal de forma radiativa o no radiativa.

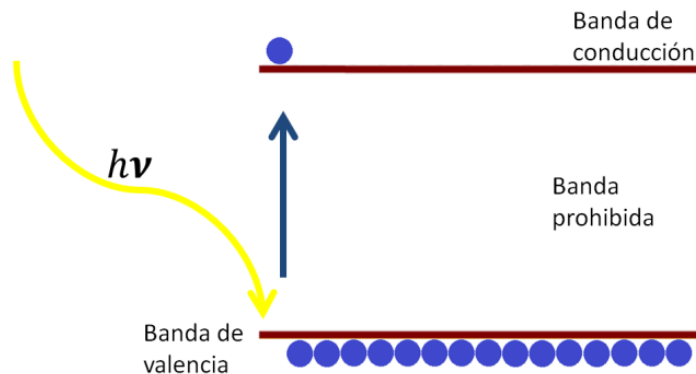


Figura 21 Esquema del efecto fotovoltaico.

2.9. Celda solar.

Una celda solar es un dispositivo optoelectrónico capaz de convertir la luz solar en energía eléctrica y está compuesta por la unión física de un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n. Basan su funcionamiento en el efecto fotovoltaico en el cual un electrón es promovido desde un estado cercano al borde superior de la banda de valencia hasta la banda de conducción del material tipo p al absorber la energía de un fotón dejando un hueco detrás, creando un par electrón-hueco (Figura 22), este par es separado por la diferencia de potencial en la zona de depleción generada por la unión de los semiconductores y después cada portador es colectado en los contactos metálicos a los extremos de cada semiconductor, generando así la corriente eléctrica.

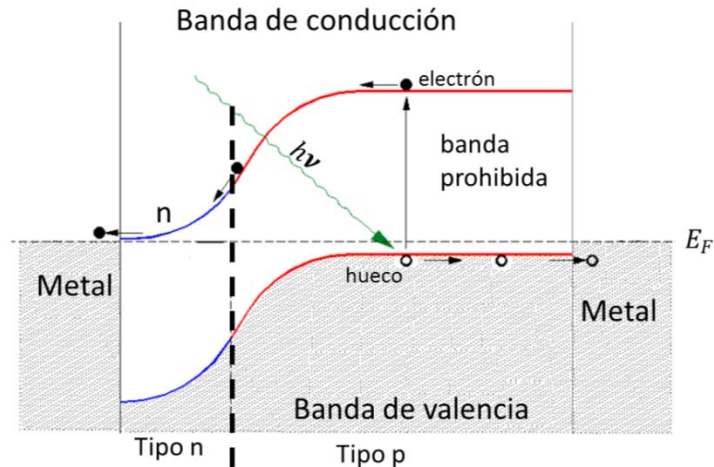


Figura 22 Esquema de la generación y separación de un par electrón-hueco.

2.10. Celda solar de película delgada basada en $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$.

Las celdas solares [8] basadas en $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (Figura 23) son una de las tecnologías más prometedoras para la generación rentable de energía. Esta promesa ha llevado en las últimas décadas al surgimiento de procesos industriales para la manufactura de celdas de este tipo, debido a la particular ventaja de las celdas de película delgada como son el bajo costo de construcción, depósitos sobre grandes áreas que son de algunas micras de espesor, con eficiencias para grandes áreas entre 12 y 13.5 %. La alternativa de CuInSe_2 tiene un coeficiente de absorción de $3 \times 10^4 \text{ cm}$ por 1.3 eV o fotones de mayor energía. Con exceso de Cu el material siempre es tipo p, pero cuando es rico en In puede ser tipo p o tipo n dependiendo de la cantidad de Se. La capa activa es de sulfuro de cadmio (CdS) con un espesor normalmente de unos 50-100 nm y es depositada por baño químico. El CdS tiene un E_g a temperatura ambiente de 2.20 eV. El contacto posterior de Mo es usualmente depositado por pulverización catódica, una película con un espesor de 1 micra tiene una resistencia de hoja entre 0.1 y 0.2 ohms por cuadro, de 2 a 4 veces mayor que cuando es el Mo en bulto. El contacto frontal o contacto transparente suele ser principalmente de 3 materiales, SnO_2 dopado, ITO, o ZnO dopado con aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al}$), aunque el $\text{ZnO}:\text{Al}$ es el más común por el costo del material. Típicamente estos contactos manejan resistencias entre 20 y 50 ohms por cuadro para espesores de películas entre 100 y 500 nm con

anchos de banda prohibidas superiores a 3.2 eV. Con el incremento en el espesor y la baja en la resistencia hay un incremento en la pérdida de transparencia debido a la absorción por portadores libres que reduce la cantidad de luz que puede ser absorbida por la capa activa, este compromiso entre conductividad y transparencia es una característica que siempre se debe cumplir para tener un buen rendimiento del electrodo.

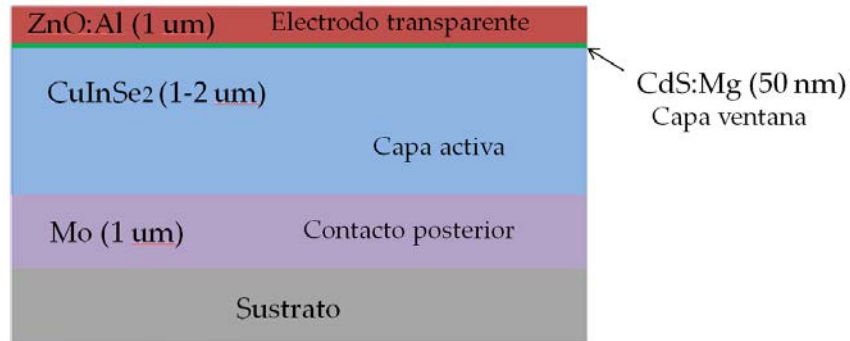


Figura 23 Esquema de una celda solar de película delgada de CIS.

La manera en la que cada una de las películas conduce los electrones o huecos a través de sí misma es muy importante, es decir, si conduce por fronteras de grano, por los granos, o por ambas, esto está en relación directa con las propiedades eléctricas y su variación superficial provocada por las diferencias en la concentración de portadores y/o sus movilidades, y la variación en sus propiedades topográficas (rugosidad, tamaño de grano), causada por las propiedades superficiales de los granos como la orientación cristalográfica o impurezas y su localización. Por ello, la técnica que permite conocer estas características de las películas a nivel nanométrico es la Microscopia de Fuerzas Atómicas con sensor de corriente[9,10] con una resolución espacial en la escala micrométrica e inclusive nanométrica, lo que resulta en información que puede ayudar a comprender el comportamiento de los materiales de la celda solar, inclusive ver defectos[11,12].

Capítulo 3

Marco Teórico.

3.1 El Carbono, hibridación y geometría molecular.

El carbono es uno de los elementos más abundantes del planeta y presenta una serie de propiedades que permite utilizarlo en diversas aplicaciones.

Estructura molecular.

El carbono tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ en estado basal o fundamental, pero cuando el átomo de carbono está formando compuestos suele presentar otras distribuciones electrónicas en las que sus electrones se encuentran ocupando otros orbitales.

Teoría de la hibridación.

La hibridación del átomo de carbono consiste en el reordenamiento de los electrones para que cada uno de los cuatro orbitales posea la misma cantidad de energía, es decir que la hibridación es la mezcla de los orbitales puros con el fin de obtener un mismo número de orbitales híbridos [4]. La configuración electrónica cambia cuando uno de los electrones del orbital **s** adquiere más energía y saltan al orbital **p_z**, que esté vacío, es aquí donde el átomo de carbono tiene cuatro electrones desapareados y cada uno puede formar un enlace que representa las cuatro valencias (Figura 24).

Elemento	ESTADO BASAL	ESTADO ACTIVADO
C Carbono	$\begin{array}{ c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \\ \hline \end{array}$

Figura 24 Esquema del estado basal y el estado hibridado del carbono

Hibridación sp^3 .

En la Figura 25 se esquematiza el proceso de formación de 4 orbitales híbridos. Cuando ocurre la mezcla de un orbital **s** con tres orbitales **p** (p_x , p_y y p_z) se forman cuatro orbitales híbridos sp^3 con un electrón cada uno

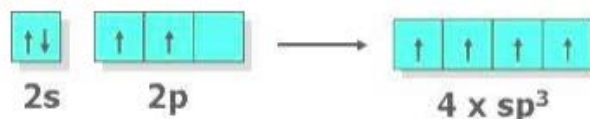


Figura 25 Hibridación sp^3 .

Los orbitales híbridos sp^3 forman un tetraedro con ángulo de 109° . En la hibridación sp^2 interaccionan un orbital **s** puro con 2 orbitales **p** puros para formar tres orbitales híbridos atómicos con un electrón cada uno con un ángulo máximo de 120° aproximadamente y permanece un orbital atómico **p** puro sin hibridar con un electrón. Este tipo de hibridación es característica de los alquenos. Esta hibridación es la base de la formación en compuestos alifáticos y la estructura del diamante (forma alotrópica del carbono).

Hibridación sp^2

Es la mezcla de un orbital **s** con dos orbitales **p** (p_x y p_y), ver figura 26, para formar tres orbitales híbridos sp^2 . La hibridación sp^2 da lugar a la estructura más estable del carbono a la temperatura y presión ambiente, que es el grafito, cuya estructura es parecida al de un panal de abeja.



Figura 26 Hibridación sp^2 .

Los orbitales híbridos sp^2 forman un triángulo equilátero (bidimensional). La hibridación sp^2 la presentan los dos átomos de carbono con dobles enlaces carbono-carbono en la familia de los alquenos.

Hibridación sp^1

Es la mezcla de un orbital atómico s con un orbital p puro (p_x) para formar dos orbitales híbridos sp^1 con un electrón cada uno y una máxima repulsión entre ellos de 180° y permanecen dos orbitales p puros con un electrón cada uno sin hibridar ver figura 27.



Figura 27 Hibridación sp .

Los orbitales híbridos sp^1 forman una figura lineal (unidimensional). La hibridación sp^1 se presenta en los átomos de carbono con triple enlace carbono-carbono en la familia de los alquinos.

3.2 Alotropía del Carbono.

El átomo de carbono aislado posee una vida media muy corta, estabilizándose en una variedad de estructuras multiatómicas con diferentes configuraciones moleculares denominadas alotrópicas. Se conocen cinco formas [5], sin contar con el carbono amorfo y son: grafito, diamante, fullerenos, carbonos, y nanotubos ver Figura 28. Trataremos las tres primeras formas alotrópicas por ser las más usadas, famosas o abundantes. Debido a sus diferentes estructuras físicas, la naturaleza de los enlaces provenientes de las distintas hibridaciones varían mucho entre sí las propiedades electrónicas y mecánicas.

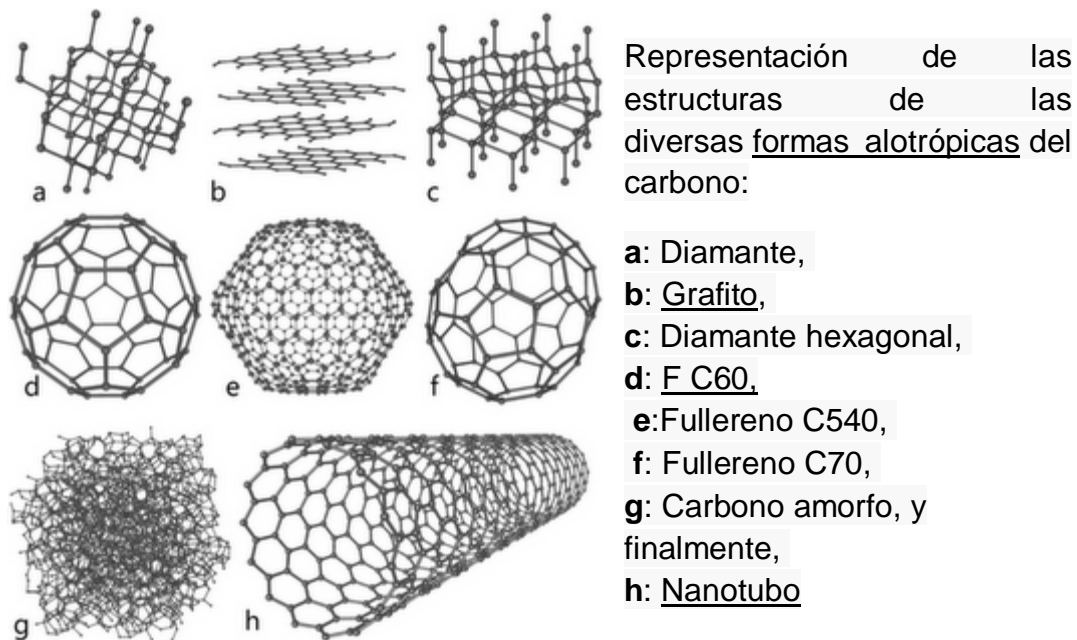


Figura 28 Formas Alotrópicas del carbono.

El Grafito.

El grafito posee una estructura laminar [5], las láminas están separadas por capas, ver figura 29, y cada capa tiene una separación entre ellas de 3.35 Å, que se corresponde a la suma de los radios de Van der Waals de cada átomo, lo que nos indica que las fuerzas entre las capas debe de ser relativamente débil. Este hecho nos indica la blandura del grafito, así como las propiedades lubricantes, que se suele atribuir al deslizamiento de una capa sobre la otra. Las capas pueden **ondularse**, debido a la saturación de los átomos de carbono y la pérdida, por tanto del sistema π . Este hecho confiere propiedades como la no conductividad, o el ser incoloros. Solamente se conocen dos tipos de compuestos de grafito: el óxido de grafito y el fluoruro de grafito.

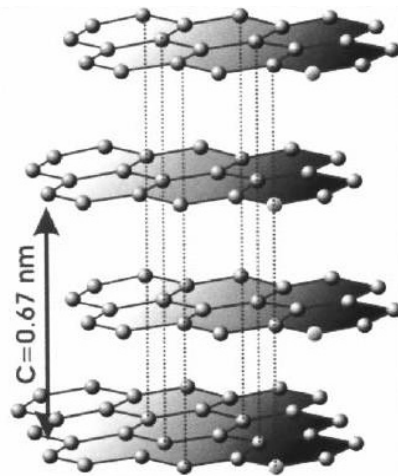


Figura 29 Estructura del grafito.

Propiedades del grafito.

Las propiedades físicas del grafito [6] se resumen en la Tabla 3, cabe destacar que para obtener mediciones precisas de las propiedades de los materiales muy por encima de los 3000 K es una tarea difícil. En el caso del grafito muchas de estas mediciones se basan en experimentos con arco eléctrico en electrodos de carbón que son difíciles de realizar e interpretar.

Tabla 3 Propiedades físicas del grafito.

Forma cristalina.	Hexagonal
Parámetros de red.	$a_0=0.246$ nm y $c_0=0.671$ nm
Color	Negro
Densidad.	300 k , 1atm 2.26 g. /cm ³
Volumen atómico.	5.315 cm ³ /mol
Punto de sublimación.	Atm (estimada) 4,000 K
Punto triple.	(estimada) 4,200 K
Punto de ebullición	(estimada) 4,560K
Calor de fusión	46.84 kJ/mol
Calor de evaporización de gas monoatómico.	(estimado) 716.9 kJ/mol
Electronegatividad de Pauling	2.5

3.3 Grafeno.

El grafeno fue descubierto en el año 2004, se aisló del grafito en una fina lámina delgada del espesor de un átomo, con la ayuda de una cinta aislante, así que el material se caracterizó y se conocieron sus propiedades y posteriores aplicaciones como la fibra óptica, en paneles solares, sensores, y en las computadoras las cuales las hizo más rápidas. Este material fino de alta resistencia flexible, transparente y súper conductor. Sus padres Andre Geim y Kostya Novoselov, ganaron el premio Nobel de Física en el año 2010 por tal descubrimiento.

El nombre proviene de grafito más el sufijo -eno. La estructura del grafito puede considerarse como una pila de un gran número de láminas de grafeno súper puestas. Los enlaces entre las distintas láminas de grafeno apiladas son producto de las fuerzas de Van der Waals y las interacciones entre los orbitales π de los átomos de carbono. La longitud de los enlaces carbono-carbono en el grafeno es aproximadamente 1.42 Å en el componente estructural básico de los demás elementos grafiticos incluyendo el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos. Esta estructura también se puede considerar como una molécula aromática extensa en las dos direcciones del espacio, es decir sería el caso límite de una familia de moléculas planas de hidrocarburos aromáticos policíclicos llamadas grafenos.

El grafeno es un material bidimensional con un solo átomo de espesor, su estructura laminar plana de grafito está compuesta de átomos de carbono que forman una red hexagonal ver Figura 30.

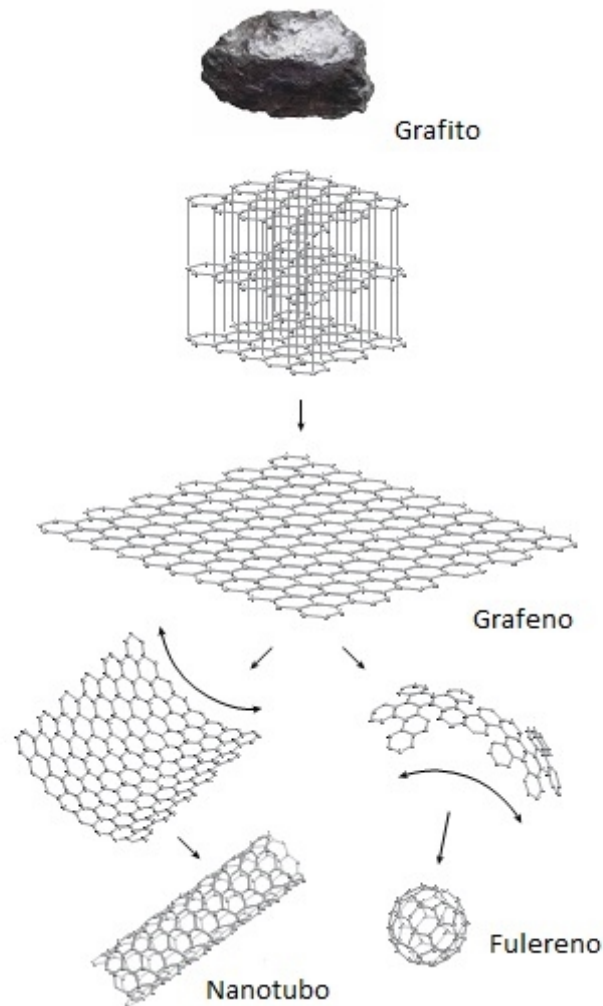


Figura 30 Estructura laminar del grafeno y sus derivados.

Su apariencia frágil y delicada es como una tela transparente, flexible. Sin embargo, es un material extremadamente resistente que sirve también de conductor de la electricidad, cada una de esas capas de carbono, esté o no integrada al grafito es una capa de grafeno y su espesor es tal que solo un gramo bastaría para cubrir totalmente un campo de fútbol.

A partir de su descubrimiento se realizaron intensas investigaciones acerca de sus propiedades. Por su alta transparencia óptica y gran conductividad eléctrica lo hace un buen candidato para la confección de electrodos transparentes, aplicables a dispositivos tales como pantallas de cristal líquido, celdas fotoeléctricas orgánicas y diodos orgánicos emisores de luz. Su flexibilidad y alta resistencia mecánica resultan

ventajosas comparados con otros materiales que se utilizan en la microelectrónica. Otras de las aplicaciones es en la confección de ultracondensadores, con una capacidad de almacenamiento mucho mayor de carga eléctrica y energía que las existentes hasta el momento.

Propiedades destacadas del grafeno:

- Es muy ligero, como la fibra de carbono pero más flexible.
- Resistencia mecánica (200 veces mayor que la del acero).
- Alta conductividad térmica y eléctrica.
- Alta elasticidad y dureza.
- Menor efecto Joule; menor calentamiento al conducir los electrones.
- Consume menos electricidad para una misma actividad del silicio.
- Genera electricidad al ser alcanzado por la luz.
- Soporta la radiación ionizante.
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con propiedades diferentes.

3.3.1 Propiedades Electrónicas del grafeno.

Los materiales se clasifican en metálicos y aislantes según los electrones en su interior puedan desplazarse entre campos eléctricos o no. Esta clasificación constituyó uno de los primeros éxitos de la aplicación de la mecánica cuántica al estudio de los sólidos. La naturaleza ondulatoria de los electrones induce su difracción por la red cristalina; Esto genera regiones prohibidas de energía (brechas) ver figura 31 en las que los electrones no se pueden propagar. Solo cuando la brecha de energía es del orden de 1eV, esta puede superarse bajo condiciones de calentamiento o de iluminación con fotones de energías igual o superior a esta brecha de energía, lo que caracteriza a los materiales semiconductores.

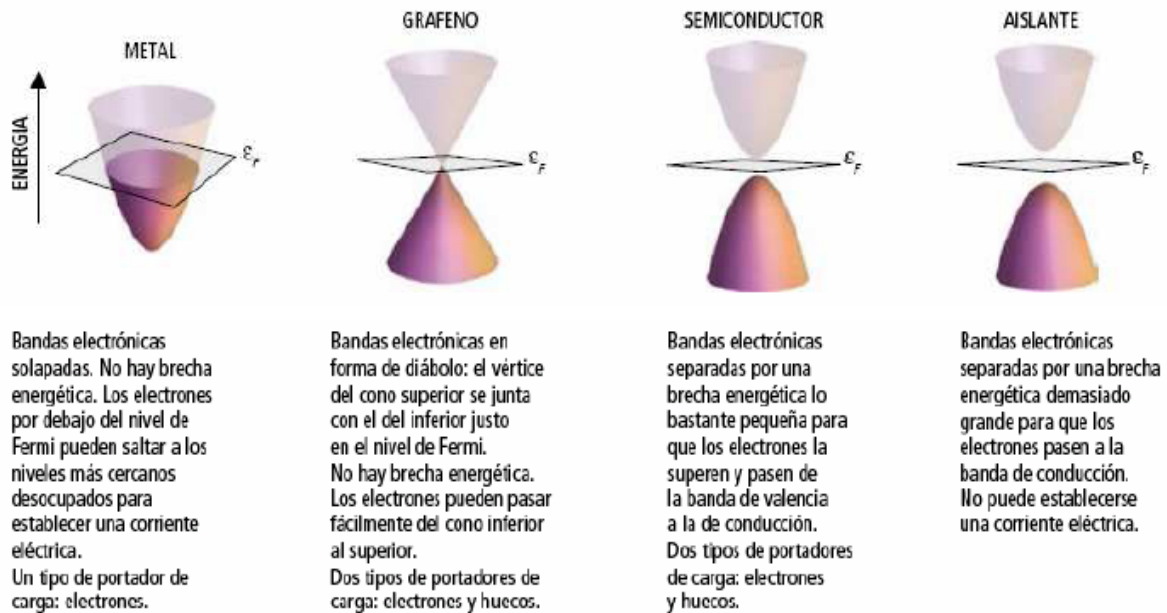


Figura 31 El grafeno, sus propiedades electrónicas lo sitúan a la cabeza de los metales y los semiconductores.

Las bandas de grafeno por sus proximidades del nivel de Fermi (nivel energético más alto ocupado), el valle de la banda desocupada de menor energía (banda de conducción) se halla pegado en un solo punto a la cima de la banda ocupada de mayor energía (banda de valencia).

El grafeno conduce la electricidad mejor que los materiales metálicos debido a que los electrones pueden viajar en línea recta entre los átomos sin dispersarse lo cual significa que podría utilizarse en componentes electrónicos más eficientes y de menor consumo de electricidad.

3.4 Métodos de fabricación del Grafeno.

3.4.1 Exfoliación Micromecánica.

Actualmente es el método más efectivo para producir láminas individuales de grafeno de alta calidad [7]. Este método consiste en realizar una estampación sobre soporte de SiO₂, con placas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Se realizan a continuación sucesivos despegados por una cuidadosa presión o frotación dividiendo desde el grafito estampado, láminas de grafeno, individuales o dobles, lo que lleva a espesores no mayores a 3 nm. La baja densidad obtenida por este procedimiento, solo unas pocas láminas individuales o dobles por área de sustrato, combinado con la falta de precisión a la hora de posicionar de manera controlada estas láminas, limitan la implementación del grafeno en dispositivos actuales [8].

3.4.2 Exfoliación Mecánica.

Consiste en dispersar grafito por exfoliación mecánica en un disolvente como es el diclorobenceno, aplicando ultrasonidos durante cinco minutos. Esta técnica, genera láminas de grafeno dispersas por la acción de ultra sonidos [9,10]. Un método similar al anteriormente mencionado fue utilizado en la obtención de cintas de grafeno con espesores en la escala nanométrica. El principal inconveniente es que al utilizar largos tiempos de ultrasonido se forman láminas individuales de baja dimensiones laterales, a la vez que se presentan defectos estructurales.

3.4.3 Exfoliación Química.

Está basada en la intercalación de moléculas entre las láminas de grafito. De esta forma se requieren menores tiempos y potencia de ultrasonidos, alcanzando mayores dimensiones con menos defectos en las láminas. Recientes trabajos realizados con ultrasonidos a baja potencia sobre el grafito intercalado, con sales ternarias de potasio, K (THF)_x C₂₄ (x= 1-3), obteniéndose disoluciones de lámina de grafeno cargadas negativamente [11].

Una técnica con la posibilidad de producción masiva de grafeno, es el crecimiento epitaxial directo del grafeno sobre un sustrato aislante. Consiste en el calentamiento

de sólidos de carburo de silicio, para producir una grafitización parcial de la lámina superior [11]. Sin embargo, esta técnica se dificulta por el control del número de láminas producidas [12].

Otra estrategia está centrada en generar láminas de óxido de grafeno (GO), que no presentan tendencia a agregarse y que se pueden depositar como láminas individuales en la superficie. El GO se prepara empleando el método de Hummers [13] que consiste en la oxidación fuerte de grafito. Mediante este método se generan láminas rugosas con grupos hidroxilos, epoxis y carboxílicos, principalmente localizados en posiciones limítrofes del plano. Estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico lo cual reduce las fuerzas interplanares, de esta forma se facilita la exfoliación por aplicación suave de ultrasonidos. Posteriormente se requiere aplicar un proceso de reducción que genere grafeno utilizando el GO, mediante diferentes técnicas de reducción física y química. El GO reducido, cuya ventaja es que puede ser depositado en específicas áreas superficiales en un rango amplio de sustratos [14]. Como agentes reductores se han empleado hidracina e hidrogeno generado por plasma [15]. En ambos casos esta reducción es significativa devolviendo parcialmente la conductividad en tres órdenes de mayor magnitud que el GO, pero lejos de lo esperado para el grafeno. Estos bajos valores de conducción eléctrica se deben a que en el proceso de óxido reducción se generan defectos que esencialmente consisten en vacantes de carbono [15]. El GO reducido presenta un comportamiento no metálico con una conductancia que decrece en tres órdenes de magnitud a bajas temperaturas de medida.

3.4.4 Otros Métodos.

Existen otros métodos basados en la técnica bottom-up como son la descomposición térmica de carburo de silicio (SiC) [16], mediante la evaporación de los átomos de silicio del cristal de SiC y la grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono. Cuando el SiC se trata a altas temperaturas, los átomos de silicio se subliman, porque su temperatura de fusión oscila alrededor de 1100 °C, mientras el carbón este en el rango de 3650 °C. Lo anterior produce una superficie rica en carbón, y como la estructura de carbón en el grafito es más estable, los átomos

excedentes forman estructuras sp^2 . En forma controlada se pueden producir grafeno, nanotubos de carbón de pared simple y múltiple.

Otra de las técnicas basadas en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre sustratos metálicos (níquel o cobre) es la de CVD (Chemical vapor deposition), el proceso ocurre en condiciones de temperaturas altas y alto vacío ver figura 32.

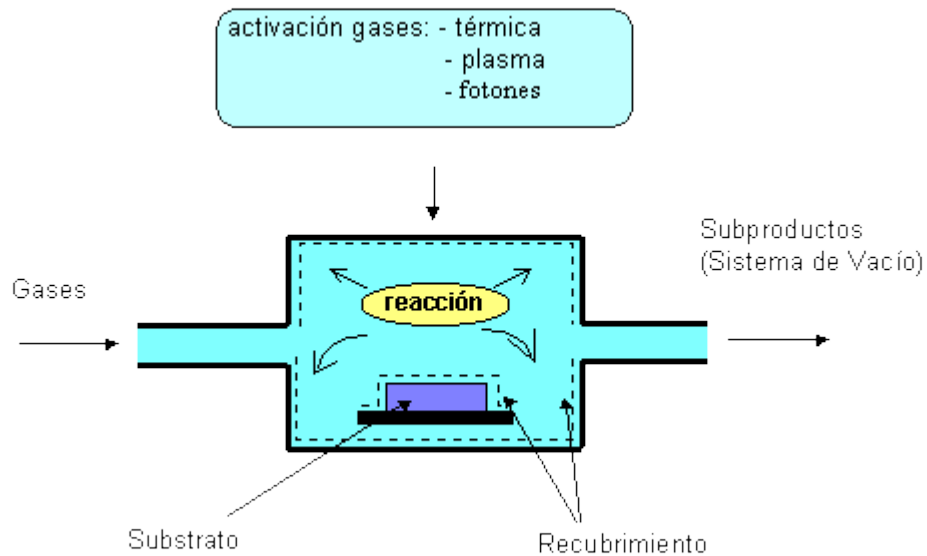


Figura 32 Diagrama de la técnica CVD.

Capítulo 4

Óxido de Grafeno

4.1 Óxido de Grafeno.

Teniendo como referencia que el grafito es el alótropo más estable del carbono en condiciones estándar de presión y temperatura, con estructura formada por una enorme pila de láminas de grafeno superpuestas una a continuación de otra, dentro de los cuales los átomos forman redes hexagonales a través de enlaces covalentes (1.42 Å). El óxido de grafito (GO) es un compuesto obtenido por la oxidación del grafito mediante un oxidante fuerte en presencia de ácido nítrico [17] y cuyas láminas consisten en un esqueleto carbonoso de dos dimensiones, formado por un gran número de carbonos sp^3 y un pequeño número de carbonos sp^2 . Durante la oxidación la estructura gráfitica se mantiene, pero el carácter aromático se pierde parcialmente. En la estructura de la figura 33 se pueden observar diferentes grupos funcionales como hidroxilo, grupos carboxílicos, éter, cetona, etc. Siendo la fórmula propuesta para este compuesto la $C_7O_4H_2$. El GO forma estables dispersiones en agua, detectando GO de una sola lámina [18]. Decany y colaboradores [19], observaron que el espaciado interlaminar aumenta de 0.3 nm a 1.23 nm cuando el GO se dispersa en solución 0.05 N de NaOH. En consecuencia la interacción química del GO ofrece muchas posibilidades para obtener diferentes nanocompuestos. En forma similar a los sólidos laminados (silicatos naturales) el grafito puede exfoliarse.

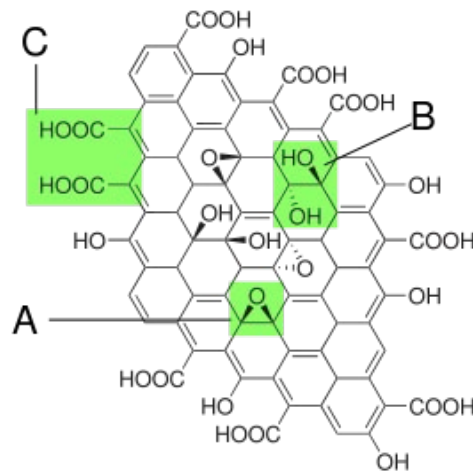


Figura 33 Oxido de grafeno con sus grupos funcionales. A) Puentes epóxido, B) Grupos hidroxilo, C) Grupos carboxilos.

La exfoliación del grafito consiste en la separación de las láminas gráficas individuales y esto se consigue mediante un choque térmico a altas temperaturas (~ 1000 °C) o con microondas, eliminando por volatilización el intercalado de los componentes orientados de GO, consiguiéndose de esta forma una extensión unidireccional de las láminas.

Una forma muy sencilla y utilizada para obtener grafeno es a partir de GO por reducción por hidracina [20], obteniéndose un gran rendimiento y un compuesto de gran estabilidad (rGO).

El grafeno, formado por una única capa de átomos de carbono parecido a un panel bidimensional, es un material de especial atención en los últimos años ya que la nanoestructura única y sus propiedades permiten usos potenciales en la síntesis de nanocompuestos [21] y en la fabricación de diversos dispositivos microelectrónicas, como baterías [22], transistores de efecto de campo [23], sensores ultrasensibles [24], y resonadores electromecánicos [25]. Las láminas de grafeno por su alta superficie específica, tienden a formar aglomerados irreversibles para recuperar la configuración gráfica por interacción $\pi - \pi$ e interacciones de Van Der Waals [26]. Para evitar esta agregación es necesaria la funcionalización del grafeno [20], de esta forma se logra conseguir la mayoría de las propiedades del grafeno específicas de las láminas individualizadas.

4.2 Propiedades del Óxido de Grafeno.

El GO es un material bidimensional al igual que el grafeno con interesantes propiedades y aplicaciones entre las que podemos mencionar las siguientes:

- El GO es un material hidrofílico debido a la presencia en su estructura de grupos epoxi, hidroxilo y carbonilo, de manera que las moléculas de agua adsorbidas se acumulan entre las láminas del GO, incluso después de prolongados periodos de secado. Esto origina la formación de enlaces por puente de hidrogeno entre los grupos oxigenados y las moléculas de agua, lo cual tiene una gran influencia entre sus propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas [27].
- El GO se dispersa fácilmente en agua mediante agitación mecánica o ultrasonido. Puede suspenderse en disolventes orgánicos como tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), n-metil pirrolidona (NMP), por ser anfifílico, propiedad de los tensoactivos de atraer y repeler el agua.
- Es un aislante, aunque su conductividad depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente por el desorden producido de los grupos C sp³. Al reducir el GO se obtiene óxido de grafeno reducido (rGO) y cambiando sus propiedades hasta llegarlo a hacer un semiconductor o incluso un semimetal como el grafeno. Las láminas de GO pueden depositarse sobre cualquier sustrato después de ser reducido o no para aplicaciones posteriores y pueden emplearse de la fabricación de células solares, sensores químicos y elementos electrónicos sensibles, etc. [28]
- Los GO son fácilmente funcionalizables, covalente o no covalentemente, dando opción a muchas aplicaciones en el campo de la biomedicina como portador de fármacos, o en el área de fotocatalisis [29,30].
- El GO se ha encontrado que es fluorescente siendo por ello empleado para crear biosensores fluorescentes utilizados en la biomedicina para la detección del ADN y de proteínas, con la posibilidad de mejorar el diagnóstico de VIH [31].

4.3 Estructura del Óxido de Grafeno.

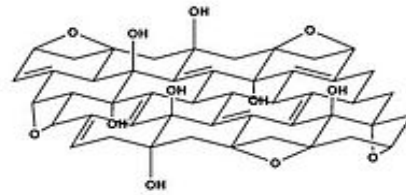
La estructura del GO en los últimos años ha sido objeto de numerosos debates. No hay consenso sobre la fórmula molecular, estructura y distribución de los grupos oxigenados de este material, ya que su estequiometría depende del tipo de grafito que provenga [32], así como de las condiciones en el proceso de oxidación. Ha de resaltarse que se obtienen diferentes tipos de óxido de grafeno, debido a la diversidad y calidad de grafito utilizado por lo que es conveniente referirnos a óxidos de grafeno [33]. En la figura 34 se muestran algunas estructuras propuestas.

Hofmann y Holst [34] sugirieron un modelo sencillo que contenía grupos epoxi distribuidos desordenadamente en las hojas del óxido de grafeno, después Ruess [35] propuso una estructura que además de contener grupos epoxis incluía también grupos hidroxilo y éter los cuales establecen puentes de oxígeno entre átomos de carbono con lo cual estableció que el GO tiene estructura tridimensional y está totalmente distorsionada. Posteriormente Scholz y Boehm [36] cambiaron completamente los grupos epoxi y éter de la estructura por grupos carbonilo e hidroxilo. Y por otro lado Nakajima- Matsuo [37] discrepaban en el hecho de que los átomos de oxígeno de los grupos epoxi unieran capas adyacentes. Lorf y Klinowski [38] propusieron otro modelo que obtuvieron como resultado de la resonancia magnética nuclear; este modelo coincide con los anteriores mencionados excepto al proponer 1,2-éteres en lugar de 1,3-éteres. Dekány [39] propone un modelo con similares características a las propuestas por Scholz- Boehm y Ruess.

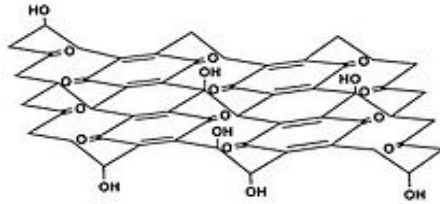
El modelo más aceptado actualmente muestra diferentes grupos oxigenados distribuidos al azar dentro de la lámina de GO. Identificando grupos epoxis o hidroxilo ubicados en el interior de dominios aromáticos o al borde de los mismos, así como grupos carbonilos y ácidos carboxílicos en el borde de los dominios aromáticos. Concluyendo y haciendo referencia a lo anterior se determina que no se puede tener un modelo exacto para la estructura del GO, ya que los grupos funcionales y su distribución vienen determinados por las variantes en el método de oxidación y el tipo de grafito, condicionando sus propiedades.



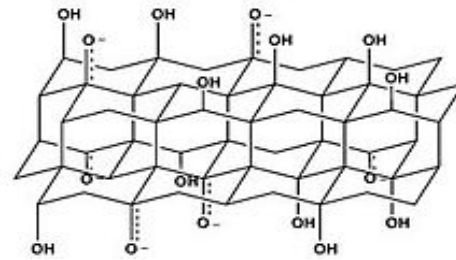
a) Hofmann.



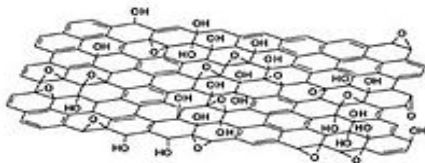
b) Ruess.



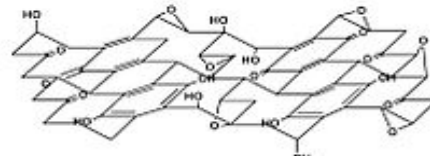
c) Scholz-Boehm



d) Nakajima - Matsuo



e) Lorf - Klinowski



f) Dekány

Figura 34 Modelos de estructuras del GO.

4.4 Síntesis del Óxido de Grafeno.

En 1855 Benjamin C. Brodie elaboro por primera vez óxido de grafeno al mezclar clorato de potasio (KClO_3) a una suspensión de grafito con ácido nítrico, HNO_3 [40,41]. Encontró cristales de grafito modificando compuestos de carbono oxígeno e hidrógeno, el grado de oxidación podría ser incrementado al agregar clorato de potasio a la solución. Se notó también que el óxido de grafeno se dispersaba en el agua, haciendo que esta cualidad resaltara su procesamiento. El método de Brodie fue mejorado después por Staudenmaier al agregar ácido sulfúrico (H_2SO_4) con la finalidad de aumentar la acidez en la mezcla, agregando en intervalos y durante la reacción clorato de potasio [42]. Sin embargo este proceso presentaba las siguientes desventajas: tiempo prolongado y la formación de gas ClO_2 , fácilmente combustible en el aire.

Hummers, en 1950 desarrollo un proceso alterno para fabricar el óxido de grafeno, realizándolo en condiciones de baja temperatura en un tiempo de dos horas [43,44]. En este método se mezcla permanganato de potasio (KMnO_4), nitrato de sodio (NaNO_3), y ácido sulfúrico (H_2SO_4) para oxidar grafito. Los iones en exceso de permanganato y sulfato [45] deben de ser removidos por actuar como contaminantes inactivándolos o descomponiéndolos al finalizar la síntesis con una serie de lavados de H_2O_2 en ácido clorhídrico (HCl) y agua (H_2O) [46]. Una de las ventajas de este método son los cortos tiempos de reacción, subproductos menos tóxicos comparativamente producidos por los métodos anteriores. El método de Hummers es un método químico que nos permite producir grafeno y oxido de grafeno [47].

Otro método alternativo es el propuesto por Marcano et al [48] donde aumenta la cantidad de KMNO_4 y elimina el NaNO_3 sustituyéndolo con una mezcla de H_2SO_4 / H_3PO_4 , para la oxidación total del grafito. Esta técnica no genera gases tóxicos como subproductos sin embargo, los reactivos utilizados son peligrosos y requieren un manejo especial.

El método propuesto por Compton et al [46] elimina el NaNO_3 y propone un tratamiento ultrasónico con solventes orgánicos como el dimetil formamida (DMF). Mediante este método se obtiene grafeno resistentes mecánicamente y conductores.

Estudios relacionados con el grado de oxidación y el comportamiento resistivo del óxido de grafeno son mencionados en el trabajo de experimentación realizadas por el Dr. Jesús Guerrero Contreras en su tesis doctoral [49]. Primeramente se estudió el comportamiento del nivel de oxigenación del grafeno variando la cantidad de agentes oxidantes que se utilizaron en el método de Hummers, realizando una comparación mediante espectros FTIR y análisis EDS, versus con los resultados por XPS; también estudio la dependencia del grado de oxigenación con el número de hojas mediante UV-Vis, además de encontrar una relación entre el grado de oxidación y la resistividad del óxido de grafeno. Otra técnica mencionada en el trabajo de J. Guerrero para confirmar el grado de oxigenación en las muestras obtenidas del óxido de grafeno fue mediante EDS, que corrobora que existe una relación entre los componentes C/O, con un comportamiento similar a las técnicas mencionadas, concluyendo la existencia de un mayor número de hojas exfoliadas.

Mediante la espectroscopia del FTIR se realizó el estudio cuantitativo de los grupos oxigenados en el GO, considerando el comportamiento de la energía vibracional de las moléculas que contienen los grupos oxigenados (ORB) del total del espectro. Esto también es respaldado por la investigación de Fuente et al [50].

En conclusión el estudio realizado por J. Guerrero demuestra que la química de superficie o grado de oxigenación, es responsable del número de las hojas exfoliadas que brindan la transmitancia en menor o mayor grado y que los grupos epóxido son los responsables de la banda de absorción comprendida aproximadamente en los 264nm, conforme es mayor el grado de oxigenación. La resistencia eléctrica aumenta en relación al grado de oxigenación debido a los átomos de oxígeno presentes en la estructura del GO.

4.5 Preparación de películas de GO sobre sustratos funcionalizados.

Siendo el objetivo la preparación de electrodos transparentes se decidió utilizar como sustrato el vidrio por su transparencia. El siguiente paso es depositar el GO sobre el sustrato pero debido a la poca adherencia que el GO tiene sobre la superficie, se requiere de un anclaje molecular, siendo una opción propuesta de acuerdo a la literatura [51] el 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), ver figura 35, la cual muestra la estructura. Este compuesto genera el puente entre el sustrato y el GO por las propiedades que modifica sobre la superficie del vidrio, ver figura 36.

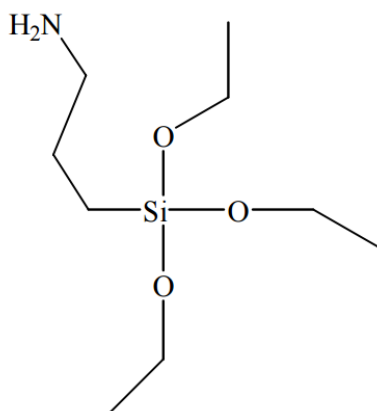


Figura 35 Fórmula molecular del 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).

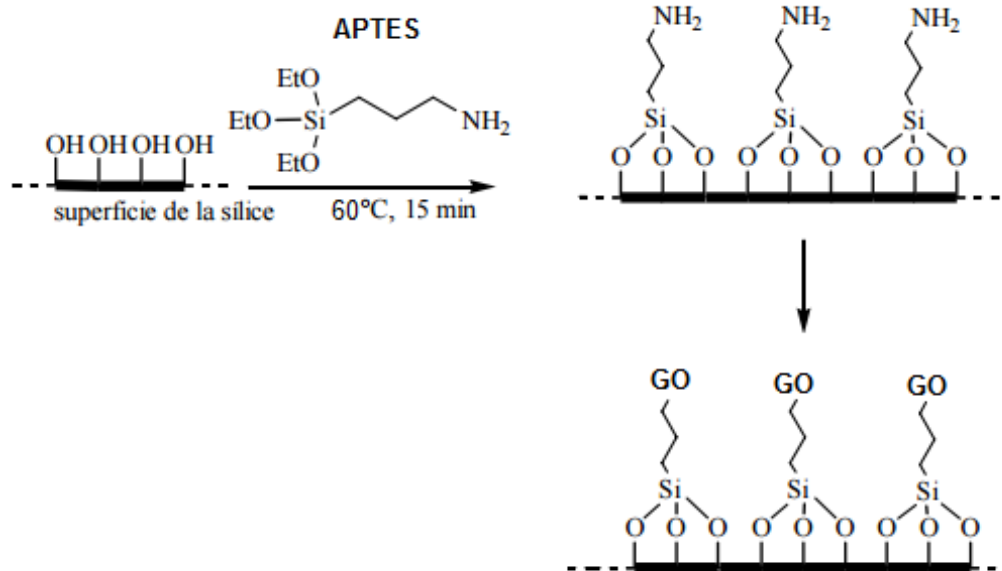


Figura 36 Anclaje entre el sustrato – APTES - GO

Una vez depositado el GO se efectúa la reducción con la finalidad de eliminar los grupos epoxi y preparar el electrodeposición con óxido de zinc y obtener un material de multicapas con propiedad conductiva eléctricamente, ver figura 37.

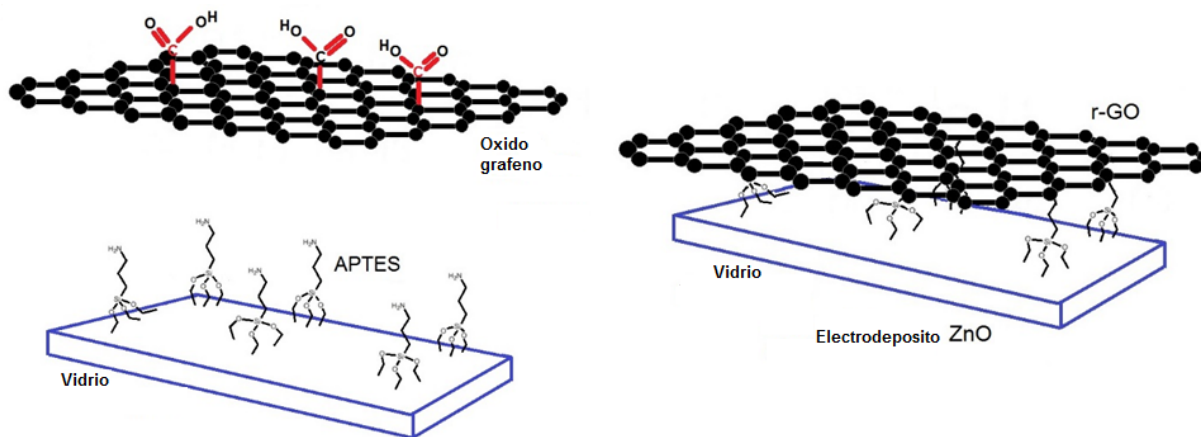


Figura 37 Representación del proceso de la formación de capas para la elaboración de películas conductoras.

4.6 Reducción del GO por el método de hidracina.

El proceso de reducción de óxido de grafeno consiste en la eliminación de los grupos oxigenados para recuperar el carácter sp^2 e incrementar la conductividad del material, eliminando total o parcialmente grupos epóxidos, carbonilos, carboxilos de acuerdo a lo reportado por Schiniepp [52].

El tema de interés es la reducción con hidracina (N_2H_4), que al reaccionar con los grupos carboxilos y epoxi se descompone en nitrógeno y agua. Ruoff [53], realizó la reducción del grafeno con hidracina destacando la relación C/O en una relación 10.3 posee una conductividad de 2420 Sm^{-1} comparada con la conductividad de grafito de 2500 Sm^{-1} .

En el modelo de Lerf-Klinowski, la reducción se lleva a cabo por un desplazamiento del grupo epóxido; considerando que el mecanismo es mediante un ataque nucleofílico a los grupos epoxi, genera restos de alcohol de hidracina liberando una molécula de agua para formar un grupo amino (amino piridina) ver figura 38. La reestructuración del doble enlace en la estructura gráfica se obtiene mediante eliminación térmica.

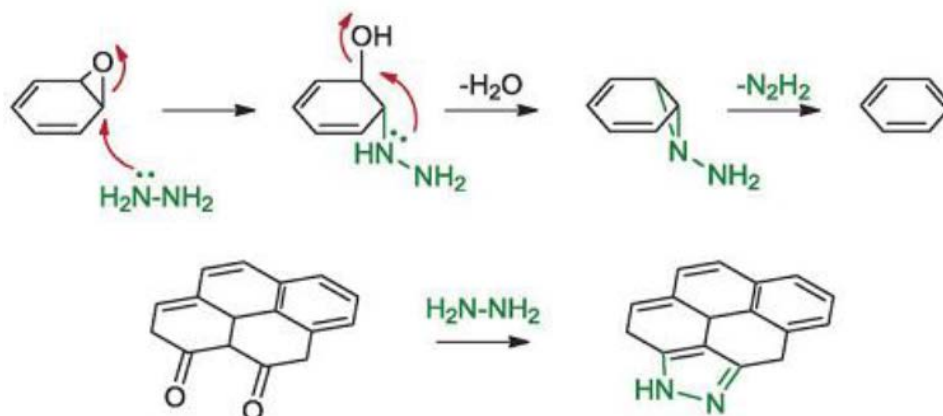


Figura 38 Reducción llevada a cabo por un desplazamiento del grupo epóxido.

4.7 Electrodo transparente conductores

El incremento en el consumo de la energía en el mundo en 2007 fue de 16.2 teravatios. La energía global se doblará a mitad de siglo y se triplicará en el 2100 debido al aumento de la población y al desarrollo económico global. La necesidad de sustituir los combustibles fósiles por energías limpias solventarán los problemas medioambientales como el calentamiento global, cambios de clima, contaminación del aire y destrucción de la biodiversidad [54]. La luz solar como fuente de energía es una alternativa para la generación de electricidad. Los esfuerzos de investigación en nanotecnología para energías limpias han promovido el desarrollo tecnológico de células solares y orgánicas. Nuevos materiales tecnológicos y sistemas de producción en el ahorro energético tienen como objetivo garantizar la transición a un futuro, sostenible y fiable del uso de energías limpias, accesibles y seguras.

Una celda solar se compone de diversas capas con funciones específicas como se muestra en la figura 39. Una celda solar típica de segunda generación tiene un electrodo transparente por donde la luz accede pasado por la capa barrera que impide difusión de elementos, una capa ventana que sirve además como junta n hasta la capa activa que suele ser un semiconductor tipo p. [55]. Al final se encuentran otra capa amortiguadora y el contacto posterior.



Figura 39 Representación de las capas que constituyen una celda solar.

Un electrodo transparente conductor es un material elaborado comúnmente a base de óxidos metálicos semiconductores que tiene una conductividad eléctrica cercana a la de un metal y que es transparente en el rango visible por arriba del 80%. Los nuevos dispositivos para energía solar fotovoltaica, emisión de luz, paneles táctiles, han exigido el desarrollo de electrodos transparentes. Los materiales más utilizados en el desarrollo de estos electrodos son el ITO (In-Sn-O), FTO (Sn-O-F), AZO o IZO (Al,In-Zn-O), sin embargo su alto costo, fragilidad mecánica y poca abundancia en la corteza terrestre han generado nuevas alternativas para sustituirlo por otros materiales conductores transparentes de óxidos metálicos principalmente Sn o Zn, los cuales se pueden combinar o dopar para mejorar sus propiedades conductoras [55]. Otra alternativa para fabricar electrodos transparentes es el grafeno que por su composición de carbono y su abundancia presenta gran ventaja económica. Además de incluir otras propiedades como su flexibilidad, bajo peso, resistencia mecánica y resistencia química.

La inserción de nuevos materiales a nanoescala como el grafeno han permitido el desarrollo de la tecnología de nuevos materiales, especialmente en la fabricación de electrodos transparentes, ya que se supone es el candidato ideal por su alta transmisión en el rango del UV hasta el MIR (microscopía de infrarrojo), y la alta movilidad de los portadores ofrecen una mejora respecto a los óxidos transparentes conductores de Indio dopado con estaño.

Estudios han demostrado que dispositivos basados en grafeno tiene una eficacia comparable al ITO, pero menor eficiencia que las celdas de silicio, sin embargo siguen siendo muy competitivas para aplicaciones especializadas. A diferencia de las temperaturas alcanzadas en otros semiconductores al emplear nanoestructuras de óxido de zinc en los electrodos de grafeno se consiguen temperaturas inferiores a 174 °C, mientras que las células solares de silicio se procesan a temperaturas significativamente altas [55].

Capítulo 5

Métodos

5.1 Método de Hummers.

En este capítulo se describe la preparación del óxido de grafeno por el método de Hummers [56]. El proceso consiste en mezclar nitrato de sodio (NaNO_3), permanganato de potasio (KMnO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Durante este proceso los iones producidos se intercalan entre el espacio interlaminar del grafito, la reacción de oxidación se lleva a cabo manteniendo controlada la temperatura por 2 horas a 5°C ; esto con la finalidad del rompimiento de las hojas de grafeno. Posteriormente la siguiente etapa consiste en exfoliar, elevando la temperatura a 35°C , por un tiempo de 30 min. Terminada la exfoliación se adiciona agua elevándose la temperatura hasta 98°C debido al calor de hidratación producido por la presencia del ácido sulfúrico, manteniendo esta temperatura por espacio de 30 minutos ver figura 40.

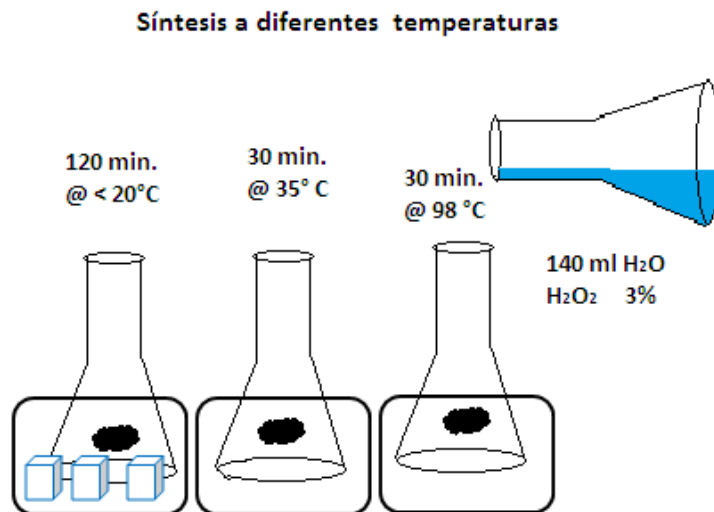


Figura 40 Proceso de oxidación del grafeno.

Esta etapa provee oxígenos e hidrógenos al sistema. La etapa final de la reacción se lleva a cabo adicionando H_2O_2 al 20% para inactivar la reacción del ion permanganato oxidando hasta Mn^{+4} figura 28b. Para recuperar el óxido de grafeno la solución es

lavada con ácido clorhídrico (HCl) al 5%, filtrándose al vacío. La presencia del ácido clorhídrico provoca la remoción de los iones sulfatos presentes. En seguida el agua atrapada es removida mediante el proceso de secado.

El grafeno desde el punto de vista atómico individual extraído del grafito se puede obtener por medio del método de Hummers modificado y reducción térmica. El proceso consiste básicamente de tres etapas:

- Síntesis del óxido de grafito a partir de grafito comercial.
- Exfoliación y dispersión en agua del óxido de grafito.
- Conversión del óxido de grafito al grafeno por reducción térmica con solventes polares (N, N-Dimetil Acetamida) o con hidracina.

En el desarrollo experimental (capítulo 6) se plantea y explica a detalle dicho método. En el cual se menciona paso a paso cada tarea llevada a cabo, sustancias, concentraciones, pesos, tiempos y medidas que el método en si describe.

5.2 Mecanismo del método de Hummer para obtención del óxido del grafeno.

La primera etapa consiste en exfoliar las hojas de grafeno mediante la reacción del NaNO_3 y H_2SO_4 , siendo el primero un oxidante débil. El permanganato de potasio KMnO_4 es el segundo oxidante utiliza comúnmente para generar los grupos epóxido al reaccionar el ion permanganato y formar los grupos epóxido. La unión del ion permanganato con dos átomos de carbono de la doble ligadura carbono-carbono, forman alcoholes o epóxidos, al incluir en la reacción agua.

El mecanismo genera un desplazamiento sustitucional del ion manganeso con átomos de hidrógeno de la molécula de agua, el grupo hidroxilo que son producto de la reacción, reaccionan con el átomo de hidrógeno liberando una molécula de agua para formar el grupo epóxido. Las ramificaciones de carbono que hayan reaccionado con los grupos OH para la formación de grupos funcionales COOH son de gran importancia para que los procesos subsecuentes formen sulfatos ácidos y la formación de alcoholes. Considerando la reacción del ion permanganato en la generación de grupos epóxidos. La oxidación con permanganato debe de realizarse a temperaturas menores a 55 °C [49]. Cabe mencionar que estudios realizados por J. Guerrero rectifican lo

anteriormente expuesto y mencionan también que para que ocurra la oxidación con H_2O_2 las temperaturas deberán estar cercanas a los $100\text{ }^\circ\text{C}$. La exfoliación del grafito debe considerar la presencia del ácido sulfúrico y la presencia de otros agentes oxidantes, como el nitrato de sodio y el peróxido de hidrogeno (H_2O_2).

5.3 Exfoliación del grafito.

Durante el proceso de oxidación los iones oxidrilos e hidrógeno se intercalan entre las hojas del grafeno y las distancias interplanares incrementan hasta tres veces las del grafito prístino (3.34 \AA), expandiéndose hasta 5.62 \AA después de una hora durante el proceso de oxidación, después de 24 horas la razón de cambio de expansión es aproximadamente $7 \pm 0.35\text{ \AA}$. La presencia de hojas atómicas de óxido de grafeno en solución fue confirmada por Boehm et al [57].

5.4. Preparación de películas por electrodeposición.

El método electroquímico ha adquirido mucha importancia en el depósito de películas de polímero, órgano-cerámicas y semiconductores por su baja temperatura de reacción, bajo costo, y un buen control de la composición depositada. Se ha utilizado ampliamente para sintetizar ZnO , Cu_2O , TiO_2 , y NiO entre otros óxidos.

Técnica de electrodeposición.

El proceso consiste en la inmersión de algún objeto de características conductoras que se desean recubrir, sumergiendo en un recipiente que contiene un electrolito y un contraelectrodo, conectados a una fuente de alimentación externa para hacer posible el flujo de la corriente.

El objeto que se desea recubrir se conecta al terminal negativo de la fuente de alimentación, haciendo que los iones metálicos se reduzcan a átomos de metal, lo cual genera el depósito en la superficie del objeto. La técnica es utilizada para obtener películas con diferentes espesores, recubrimientos de nanopartículas, metales, óxidos metálicos, etc.

Durante el proceso los iones presentes en la disolución se incorporan en el sustrato de vidrio conductor, donde ocurre una reacción química de reducción que puede expresarse de forma general:



El potencial de equilibrio para este tipo de reacciones en donde el potencial es inferior al potencial aplicado, da lugar a una reacción de reducción que origina el crecimiento de la película. El proceso de electrodeposición consiste en una transferencia de electrones, entre el electrodo, el sustrato y la disolución, permitiendo regular el potencial o la intensidad de corriente para controlar la migración de los electrones, ver figura 41. Mediante la técnica de electrodeposición y teniendo un control sobre los parámetros del proceso se tienen materiales electrodepositados que adquieren propiedades cristalinas. La técnica también es utilizada para depositar materiales semiconductores utilizados en la fabricación de celdas solares, por su facilidad de modificar la banda prohibida en estos materiales [58].

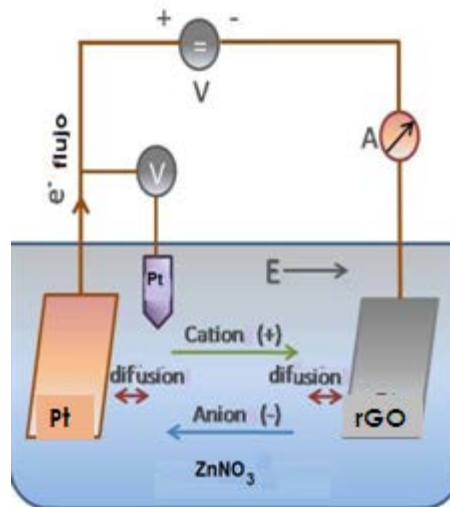


Figura 41 Proceso de electrodeposición del ZnO en el sustrato de rGO. Electrodo de trabajo rGO, electrodo auxiliar (malla de Pt), electrodo de referencia (hilo de Pt), electrolito ($ZnNO_3$), fuente de potencial y lectura de corriente (potenciostato o fuente de voltaje)

Componentes del proceso electroquímico.

Electrodo de trabajo: Es el electrodo en donde ocurre la reacción (rGO) en él se lleva a cabo el crecimiento o formación del material (cátodo).

Electrodo de referencia: Tiene la función de controlar el potencial entre el sustrato y el contraelectrodo, con un valor conocido de potencial constante, determina a que potencial se lleva a cabo el proceso de óxido reducción (hilo platino).

Contra-electrodo o electrodo auxiliar: Generalmente de platino o un material inerte que actúa como ánodo (malla de platino).

Electrolito: Solución acuosa o no, conocida como baño y provee los iones para realizar el depósito, contiene los precursores carácter eléctrico conductivo, tales como sales ($ZnNO_3$).

Fuente de alimentación: Puede ser un potencióstato o galvanostato que suministra el potencial necesario para realizar el electrodeposición (lectura de corriente).

Celda electroquímica: Generalmente es un recipiente cónico con una tapa con orificios, en donde se introducen los electrodos y la solución electroquímica, para realizar la síntesis o depósito del material sobre el electrodo de trabajo.

5.5 Técnicas de caracterización

5.5.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos-X llevada a cabo en muestras cristalinas (no amorfo) es una técnica de caracterización para determinar la estructura de materiales como por ejemplo metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, semiconductores [59].

Un compuesto cristalino es una red de átomos ordenados periódica y uniformemente, que al ser irradiada con rayos X, que tienen una longitud de onda entre 10^{-6} nm hasta 10 nm y frecuencias del rango de 30-30 PHz que al entrar y estar en contacto con el cristal, hacen que el haz se divida en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales (figura 42).

La ley de Bragg postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos

de la superficie; la porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, esto hace que sea una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros espaciados del cristal es la difracción del haz.

Las condiciones para esta interferencia, entre ondas diferentes, se cumplen cuando:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}\theta \text{ (Ley de Bragg)} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

λ = Longitud de onda del haz incidente de rayos X (definido)

d = Distancia interplanar

θ = Ángulo entre planos y haz incidente (específico)

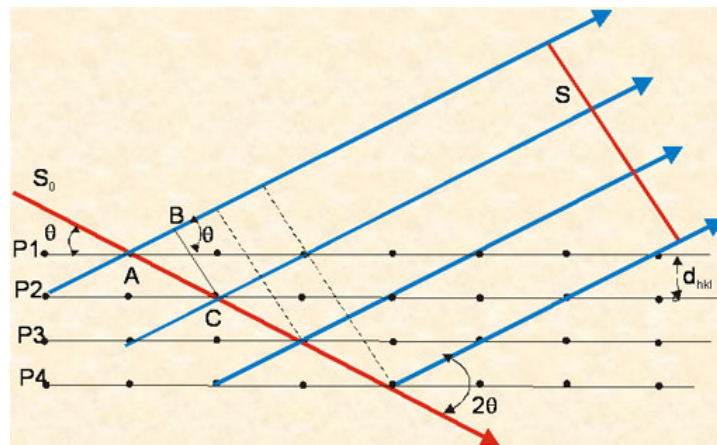


Figura 42 Se muestra la representación gráfica de la ley de Bragg.

La difracción de rayos X desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue ha proporcionado un medio para la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos, su ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, se puede comparar un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón y determinar su identidad y estructura.

El patrón de difracción de rayos X proporciona información respecto a la geometría de las direcciones de difracción condicionadas por el tamaño y la forma de la celdilla elemental del cristal (sistema cristalino), y por otro lado la intensidad de los rayos

difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, esto constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal [60].

Para obtener la información de una estructura cristalina los espectros de rayos X deberán registrarse mediante la rotación alrededor de los tres planos del cristal, en forma perpendicular, de ahí se deduce las posiciones de los átomos en la celda unidad, y mediante un procedimiento matemático denominado transformada de Fourier se puede identificar al cual de los 230 grupos espaciales corresponde la estructura obteniéndose además, los parámetros de la celda unidad. Analizando el ancho de los picos de difracción se puede determinar el tamaño de cristalita promedio. Dado que el ancho del pico es la combinación del tamaño de grano, de la tensión microcristalina y de los efectos ensanchadores instrumentales, resulta necesario hacer una corrección al ensanchamiento instrumental y clasificar los componentes de la tensión en la determinación del tamaño de cristalita promedio. Considerando que los granos son esféricos y está relacionado el diámetro con el volumen, se puede determinar el diámetro mediante la expresión:

$$D = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} \quad \text{Ec. 3}$$

La difracción de rayos X puede estimar los tamaños de cristalina promedio, pero la microscopía de transmisión electrónica (TEM) determina la distribución real de los tamaños de grano.

Preparación y colocación de la muestra.

La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo, los pequeños y numerosos cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y cuando un haz de rayos X atraviesa el material se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal forma que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles. La muestra ya preparada se coloca en un porta muestra que se ubica en forma vertical u horizontal según el

dispositivo del equipo. El difractómetro consta de un detector móvil de rayos X para cada ángulo 2θ , registra la intensidad, obteniéndose el difractograma propio del material. Los patrones de difracción utilizados para identificar las diferentes fases cristalinas, están contenidos en las bases de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). En estas fichas figuran las intensidades, espaciados reticulares, ángulo de difracción, índices de Miller de los planos, y otras características del material (composición, color, punto de fusión, densidad, clasificación mineralógica) y las condiciones en las que se hizo la difracción.

Los materiales producen picos de difracción cuyas anchuras se relacionan con el tamaño de los cristales. Los materiales con cristales muy desarrollados producen picos bien definidos y los menores a un micrómetro generan picos de difracción anchos y domos [61].

Un enfoque alternativo para obtener los ángulos θ que satisfagan la condición de Bragg es el método de Debye- Scherrer [62] para muestras de polvo ver figura 43. Emplea un haz de rayos X monocromático que incide sobre la muestra de polvo, generalmente contenida en un tubo de vidrio de finas paredes. El tubo es rotado para suavizar el patrón de difracción que se registra. El patrón cónico de rayos X que emerge de cada ángulo 2θ , cumple las condiciones de Bragg (ángulo θ), incidiendo en formas de arcos sobre una tira de película, de lo anterior se deduce que el ángulo de Bragg se puede determinar mediante la ecuación $\theta = S/4R$, donde S es la distancia entre las dos reflexiones correspondientes en la película y R es el radio del cilindro que forma la película. Una simple exposición del polvo a la radiación (rayos X), muestra todos los ángulos de Bragg. Esta técnica es utilizada para identificar las estructuras de polvos de nanopartículas.

Las distancias interplanares de las hojas del grafeno que constituyen al óxido de grafeno son determinadas mediante la técnica de difracción de los rayos X, mediante Ley de Bragg.

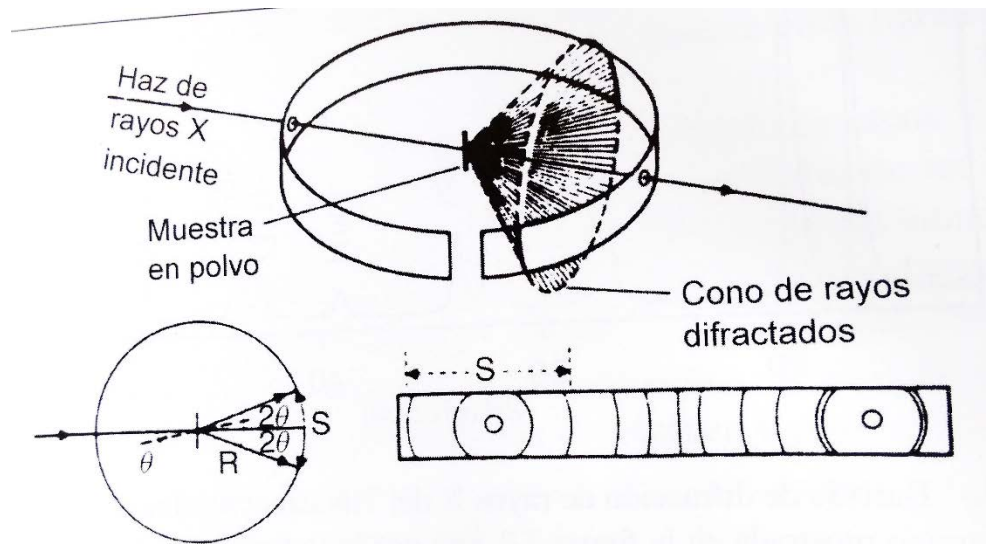


Figura 43 Técnica de difracción de Debye- Scherrer que muestra un dibujo del aparato y la trayectoria de un haz de rayos X para un ángulo de Bragg Θ (inferior izquierda).

5.5.2 Espectroscopia de UV visible.

La espectroscopia UV-vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta visible (160-780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber la radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlaces presentes en los compuestos. Debido a ello, la espectroscopia UV-Vis se utiliza para la identificación de transiciones electrónicas en una molécula. Las bandas que aparecen en el espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracional y electrónica [61].

La espectroscopia UV-Visible (espectros electrónicos), se debe a la transición de los electrones más externos de los átomos de las moléculas, desde niveles fundamentales a niveles más altos de energía. Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal [63].

El instrumento empleado en espectrometría violeta visible se denomina espectrofotómetro UV-vis el cual mide la intensidad de luz que pasa por una muestra (I_1), comparándola con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0).

Las partes básicas de un espectrofotómetro son: fuente de luz, soporte para la muestra, rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de luz y detector. El detector suele ser un fotodiodo o un dispositivo de carga acoplada (CCD). Los fotodiodos se usan con monocromadores que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con los CCD, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda (en píxeles). Para el análisis cuantitativo de espectros de UV Visible utiliza la Ley de Beer-Lambert

$$A = -\log (\%T) = \log I_0/I_1 = \epsilon Cl \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

A= Absorbancia

c=concentración.

l= Longitud de la celda

ϵ =coeficiente de extinción o absortividad molar.

Siendo I_1 e I_0 las intensidades medidas e incidentes y ϵ el coeficiente de extinción o absortividad molecular (una medida de la radiación absorbida), que es un valor constante para cada sustancia a cada longitud de onda, y en unas condiciones experimentales determinadas; también se denomina “coeficiente de extinción molar”. La relación I/I_0 se conoce como transmitancia, y se expresa como un porcentaje (%T) de la luz que la muestra deja pasar respecto a la intensidad incidente.

Si se tiene cualquier sustancia que absorbe en el rango visible ultravioleta, debido a su configuración electrónica podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas; dando lugar al espectro de absorción de la sustancia, que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda (energía). El espectro de absorción es una representación gráfica que indica la cantidad de luz absorbida a diferentes valores de longitud de onda. A partir de una solución diluida de un compuesto, se verá el valor de absorbancia a diferentes longitudes de onda, frente a un blanco que contenga el disolvente de la solución de la muestra a caracterizar. A partir del espectro de absorción se obtendrá el valor de λ (lambda) al que el compuesto

presenta mayor absorbancia y con el uso de la ecuación 4 podría calcularse el coeficiente de extinción molar o la concentración de la disolución.

El análisis de transmitancia de diversos materiales derivados del grafeno se puede realizar en películas y en solución, mediante los espectros se puede determinar la transparencia del material., en el caso del grafeno para usos como electrodos conductores transparentes.

Como se mencionó anteriormente, un electrodo conductor debe dejar pasar la mayor parte de los fotones incidentes y ofrecer una alta conductividad eléctrica [64]. Un estudio realizado por Nair et al [65] apoya su investigación en la evolución de la transmitancia en función del número de hojas que componen una muestra de grafeno, encontrando que existe una absorción aproximada del 2.3 %. Ver figura 44.

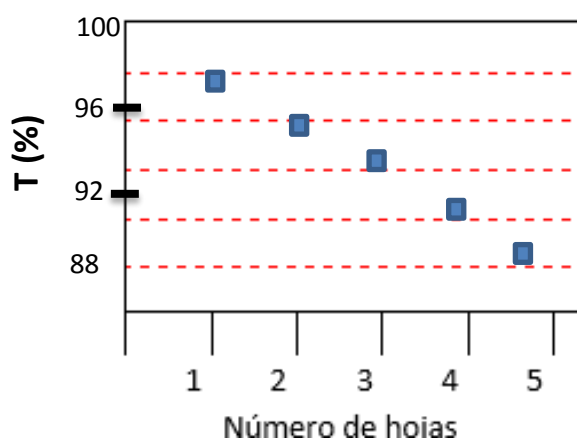


Figura 44 Relación de transmitancia con el número de hojas, estudio de Nair [65].

En el caso de hojas de grafeno en solución, se espera que la distribución sea uniforme por la presencia de los grupos funcionales en el óxido de grafeno, que lo hace hidrofílico.

El análisis por espectroscopia UV- vis permite evaluar en forma aproximada el grado de reducción del óxido de grafeno, ya que en el espectro de absorción se presenta un máximo a 231 nm que se desplaza progresivamente a longitudes mayores a medida que se incrementa el grado de reducción del material [66] ver figura 45. Lo anterior es justificado ya que la diferencia entre los niveles electrónicos es sensible al grado de conjugación de la aromaticidad. La absorbancia máxima del GO corresponde a

transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ con desplazamiento hacia el rojo con la reducción se debe a la recuperación de la conjugación electrónica entre las láminas. Una característica del comparativa del rGO con el GO es que este último presenta una banda de absorción a los 300 nm, esto corresponde a transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ correspondientes a grupos C=O [67], que van desapareciendo a medida que avanza la reducción química.

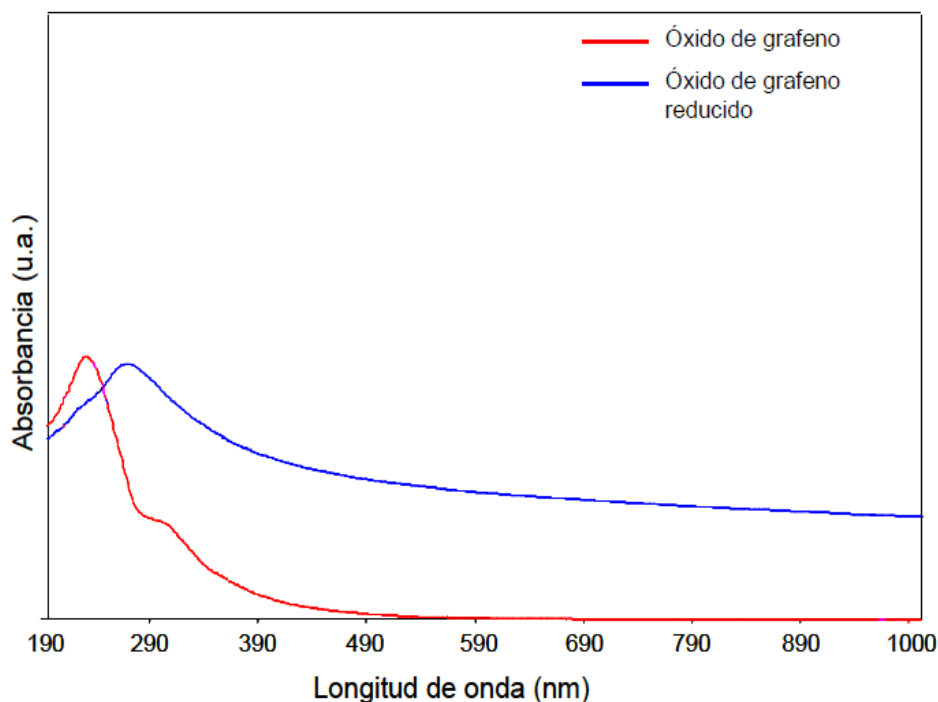


Figura 45 Espectro de absorción UV-vis del GO y rGO. [66]

5.5.3 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier.

La espectroscopia de infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), permite identificar grupos funcionales de un compuesto debido a que cuando la molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la radiación aumenta en intensidad, generando señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La espectroscopia en el infrarrojo es una herramienta aplicada en la determinación cualitativa y cuantitativa de todo tipo de especies moleculares. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas: Infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR), e infrarrojo lejano (FIR). La región que

más se utiliza es la del infrarrojo medio (MIR) ver figura 46, que se extiende aproximadamente 4000 cm^{-1} y 670 cm^{-1} (2.5 y $14.9\text{ }\mu\text{m}$). En esta región para los análisis cuantitativos y cualitativos se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión [63].

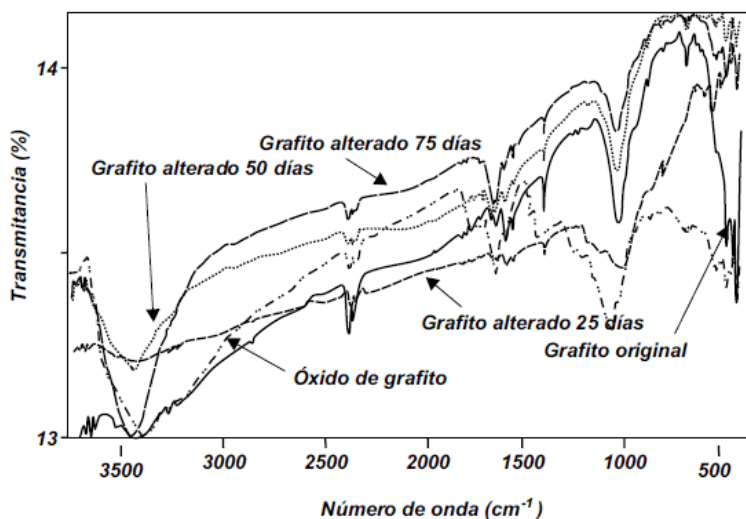


Figura 46 Espectros de infrarrojo del grafito y óxido de grafito [10].

Para obtener espectros en el infrarrojo directamente sobre muestras pulverizadas con un mínimo de preparación de las mismas se usa espectrometría de reflectancia difusa en el infrarrojo de transformada de Fourier (ATR por sus siglas en inglés). Este tipo de espectrometría es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestra tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de estas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea independiente del ángulo de visión.

La interpretación de los espectros en el IR de las bandas de absorción en el óxido de grafeno está influenciada por el solapamiento de muchas bandas debido a interacciones inter o intramoleculares de los grupos funcionales presentes. Estudios realizados por E. Fuentes et al [68], reportan una vibración de estiramiento C=O, en bandas en el rango de $1740\text{-}1810\text{ cm}^{-1}$ de grupos carboxilo y lactona, concluyendo que no está regida por el tamaño del esqueleto de grafeno. También confirman que en el

rango de $1550-1600\text{ cm}^{-1}$, está asociada a vibraciones de C=C en los anillos aromáticos y que el número de picos determinan el tamaño de la hoja de grafeno, resultado esperado debido a que la fusión del anillo anhidro con otros anillos de carbono favorecen la conjugación electrónica, afectando a las vibraciones de los grupos carbonilo y los anillos de carbono. La presencia e intensidad de banda localizada en 1600 cm^{-1} es atribuida a la concentración de oxígenos contenidos en el plano basal, donde la vibración O-C no tiene una asignación del carbono con el que se enlaza y es atribuida a las vibraciones de tensión en sistemas poli aromáticos.

Estudios experimentales han indicado la presencia de átomos de oxígeno enlazados a dos átomos de carbono, grupos epóxido C-O-C, en donde la estructura electrónica ha demostrado según estudios estructuras estables de enlace. La fuerte interacción de los enlaces entre los grupos C=O y OH con los enlaces H, muestran una fuerte influencia en los espectros IR, indicando que los grupos OH y carboxilo son coplanares y propios al sistema poli aromático.

Estudios de espectros infrarrojos realizados por Yin et al. [69], han reportado que el estiramiento de C=O es sensible al entorno químico y a los defectos, en donde la frecuencia de las vibraciones generan un corrimiento al rojo en la banda. Observaciones propuestas por Szabó et al [70], sugirieron que el pico localizado en el espectro IR con valor 1714 cm^{-1} , era indicativo de cetonas y/ o quinonas, no así de ácidos carboxílicos, sin embargo las valoraciones acido-base por métodos potenciométricos indicaron la presencia de sitios ácidos en el plano basal del GO.

5.5.4 Microscopia electrónica de Transmisión

La principal ventaja de la microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es alcanzar una amplificación extraordinaria de la imagen de la muestra. Estas propiedades se deben a que la fuente de iluminación es un haz de electrones. El funcionamiento de la microscopia, sobre todo la de transmisión es análogo al funcionamiento de un microscopio óptico [71]. La formación de la imagen se produce por la dispersión de los electrones, esta capacidad de dispersión depende de las distintas estructuras atómicas de las muestras. Las lentes del microscopio electrónico

son electromagnéticas por lo cual desvían las trayectorias seguidas por los electrones acelerados previamente en el vacío. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante las lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

El poder de resolución del TEM depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones que han atravesado directamente la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Se debe considerar el espesor de la muestra y las condiciones de focalización. La formación de la imagen está relacionada con el factor de dispersión de los electrones y la variación del número atómico. La microscopía electrónica es la técnica ideal para estudiar los defectos en los sólidos reales, permitiendo entender los defectos en un rango desde el orden de micrómetros hasta una escala atómica (nm) [61]. En la figura 47 donde se muestra los componentes del TEM.

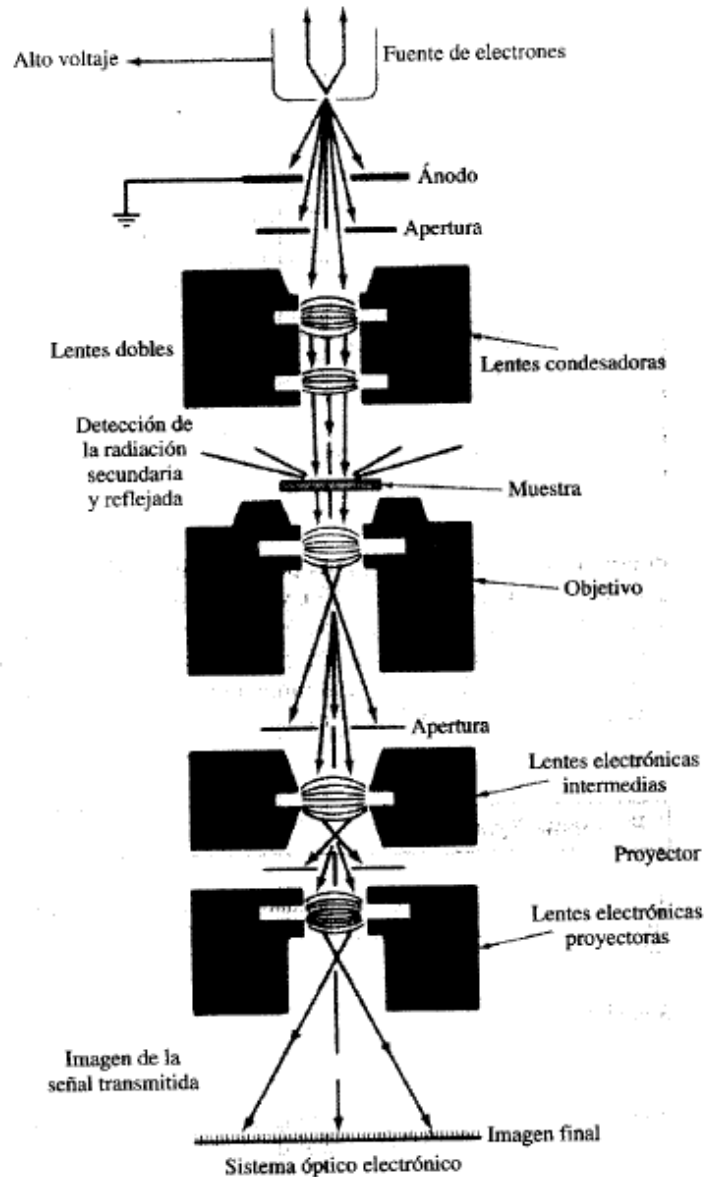


Figura 47 Esquema de un TEM.

5.5.5 Microscopia de Fuerza Atómica.

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) permite la resolución de átomos individuales para superficies conductoras y aislantes. En esta modalidad, un sensor de fuerzas sensibles, conjunto-fleje-punta (cantiléver stylus) es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra ver figura 48. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el cantiléver provocando ligeras desviaciones del fleje que son detectadas por medios ópticos. El movimiento de la

punta, se logra mediante un tubo piezoeléctrico. El campo de fuerzas se mantiene constante durante el barrido generando un ligero movimiento hacia arriba y hacia abajo sobre la punta proporcionando así información topográfica de la muestra [63].

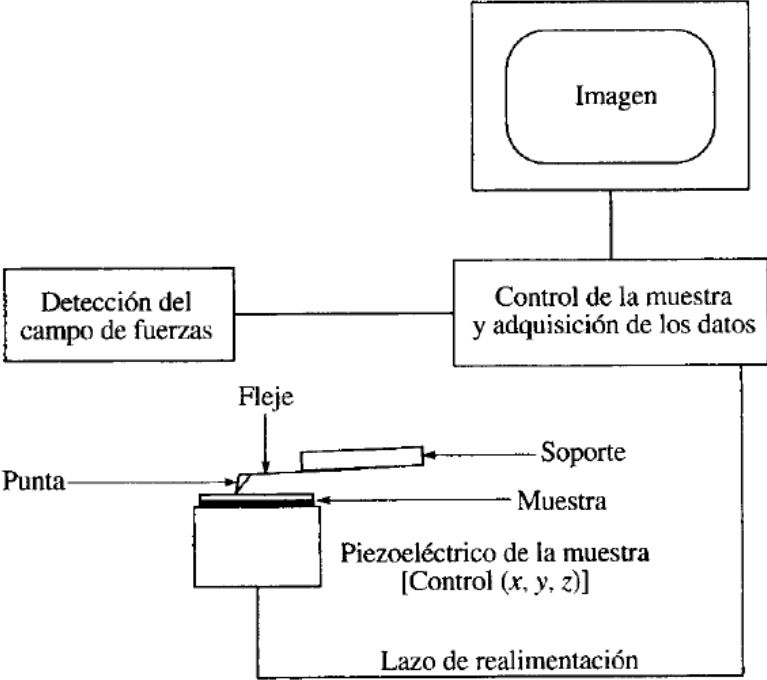


Figura 48 Esquema de un AFM.

Capítulo 6

Desarrollo Experimental.

6.1 Preparación de óxido de grafeno por el método de Hummers

Se obtuvo óxido de grafeno a partir de grafito utilizando el Método de Hummers tal como se reporta en [68]:

1. Se pesan 0.25 gramos de grafito sintético marca “Aldrich” de alta pureza y se colocan en un matraz de bola, ver figura 49.



Figura 49 Se pesa grafito.

2. Se adicionan 0.125 gramos de NaNO_3 vertiendo 6ml de H_2SO_4 concentrado.
3. La mezcla ácida es colocada en un baño con hielo, controlando la temperatura a $0\text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo agitación continua por 5 minutos.
4. Para realizar la oxidación del grafito, ver figura 50, se agregan 0.75 gramos de KMnO_4 , agitando por un lapso de 2 horas y controlando la temperatura a no más de $5\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 50 Oxidación del grafito.

5. Manteniendo la agitación continua, se incrementa bajo control la temperatura hasta llegar a alcanzar los 35 °C por un período de media hora con el propósito de realizar la oxidación en forma energética y exfoliar las hojas de grafeno, ahora ya tenemos como producto óxido de grafeno con terminaciones -HSO_3 y -MnO_4 [68].
6. Se vierte sobre la solución mencionada 11.5 ml de agua desionizada y se calienta la solución hasta 98 °C; continuando con la agitación por espacio de 30 minutos, en esta etapa se hidratan los grupos terminales.
7. Se vierte sobre el matraz una mezcla de 35 ml de agua desionizada y 2.5 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), agitando por 3 minutos para terminar la reacción. Se observa una coloración marrón característica del GO.
8. Se filtra la solución al vacío, removiendo los iones presentes al lavar con una mezcla de 50 ml de agua desionizada y 2.5 ml de HCl. Ver figura 51 y 52.



Figura 51 Se vierte la solución ya exfoliada en embudo Buchner



Figura 52 Filtración al vacío de la solución

9. El paso anterior se repite en tres ocasiones para asegurarse que los iones K^+ y Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} y Mn^{2+} han sido removidos.
10. Para verificar la remoción de los iones se hace una prueba aplicando al líquido de lavado una gota de $BaCl_2$ saturado. La ausencia de un precipitado blanco indica que se han removido los iones sulfato.
11. Se lava nuevamente con tres volúmenes de agua desionizada para remover los restos de ácido.

12. El producto del filtrado retenido es secado en un horno eléctrico a temperatura controlada de 50 °C, por un tiempo de 12 horas. (Figura 53). No se puede secar a mayor temperatura porque el GO se descompone arriba de 70°C.



Figura 53 Muestra retirada del horno GO.

13. La muestra es retirada del horno y se coloca en un desecador para que se enfríe gradualmente hasta la temperatura ambiente

14. El polvo se muele en un mortero de vidrio.

15. El polvo molido se coloca en un contenedor para aislarlo de la humedad y realizar las siguientes etapas de experimentación y su caracterización, ver Figura 54, por UV visible, XRD, TEM y AFM.



Figura 54 Muestras obtenidas aisladas de humedad.

Se prepararon cinco muestras de óxido de grafeno en diferentes condiciones de reacción para estudiar el cambio en la exfoliación y en la presencia de grupos funcionales. En la Tabla 4 se presenta la descripción de cada una de las muestras.

Tabla 4 Descripción de las muestras de GO preparadas.

Muestra	Condiciones
GO1	Método de Hummers reportado, reacción en Erlenmeyer de 500 ml
GO2	Repetición de GO1 para verificar repetitividad del método
GO3	Agitación a 5°C durante 90 minutos en vez de 120 minutos.
GO4	Igual que GO3 pero se hicieron 5 lavados en vez de 3.
GO5	Igual que GO3 pero no se lavó el material después del lavado con HCl.

6.2 Depósito del óxido de grafeno sobre sustratos transparentes

Por las propiedades de transparencia para elaborar electrodos se consideró trabajar con los siguientes materiales; vidrio y acetato de polivinilo etileno (polímero). Esta sección describe la metodología para el depósito de GO sobre vidrio y sobre acetato.

Depósito del GO sobre vidrio:

1. Fueron utilizados vidrios con un área superficial de 2.5 x 5.0 cm², lavados con detergente, enjuagados con una solución de H₂SO₄-H₂O₂ 1:1 (solución piraña) y agua desionizada, secados al medio ambiente.
2. Para el depósito del GO, inicialmente se prepararon cuatro sustratos, marcando una de las caras donde se formará la película del GO. La cara no marcada se cubre con cinta "scotch" para asegurar que sobre un solo lado se forme la película. Los otros dos sustratos de igual forma se marcaron pero la cara libre fue cubierta con esmalte acrílico.
3. Los sustratos preparados fueron fijados a un soporte y colocados dentro de un vaso de precipitados de 1 litro, conteniendo una solución de GO y agua desionizada en la proporción de 0.1 mg de GO por un mililitro de agua desionizada.
4. Una vez realizado el paso anterior se lleva con agitación lenta y continua por espacios escalonados en los siguientes tiempos: 1, 2, 4 y 10 horas, para favorecer la formación de la película sobre el sustrato. Se observa que el GO se depositó sobre el sustrato formando una película color oscuro debido a la concentración utilizada.

5. Obtenidas las películas de GO se prosigue a hacer la prueba de adherencia, se toma el primer sustrato y se le vierte agua desionizada, a continuación con un “cotonete” de punta blanca se desliza sobre el sustrato y se inspecciona observando que se desprendió la película del sustrato. Este proceso se llevó a cabo en los 3 sustratos restantes obteniendo los mismos resultados.

Tabla 5 Resultados de adherencia de la película sobre el vidrio.

Sustrato	Material	Tipo de recubrimiento	Tiempo (hr.)	Formación de película	Adherencia de película
1	Vidrio	Cinta	1	Ligera	no
2	Vidrio	Cinta	10	Uniforme	no
3	Vidrio	Esmalte	2	Ligera	no
4	Vidrio	Esmalte	4	Uniforme	no

6. Debido a que los resultados no fueron favorables utilizando vidrio se repitieron los pasos del experimento anterior utilizando ahora acetato, tratando de generar otra alternativa posible para el depósito de la película de GO.

Tabla 6 Resultados de adherencia de la película sobre el acetato.

Sustrato	Material	Tipo de recubrimiento	Tiempo (hr.)	Formación de película	Adherencia de película
1	Acetato	Cinta	1	Ligera	No
2	Acetato	Cinta	10	Uniforme	No
3	Acetato	Esmalte	2	Ligera	No
4	Acetato	Esmalte	4	Uniforme	No

7. Como se muestra en los resultados anteriores el anclaje en las opciones de las películas sobre los sustratos utilizados no se propició, se recomienda otra alternativa de un material que ligue el GO con los sustratos. Se pensó en el anclaje molecular APTES * (Aminopropil-Trietoxisilano), Tolueno y acetona.

Metodología para funcionalización de sustratos de vidrio.

1. Se utilizaron sustratos de vidrio con un área superficial de 2.5 x 5.0 cm², libres de impurezas lavados con detergente y enjuagados con una solución de piraña y agua desionizada, secados al medio ambiente.
2. Posteriormente se colocó un sustrato con APTES–Tolueno (al 1%), otro con APTES-Acetona-Agua y el último con APTES concentrado, sobre una parrilla a temperatura controlada de 40 °C, ya seco se vertieron dos mililitros de una solución de GO (0.1 ml de GO por 1 ml de agua) sobre cada sustrato, sonicada en dos ocasiones, con ciclos de 5 min.
3. Se retiraron los sustratos de la parrilla y se dejaron enfriar a la temperatura ambiente, se observó que las películas formadas sobre el sustrato tenían una apariencia oscura, esto demuestra la formación de capas múltiples de GO; con este resultado se vio la necesidad de realizar la modificación de la concentración de la solución del GO. Debido a que la capa era muy densa y se busca la formación de una película delgada para obtener la propiedad de transparencia se propone utilizar concentraciones de 0.04 y 0.01 de GO por un ml de agua.

6.3 Preparación de muestras con anclaje molecular APTES

Los resultados mostrados en el apartado anterior reflejan que existe poca adherencia de la película de GO sobre los sustratos tanto de vidrio como del acetato aun considerando que la película formada sobre estos presentaba varias capas GO.

Para este fin se utilizó una solución de APTES y Agua, en la proporción de 47 micro litros de APTES en 50 mililitros de agua.

6.4 Metodología para prueba de adherencia del anclaje.

Primera etapa

1. Sobre el sustrato de vidrio se depositó la solución de APTES, calentando hasta 35 °C a temperatura controlada por un tiempo de cinco minutos, observando la formación de una monocapa hidrofílica uniforme. Seguidamente se adiciona la solución de GO, sonicada por diez minutos. Se mantiene la temperatura a 35 °C por espacio de veinte minutos, tiempo suficiente para fijar de la película.

2. Se repite el procedimiento anterior ahora en el acetato.
3. En ambos casos se observa la formación de una película gruesa y color marrón oscuro siendo la fijación de la película de mejor resolución en el sustrato de vidrio.
4. Los resultados descritos anteriormente muestran que es necesario modificar la solución del GO a concentraciones menores para obtener películas más delgadas y con transparencia.

Segunda prueba de adherencia del anclaje sobre el sustrato de vidrio

1. Se modifica la solución que contiene el anclaje utilizando ahora una solución con 8 ml de agua, 40 ml de acetona y 0.5 ml de APTES. Previamente sonicado por 30 minutos se vierte sobre el sustrato de vidrio y se agrega la solución modificada de GO conteniendo 9 ml de GO y 36 ml de agua.
2. Se observa que la solución de APTES- acetona- agua se adhiere sobre la superficie del sustrato formando una masa gelatinosa, la adherencia del GO fue muy pobre ya que se desprende con facilidad.

6.5 Prueba de adherencia del GO.

1. Se prepara la solución de APTES, siguiendo el paso uno de la primera prueba.
2. La solución de GO se prepara en la proporción de 0.01 mg GO/1 ml H₂O.
3. La solución es colocada en el interior de un vaso de precipitados y puesta en baño térmico con ultrasonido, controlando la temperatura a 85 °C, sonicado por 15 minutos.
4. La solución de APTES, es depositada sobre el sustrato de vidrio calentando a 35 °C por 5 minutos, hasta formar una capa transparente.
5. Posteriormente a la misma temperatura se le agrego la solución de GO mencionada en el paso dos de este proceso, dejándola por 15 minutos hasta formar una capa transparente. Ver figura 55.



Figura 55 Sustratos con capa de GO ya adherida.

6. Se toma la película y se procede a llevar a cabo la prueba de adherencia, utilizando un aplicador con punta de algodón, raspando la superficie. Se observa buena adherencia y se procede a realizar la reducción del GO.

6.6 Reducción del GO con hidracina.

Los sustratos de vidrio que fueron preparados con la solución de APTES sobre los que se depositó GO son preparados para ser reducidos con hidracina utilizando el siguiente procedimiento.

1. El sustrato de GO anclado fue colocado sobre una cápsula de porcelana, previamente lavada con piraña para evitar que la muestra se contamine.
2. En el interior de una caja Petri es colocado el sustrato del paso anterior y sobre la superficie película de GO se adiciona la hidracina para llevar a cabo la reducción.
3. La caja Petri con su contenido es colocada sobre una parrilla eléctrica para posteriormente calentar a la temperatura de 40 °C.
4. Se deja estabilizar la temperatura mencionada por espacio de unos 5 minutos para posteriormente mojar la superficie del sustrato GO-APTES, con una solución de hidracina al 98% de pureza.
5. Ya umedecida completamente la película se procede a cubrir la caja petri con un vidrio reloj, ver figura 56, sellando las paredes con papel “parafilm” para evitar desprendimiento de vapores hacia la atmósfera.



Figura 56 Reducción del sustrato con GO.

6. Se continúa el calentamiento controlando la temperatura, llevándola a 80 °C por un tiempo de 18 horas. La finalidad es que los vapores de hidracina reaccionen con la película de GO, APTES llevando a cabo la reducción del GO y así obtener el óxido de grafeno reducido (rGO).
7. Ya transcurridas las 18 horas, la muestra es retirada para su caracterización.

6.7 Electrodeposición de ZnO en las películas de rGO.

La última etapa de experimentación está referida al electrodeposición de películas semiconductoras de interés fotovoltaico sobre los electrodos de rGO. Para el electrodeposición se utilizó una solución 0.1 M. de $Zn(NO_3)_2$ que se vertió en un vaso precipitado de 100 ml como celda electrolítica (figura 6.9), utilizando un hilo de platino como electrodo de referencia y una malla de platino de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ como electrodo auxiliar. El depósito se hizo controlando la temperatura a 70 °C, calentando la solución en una placa de calentamiento sin agitación. Para depositar el ZnO se barrió el potencial desde el potencial de circuito abierto hasta -1500 mV a una velocidad de 5 mV/seg contra el electrodo de platino, manteniendo este potencial durante 30 minutos. La película se saca, se enjuaga con agua y se deja secar ver figura 57.

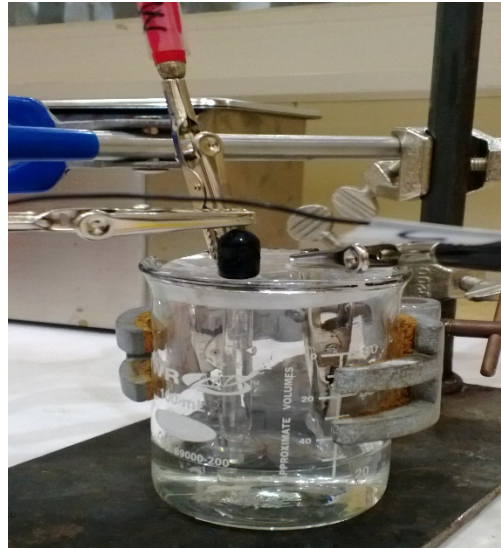


Figura 57 Electrodeposición de Zn en el sustrato rGO.

6.8 Caracterización

6.8.1. Microscopia Electrónica de Transmisión

Las imágenes de TEM fueron adquiridas en un microscopio (figura 58) en las instalaciones de CIMAV usando un voltaje de aceleración de 160 kV con un poder de resolución de 3.4 Å entre líneas. Las muestras se prepararon poniendo una gota de una suspensión diluida del polvo de GO en una rejilla de TEM sin membrana de carbono. Se midió únicamente la muestra GO1.



Figura 58 Equipo TEM del CIMAV.

6.8.2 Difracción de rayos X

La caracterización por XRD se realizó en un equipo Bruker D8 Advance (figura 59), con radiación en la configuración Bragg-Brentano con radiación Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) con voltaje de aceleración de 35 kV y 25 mA y un detector Lynx-Eye, usando un paso de 0.02° y un tiempo de acumulación de 1s.

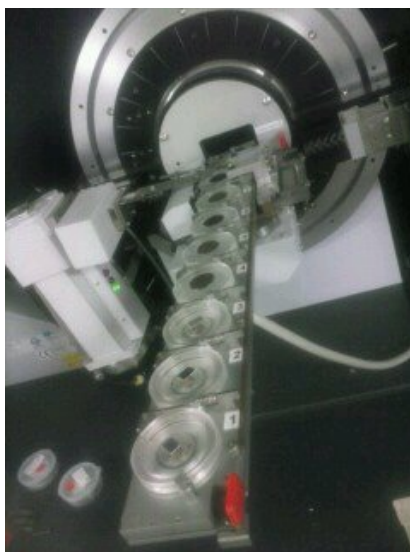


Figura 59 Portamuestras y goniómetro del difractómetro D8 Advance.

6.8.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

La caracterización por FTIR se realizó en un espectrómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One (figura 60), en la geometría de reflectancia total atenuada usando una ventana de selenuro de zinc para colocar los polvos. La resolución fue de 4 cm^{-1} y se adquirieron 15 scans por muestra.



Figura 60 Espectrómetro FTIR.

6.8.4. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

Para la caracterización de las muestras se utilizó un equipo UV-Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 40 con rango de 350 nm a 1000 nm a una velocidad de barrido de 240 nm /min, con una resolución de 1 nm y un ancho de rendija de 1nm. En la figura 61 se muestra una fotografía del equipo.



Figura 61 Espectrómetro UV- Vis.

6.8.5. Microscopia de Fuerzas Atómicas

Las imágenes de la morfología de las películas de GO, rGO y rGO-ZnO fueron adquiridas con un microscopio de fuerza atómica de la marca Workshop modelo TT-AFM (figura 62); se utilizó punta de silicio y las imágenes fueron adquiridas en modo de contacto a una frecuencia de barrido de 0.7 Hz. Las dimensiones de las imágenes fueron de 5x5, 10x10, 20x20 y 40x40 μm^2 . Fueron procesadas en un software libre Gwyddion para determinar la rugosidad cuadrática media (RMS).

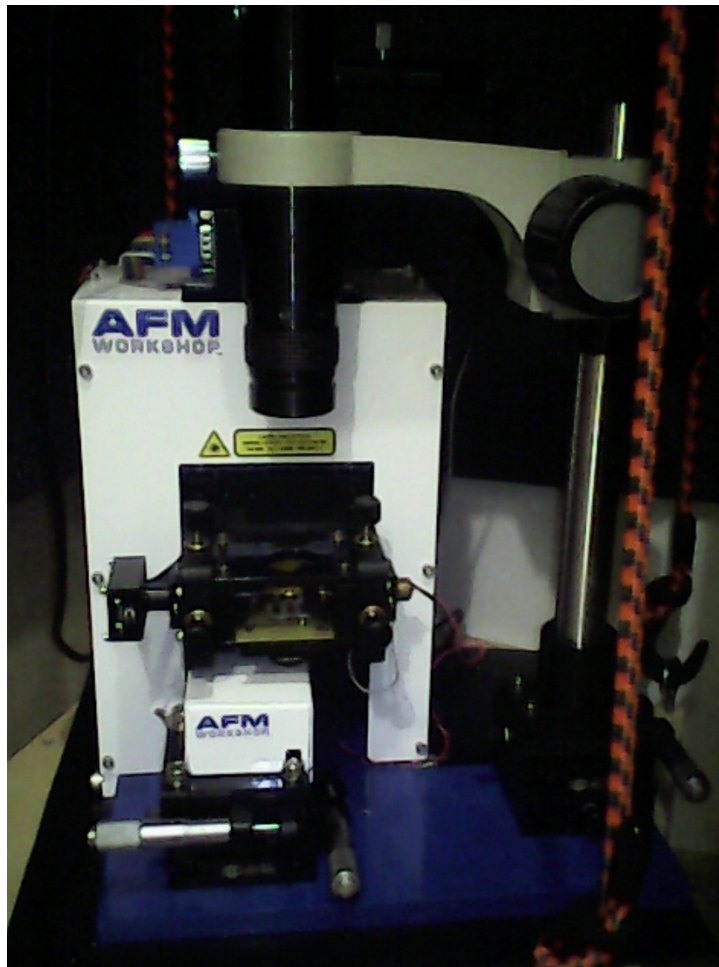


Figura 62 Microscopio TT-AFM Workshop.

Capítulo 7

Resultados y Discusión.

En este capítulo se describen y se discuten los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental de la preparación de óxido de grafeno así como de películas de GO depositadas sobre sustratos de vidrio para ser utilizadas como electrodos transparentes para electrodepositar películas de ZnO. Se discuten diferentes propiedades de los materiales como la estructura, la morfología y la transmitancia.

7.1 Microscopia de transmisión electrónica (TEM).

Las Figuras 63 A, B muestran la exfoliación de láminas del óxido de grafeno representada por colores que van del claro al oscuro esto debido al número de capas apiladas [72]. En las zonas oscuras se alcanza a observar el acumulamiento de capas de GO, mientras que la zona clara representa una monocapa laminar. Las Figuras C y D se alcanza a observar cierta rugosidad en las hojas del GO y puntos dispersos en la misma que son atribuibles a la formación de los puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilo [68].

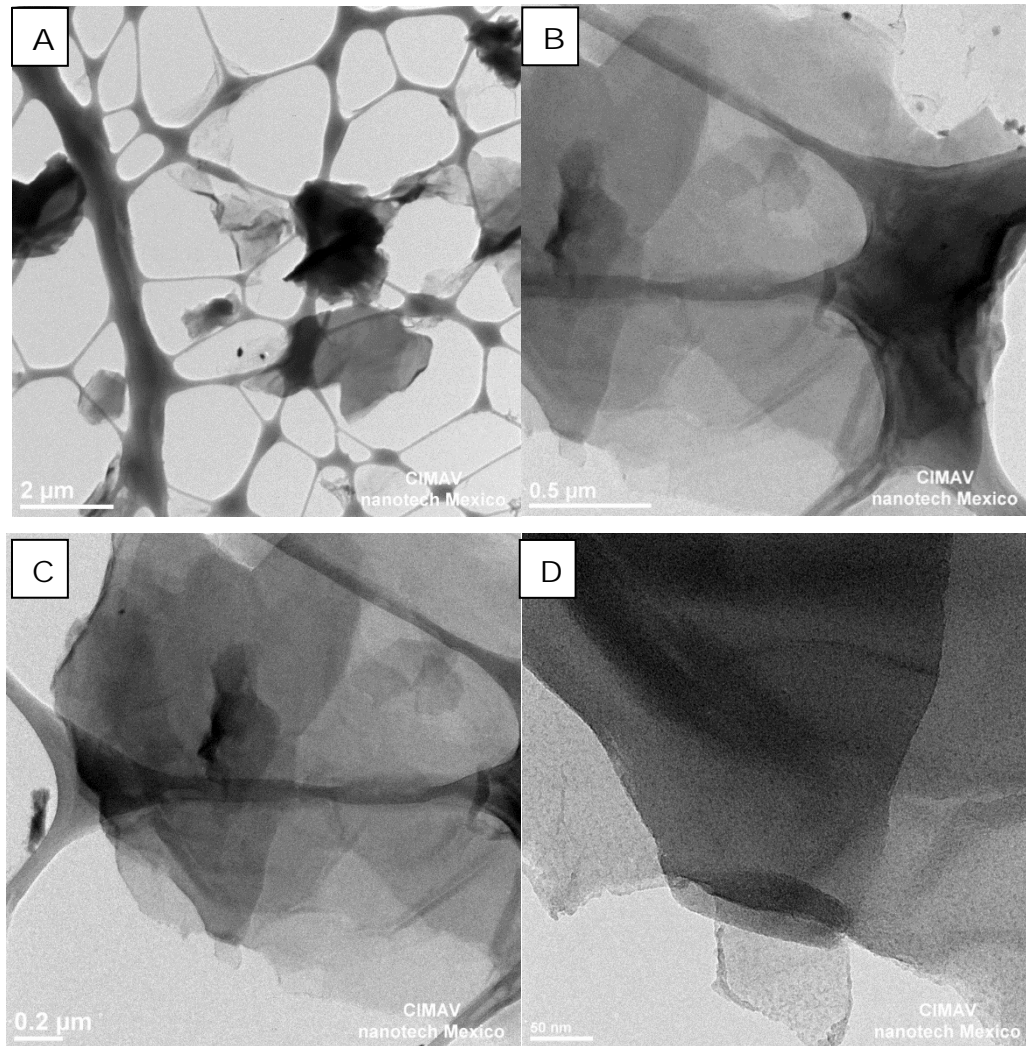


Figura 63 A,B,C,D Micrografía electrónicas de transmisión de la muestra de óxido de grafeno GO1 tomada a diferentes magnificaciones.

7.2. Difracción de Rayos X.

En la Figura 64 se presentan los difractogramas de rayos X del grafito fuente y de la muestra GO1 preparada en las condiciones estándar del método de Hummers [68]. Se observa el pico característico del grafito correspondiente al plano (002) [73], a un ángulo 2θ de 26° que corresponde a una distancia interplanar entre sus capas adyacentes de 3.4 \AA . En el difractograma de la muestra GO1, se observa un corrimiento del pico (002) hasta un ángulo 2θ de 11° lo que corresponde a una distancia interplanar de 8.036 \AA , lo que indica la separación de las hojas en el GO [74].

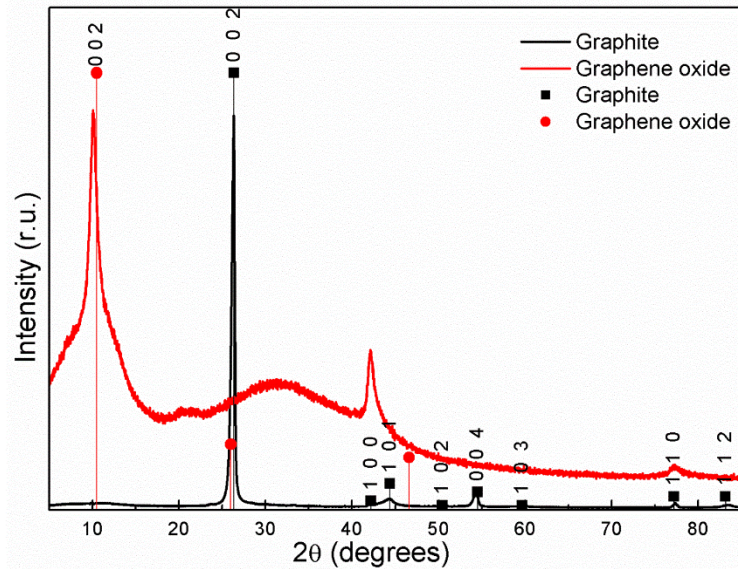


Figura 64 Difractograma de rayos X de grafito y de óxido de grafeno GO1

En la Figura 65 se presentan los difractogramas de las 5 muestras de GO preparadas. Se puede observar claramente que en las muestra GO1 y GO2 el pico característico del GO en el plano (002) es más intenso que en las demás muestras. Al reducirse el tiempo de reacción a 5°C de 120 a 90 minutos, la intensidad del pico disminuye, lo que podría estar relacionado con un menor grado de oxidación del material. En el caso de la muestra GO4 el pico se corre hacia mayores distancias interplanares. Esta muestra fue lavada dos veces más, lo que podría haber favorecido la expansión del GO al intercalársele más agua entre las hojas. En cambio, la muestra GO5 no presentó un pico definido, lo que sugiere que al no lavar el material, éste no se exfolia.

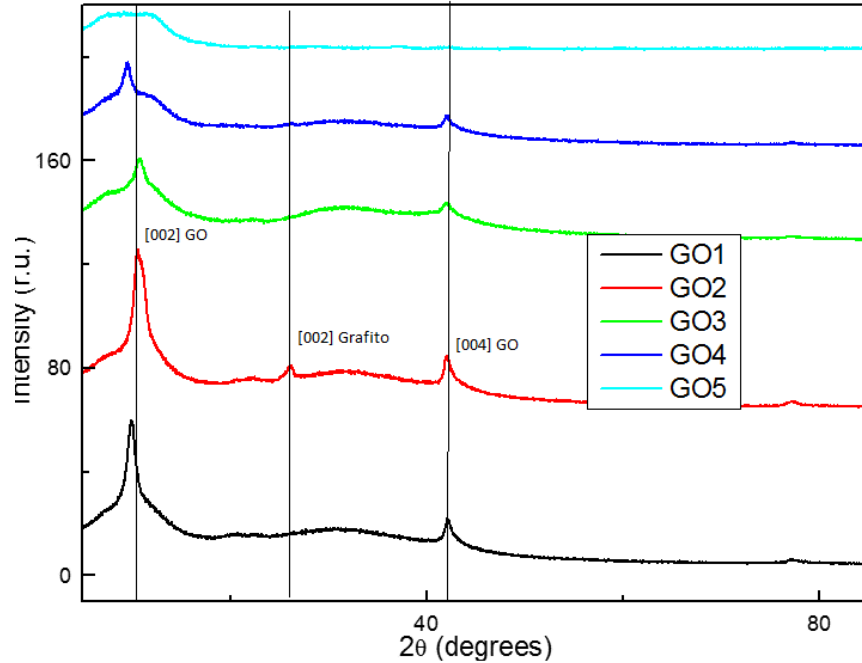


Figura 65 Difractograma de rayos X de 5 muestras de óxido de grafeno.

7.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La técnica FTIR nos proporciona información cualitativa, sobre los grupos funcionales de los compuestos. En la Figura 66, se observan una serie de vibraciones moleculares no definidas en el rango 3000 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} que posiblemente se deban a movimientos de estiramiento asociados a los grupos -OH Y C-C . El grupo carbonilo -C=O , se presenta con la aparición de un pequeño pico asociado a un estiramiento simétrico aproximadamente a 1730 cm^{-1} y su deformación correspondiente de torsión es la banda 1300 cm^{-1} . Se localizan un par de picos cerca de la zona de 1700 cm^{-1} asociada a los estiramientos de grupos C=C de las regiones gráficas de las láminas que se quedaron sin oxidar. Hay un pico bien definido en la región de los 1200 cm^{-1} que es atribuido a los movimientos generados por el grupo epóxido C-O-C [75].

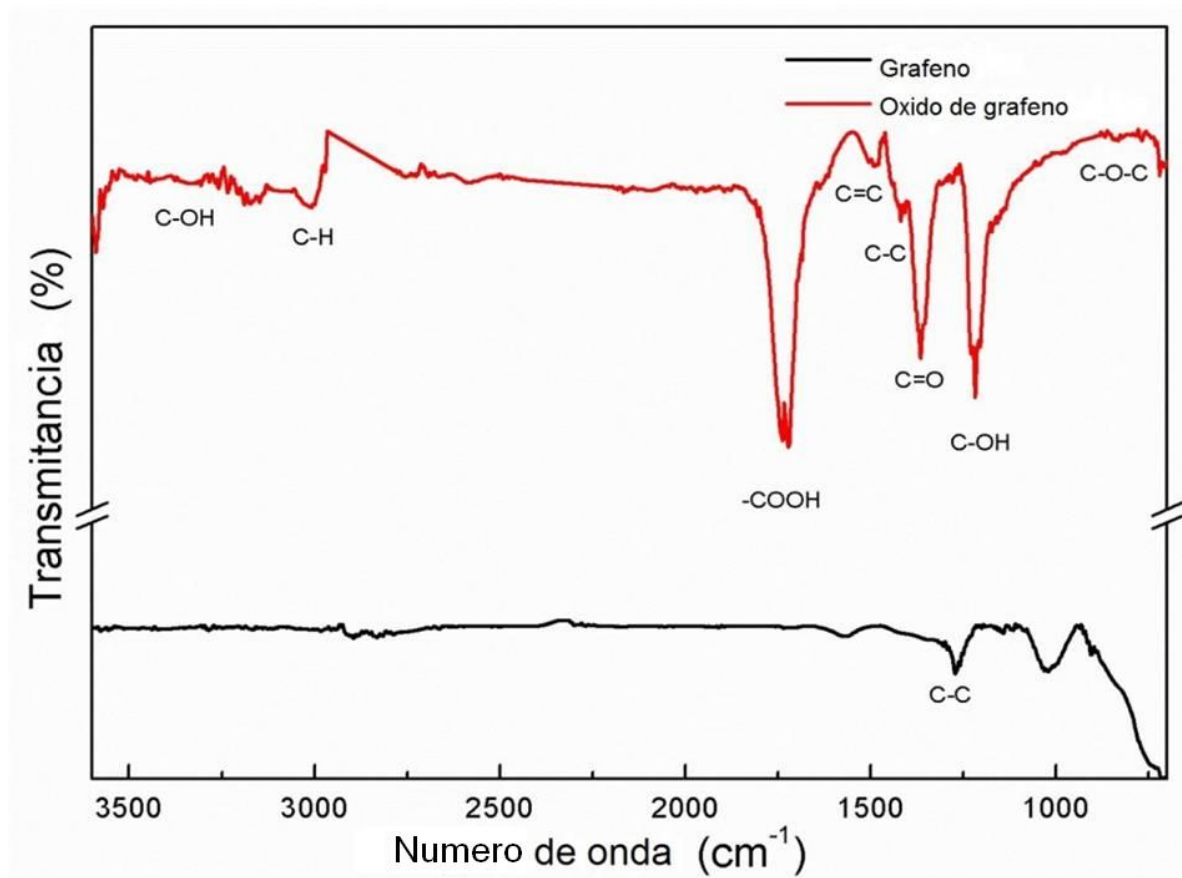


Figura 66 Espectros FTIR del grafito y del GO.

En la Figura 67 se presentan los espectros FTIR de las muestras GO1-GO5.

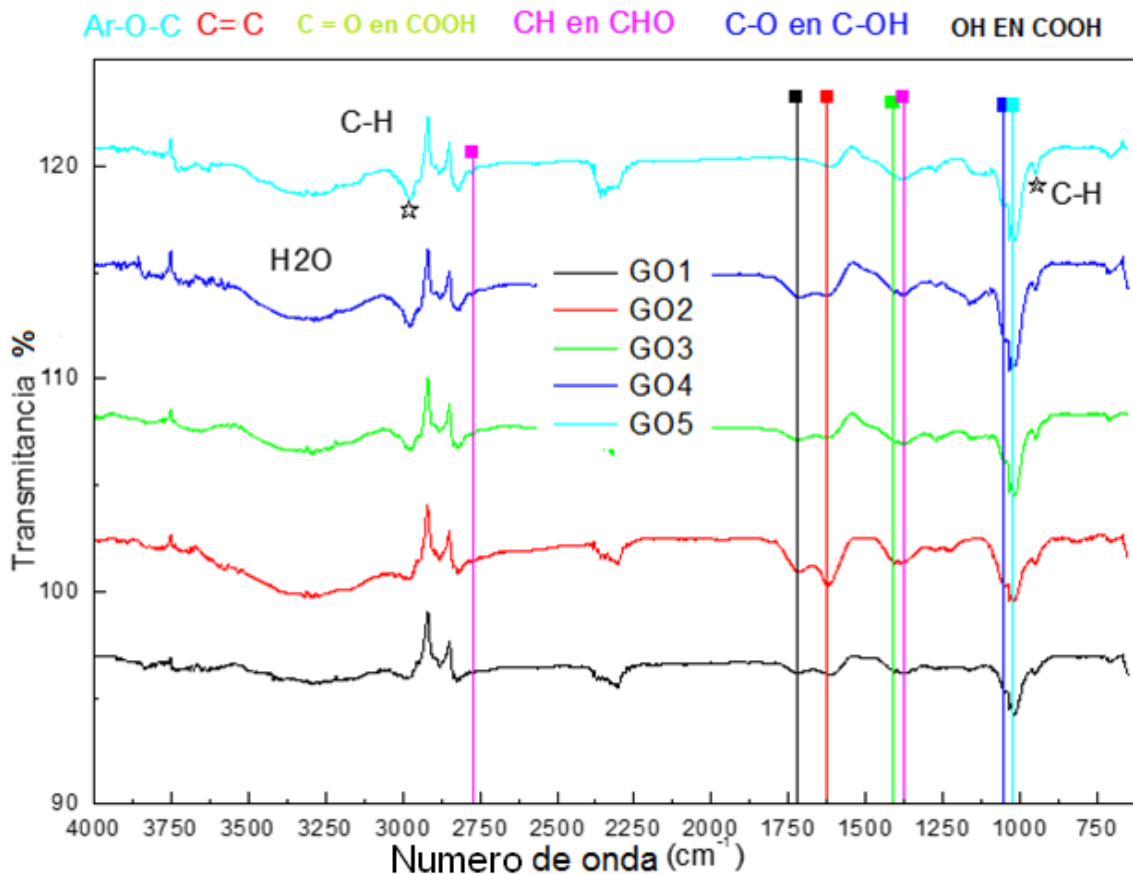


Figura 67 Espectros FTIR de las cinco muestras de GO.

Se observa que las muestras preparadas con menor tiempo a 5°C (GO3-GO4) presentan bandas relacionadas con el grupo carboxilo (en 1730 cm⁻¹) de mayor intensidad que las correspondientes a los enlaces C=C (aproximadamente en 1600 cm⁻¹), mientras que en las muestras GO1 y GO2 la relación entre estas bandas es inversa. También se aprecia que en la muestra sin lavar (GO5) no aparece la banda característica del grupo carboxilo en 1730 cm⁻¹, posiblemente debido a que los iones no removidos forman carboxilatos. Por otro lado, se observa que en el espectro de la muestra con mayor número de lavados (GO4) la banda correspondiente al agua en aproximadamente 3200 cm⁻¹ es más intensa, lo que concuerda con lo que sugirió en los difractogramas

7.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

En la Figura 68 se presentan los espectros de transmitancia de dispersiones de GO preparadas con una concentración de 0.01 mg/mL. Se observa que la transmitancia de las soluciones oscila en un rango del 70% al 85% a 550 nm. Se observa también que la transmitancia disminuye hacia menores longitudes de onda, aunque debido a limitación del equipo no se pudo medir en la región de los picos de absorción debajo de 300 nm. Las muestras con menor transmitancia son aquellas con menor grado de exfoliación como se observó en XRD (GO1-GO3). La suspensión de la muestra GO4 es más transparente lo que concuerda con su mayor grado de exfoliación. El espectro de la muestra GO5 sugiere que al suspender el polvo en agua, el material se exfolia al formarse grupos carboxilo.

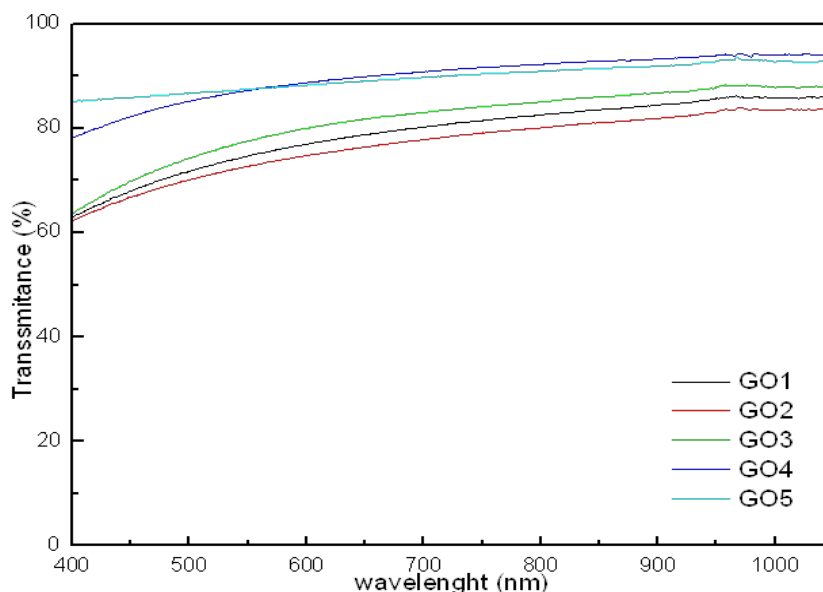


Figura 68 Espectros de transmitancia de las muestras de GO.

La figura 69 muestra los espectros de transmitancia de las películas de GO preparadas a partir de la muestra GO1, de rGO obtenido por reducción con hidracina y la muestra RGO/ZnO preparada por electrodeposición. Se presenta también el espectro del vidrio como comparación.

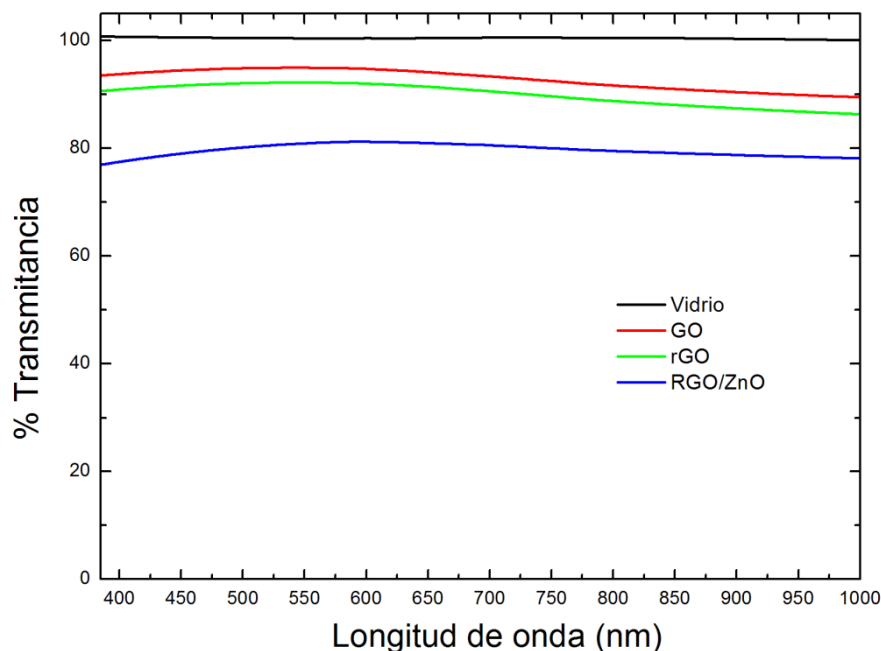


Figura 69 Espectros de transmitancia UV Vis de las películas depositadas a partir de la muestra GO1

Las películas de GO y rGO presentan una transmitancia elevada (mayor al 90%) lo que en el caso del rGO lo hace atractivo como electrodo transparente. Cuando se electrodeposita ZnO sobre el rGO la transmitancia se reduce hasta aproximadamente 80%, aun dentro del rango adecuado para una celda solar. La película de ZnO fue adherente sobre el rGO aunque no completamente uniforme lo que se atribuye a una reducción incompleta de la película de GO. Se propone en un trabajo futuro optimizar el depósito de las películas y su método de reducción para obtener películas más homogéneas. Mediciones de la resistencia de las películas de GO y rGO con un multímetro mostraron que el GO tiene una resistencia de 42 GΩ que baja a 5 MΩ al reducirse con hidracina. En trabajos futuros se sugiere medir las resistencias por el método de las cuatro puntas para obtener medidas de mayor precisión.

7.5. Microscopia óptica del rGO-ZnO

En la figura 70 se presentan micrografías de la película de ZnO depositada sobre rGO adquiridas con el microscopio óptico del AFM. Se observan dos tipos de zonas, una blanca y lisa que corresponde al borde de la película y otra amarillenta y rugosa que

corresponde al centro de la película. Esta morfología indica que el electrodeposición no se llevó a cabo uniformemente posiblemente debido al efecto de borde, pero la rugosidad también indica que el rGO no es uniforme. Visualmente se observaron aglomerados después de la reducción. . Las mediciones de resistencia mostraron que el GO tiene una resistencia de 42 GΩ que bajó hasta 5 MΩ en rGO. Un resultado de gran interés es que las películas de rGO preparadas fueron lo suficientemente adherentes y conductoras para servir como electrodos

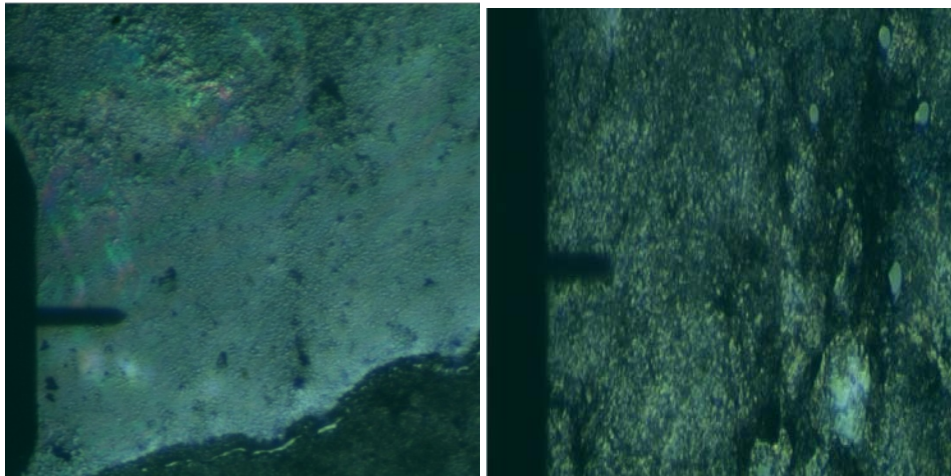


Figura 70 X y Y muestras observada en el AFM.

7.6 Microscopia de fuerzas atómicas.

Las películas de GO y rGO depositadas sobre vidrio, así como la película de ZnO electrodepositada sobre rGO/vidrio fueron caracterizadas por AFM para estudiar la evolución de sus morfologías. La imagen 71 en 2D muestra la micrografía del GO, se observa la morfología del material depositado sobre el sustrato, producto de una dispersión no uniforme de la película GO.

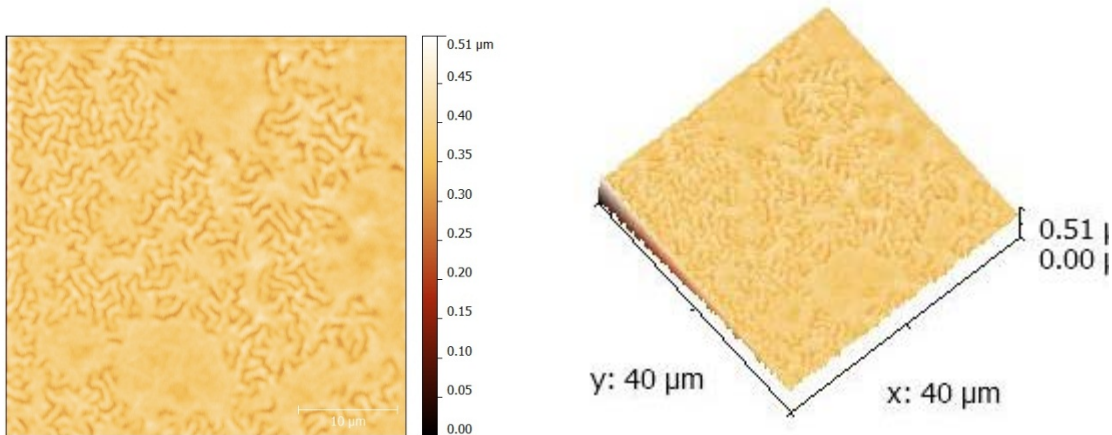


Figura 71 Imágenes de AFM de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 2D (izquierda) y de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 3D (derecha) de una película de GO depositada sobre vidrio.

La imagen en 3D muestra relieve de 0.51 nm de las capas de óxido de grafeno, esto confirma que durante la exfoliación y la intercalación de grupos hidroxilos y epóxidos han incrementado las distancias interplanares hasta 3 veces la del grafito prístino, cuya distancia interplanar es de 3.34 \AA expandiéndose en 5.1 \AA después del proceso de oxidación [68].

La imagen 72 muestra la micrografía del rGO. Se observa una distribución más homogénea, además la distancia interplanar entre las capas laminares disminuye de 0.51 nm a 0.19 nm, por la eliminación del oxígeno en los grupos epoxy, considerando el poder reductor de la hidracina, la cual forma residuos de alcohol y grupos aminos para posteriormente reestablecer el doble enlace en las estructuras gráficas.

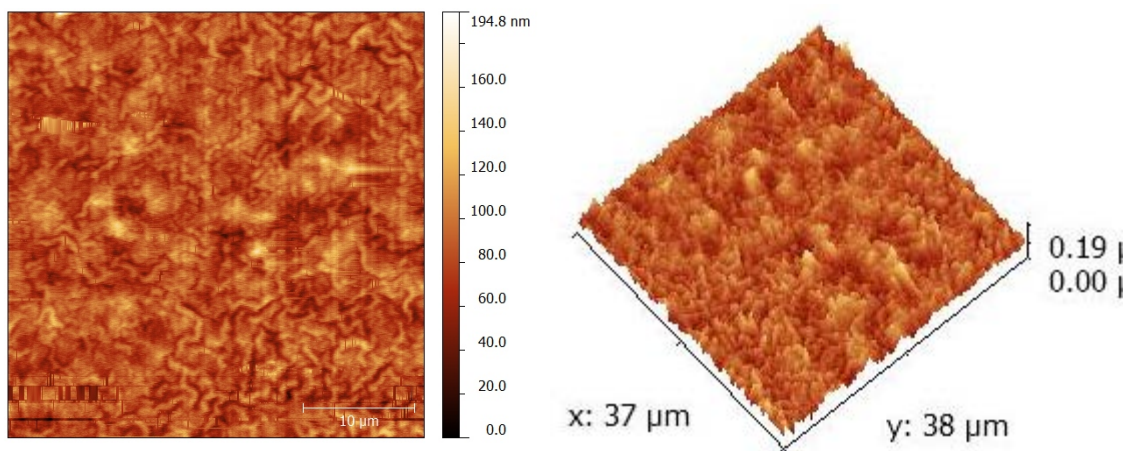


Figura 72 Imágenes de AFM de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ que muestran la morfología del rGO, lado izq. 2D y lado derecho 3D.

La imagen 73 lado derecho 40×40 muestra la micrografía del rGO-ZnO-sustrato, se observa que la morfología del material cambia a granular al depositarse ZnO sobre la película del rGO mediante el proceso electroquímico, sin embargo debido al defecto de rugosidad del rGO el depósito de ZnO no presenta uniformidad, ya que se observan aglomerados.

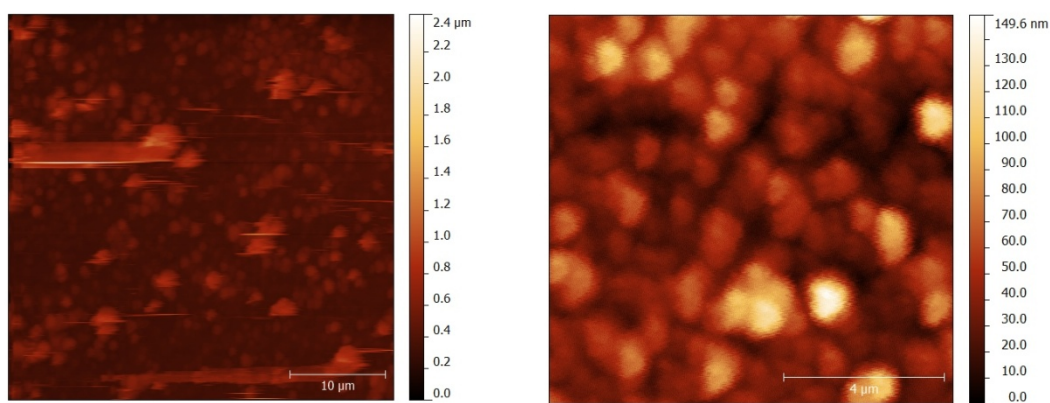


Figura 73 Imagen en AFM de 40×40 izq. y una muestra $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de ZnO electrodepositada sobre rGO

El relieve aumento de $0.19 \mu\text{m}$ a $2.4 \mu\text{m}$ confirmando que este incremento es debido al depósito del ZnO. Además se observa en la micrografía puntos brillantes que indican el depósito del ZnO sobre la película del rGO. Los resultados confirman que es posible utilizar las películas de rGO como electrodos.

Capítulo 8

Conclusiones y Trabajos Futuros

1. Se obtuvo GO por el método de Hummers variando condiciones de síntesis, con hojas de aproximadamente $4 \mu\text{m}^2$, sin arrugas y bien separadas
2. Se encontró que el tipo de reactor, el tiempo de reacción y el número de lavados afectan el grado de exfoliación y la proporción de grupos funcionales presentes
3. Se depositaron películas adherentes y uniformes de GO sobre sustratos funcionalizados y se redujeron usando vapor de hidracina, demostrándose que la resistencia en hoja baja al reducir
4. La transmitancia en las películas de GO están en un rango de 90-94% mientras que las de rGO bajan a 88-90%, aptas para uso como electrodos transparentes conductores
5. La evolución de la morfología del GO y rGO observada por AFM sugiere que las hojas de GO se depositan sobre el APTES de manera vertical, no horizontal y que al reducirse aumenta la distancia interplanar entre las hojas adyacentes.
6. Las películas de rGO pudieron utilizarse exitosamente como sustratos para electrodepositar películas de ZnO para futuras aplicaciones en celdas solares o fotocatalizadores

Trabajos futuros.

1. Medir la resistencia en hoja de las películas por el método de 4 puntas
2. Explorar otros métodos de reducción de las películas de GO para obtener resistencias menores que compitan con las de un óxido transparente conductor
3. Estudiar el depósito de otros materiales sobre las películas de rGO-ZnO para completar una celda solar.
4. Medición de la conductividad.

Glosario.

Agitación mecánica: Es una operación de mezclado, a utilizar cuando el mayor componente de la mezcla es un líquido, que recurre a algún tipo de espas como dispositivo para conseguir la mezcla.

Alotropía: Es la cualidad de algunos elementos que en el mismo estado físico pueden presentarse con dos o más estructuras diferentes, razón por la cual sus propiedades serán también diferentes.

Aminopropiltriétoxissilano: Es un agente de acoplamiento de amino-funcional versátil que se utiliza en un amplio rango de aplicaciones para proporcionar bonos superior entre sustratos inorgánicos y polímeros orgánicos.

Análisis por espectroscopia: Es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante.

Anfifílico: Una molécula con un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico. Es decir una molécula que tiene un final que atrae el agua y un final que repele el agua.

Anión: Un electrodo cargado positivamente usado para atraer (cargados negativamente)

Catión: Son los iones con carga eléctrica positiva, es decir, aquellos átomos o moléculas que han perdido electrones o bien, en su caso, han ganado protones.

Celda solar: Es un dispositivo electrónico que permite transformar la energía luminosa en energía eléctrica mediante el efecto fotoeléctrico, generando energía solar fotovoltaica.

Conductancia: Es la facilidad que presenta un conductor al paso de la corriente eléctrica, es decir es la magnitud inversa a la resistencia eléctrica.

Configuración gráfica: Es un método para encontrar la ubicación de los electrones de un átomo. Este método implica presentar, por medio de números, cómo están acomodados los electrones en sus espirales a la derecha y el número hacia abajo representa el espiral hacia la derecha.

Difracción: Es un método para encontrar la ubicación de los electrones de un átomo. Este método implica presentar, por medio de números, cómo están acomodados los electrones en sus espirales a la derecha y el número hacia abajo representa el espiral hacia la derecha.

Difractómetro: Instrumento utilizado para medir la difracción de un haz de radiación incidente sobre una muestra de un material. Los difractómetros se emplean para los experimentos de difracción de rayos X y difracción de neutrones.

Dimetilformamida: Compuesto orgánico de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CHO}$, es un disolvente polar con un alto punto de ebullición. Facilita las reacciones que siguen mecanismos polares.

Disolvente orgánico: Sustancia en la que se diluye un soluto (un sólido, líquido o gas químicamente diferente), resultando en una solución; normalmente es el componente de una solución presente en mayor cantidad.

Electro depósito: Tratamiento electroquímico donde se apegan los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto conductor creando una capa. El tratamiento utiliza una corriente eléctrica para reducir sobre la extensión del cátodo los cationes contenidos en una solución acuosa.

Energía fotovoltaica: Fuente de energía que produce electricidad de origen renovable, obtenida directamente a partir de la radiación solar mediante un dispositivo semiconductor denominado célula fotovoltaica.

Espectroscopia ultravioleta-visible: Técnica que se utiliza para determinar a concentración de suspensiones de óxido de grafeno.

Estequiometria: Es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos en el transcurso de una reacción química.

Exfoliación: Es la división de una cosa en láminas o escamas

Fotocatálisis: Hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato.

Fullerenos: Es la tercera forma molecular más estable del carbono, tras el grafito y el diamante.

Grafeno: Es una sustancia formada por carbono puro, con átomos dispuestos en patrón regular hexagonal, similar al grafito, pero en una hoja de un átomo de espesor.

Grafitización: Proceso metalúrgico que se produce durante el enfriamiento de una fundición al descomponerse el carburo de hierro o cementita en carbono grafito.

Hibridación: Es la interacción de orbitales atómicos dentro de un átomo para formar nuevos orbitales híbrido.

Hidracina: Combustible tóxico que se obtiene por oxidación de amoníaco con cloro o hipoclorito sódico.

Hidrofílico: Es la tendencia (debida a su estructura) de un compuesto químico a disolverse o mezclarse con el agua o algún medio acuoso.

Hidroxilo: Grupo formado por dos átomos HO (hidrógeno y oxígeno) que presentan propiedades químicas similares.

Limítrofes: Relativo a un estado de salud en el cual el paciente presenta algunos de los signos y síntomas de una enfermedad, pero no los suficientes para justificar un diagnóstico definitivo.

Microscopia: conjunto de técnicas y métodos destinados a hacer visible los objetos de estudio que por su pequeñez están fuera del rango de resolución del ojo normal.

Plasma: Estado fluido similar al estado gaseoso pero en el que determinada proporción de sus partículas están cargadas eléctricamente y no poseen equilibrio electromagnético.

Poli cíclico: Compuesto cíclico con más de un ciclo hidrocarbonado.

Semimetal: Se caracterizan por presentar un comportamiento intermedio entre los metales y los no metales.

Técnica cvd: Consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada

Tenso activos: Son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases, dos líquidos insolubles uno en otro

Tramitancia: La transmitancia o transmitencia es una magnitud que expresa la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en la unidad de tiempo

Volatilización: Cambio de estado que ocurre cuando una sustancia pasa del estado sólido al gaseoso, por aumento de la temperatura, sin pasar por el estado líquido intermedio

Voltamograma: Registro gráfico de la variación de voltaje frente a la intensidad aplicada o al tiempo.

Referencias.

1. Vigil O, Hernández G. (2011) .Introducción. Fotovoltaicos: fundamentos y aplicaciones (15-22) México. D.F. Talleres gráficos IPN.
2. Elias X, Bordas S.(2012).Energía, Agua, Medio Ambiente territorialidad y sostenibilidad. Madrid. España: Diaz de Santos, S.A.
3. Hyesung Park,Jill A. Rowehl, Ki Kang Kim, Vladimir Bulovic. Hyesung Park et al 2010 Nanotechnology 21 505204. Dco: 101088/0957-4484/21/50/505204. Published 23 noviembre 2010 IOP Publishing.
4. Morrison R. (2011). Organic Chemistry, USA, 7ta edición, Pearson.
5. Solís P. (2011). Modificación superficial de materiales de carbono: Grafito y grafeno. Memorias tesis doctoral, 5-13.
6. Pierson Hugh O., Handbook of carbón, graphite, diamond and fullerenes, Np Noyes publicatons
7. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y.Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science, 306 (2004) 666-669.
8. Xiaogan Liang, Allan S.P. Chang, Yuegang Zhang, Bruce D. Harteneck, Hyuck Choo, Deirdre L. Olynick and Stefano Cabrini, 476 (2007).
9. Bunch JS, Y. Yaish, M. Brink, K. Bolotin, PL McEuen, Nano Lett. 5, 287 (2005).
10. Revista técnica de la Universidad de Zulia, versión impresa ISSN 0254-0770, Rev. Téc. Univ. Zulia. Ing. v.32 n.3 Maracaibo dic 2009.
11. C. Valles, C. Drummond, H. Saadaoui, Journal of American Chemistry Society. (2008)
12. C. Berger, Z. M. Song, T.B. Li, Journal of Physical Chemistry, 2004.
13. C. Berger, Z. M. Song, T.B. Li, Science 2006.
14. W. S. Hummers, R. E. Offeman, Journal of American, Chemistry. Society. (1958).
15. Z. Wei, Zhongqing, E. Barlow, Daniel, Sheehan. Nano letters (2008).
16. C. Gómez Navarro, R. T. Weitz, Nano letters (2007).

17. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *Science*, 312, (2006) 1191-1196.
18. Hummer WS, Offeman, RE, *J. Am. Chem. Soc.* 80.
19. Geim AK, *science* 324, 1530 (2009).
20. Decany I, Kruger – Grasser R, Weiaa A. *Colloid Polym, SCI.* 276, sto (1998).
21. Si Y. Samulski ET, *Nano Lett*, 8., 1679 (2008).
22. Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, *Nature*, 442, 282 (2006).
23. Cassagneau T, Fendler JH, *Adv. Mater.*, 10, 877 (1988).
24. Gilje S, Han S, Wang M, Wang KL, Kaner RB, *Nano Lett.*, 7, 3349 (2007).
25. Schedin F, Geim AK, Morozov SV, Hill EW, Blake P, *Nat. Mater.*, 6, 652 (2007)
26. Bunch JS, Van der Zande AM, Verbridge SS, Frank IM, Tanenbaum DM, Parpia JM, Craighead HG, McEuen PL, *Science*, 315, 490 (2007).
27. Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG, *Nat. Nanotechnol.* 3, 101 (2008).
28. A. Lerf et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006); 1106
29. G. Eda et al. *Nature Nanotechnology*, 3 (2008); 270
30. Y. Min et al. *Chemical Engineering Journal*, 193-194 (2012); 203
31. H. Zang et al. *ACS Nano*, 4 (2010); 380
32. Y. He et al. *Small Nano micro*, 9 (2013); 2097
33. C. Botas et al. *Carbón*, 50 (2011); 275.
34. García M. V. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo, pág. 12-16
35. U. Hofmann y R. Holst R. *Ver. Dtsch. Chem. Ges*, 72 (1039); 754
36. G. Ruess. *Monatsh. Chem.*, 76 (1946); 381
37. W. Scholz y H.P. Boehm; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 369 (1969); 327
38. T. Nakajima y A. Matsuo. *Carbon*, 32 (1994); 469
39. A. Left et al. *J Phys. Chem. B*, 102 (1998); 4477
40. J. Dékány et al. *Chem. Mater.*, 18 (2006); 2740

41. B.C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 (1859) 249-259.
42. B.C. Brodie, *Ann. Chim. Phys.*, 45 (1855) 3.
43. L. Staudenmaier, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31 (1898) 1481-1487.
44. W.S. Hummers, R.E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339.
45. J.W.S. Hummers, Google Patents, 1957.
46. C. Petit, M. Seredych, T.J. Bandosz, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 9176-9185.
47. O.C. Compton, S.T. Nguyen, *Small* 6 (2010) 711-723.
48. M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, M. Ohba, *Carbon* 42 (2004) 2929-2937.
49. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.V. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* 4 (2010) 4806-4814.
50. J. Guerrero. (2015). Óxido de grafeno con diferente grado de oxigenación. Síntesis de óxido de grafeno con plataforma nanoscópica del óxido del grafeno.
51. E. Fuente, J.A. Menéndez, M.A. Díez, D. Suárez, M.A. Montes-Morán, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6350-6359.
52. J. Vega, M. Sibaja, J. Martín, (2006). Síntesis y caracterización de nanosílices funcionalizadas, injertadas con 3-aminopropiltrióxido de silano para ser utilizadas en adhesivos de poliuretano.
53. H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 8535-8539
54. S. Stankovich, D. A. Dikin, R.D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.
55. J. Bisquert, Effects of Morphology on the functionality of Organic Electronic Devices. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012) 1515-1516.
56. X. Díez, Transparent electrodes for optoelectronic devices based in ZnO and graphene oxide. *Memorias* (2014).
57. H. Sun, L. Cao, L. Lu, *Nano Research* 4 (2011) 550-562.

58. H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann, Zeitschrift Für anorganische und allgemeine Chemie, 316 (1962) 119-127.
59. M. Moya. Preparación electroquímica de capas nanoestructuradas de ZnO para aplicaciones fotovoltaicas (2012).
60. Art. Aplicación de la técnica de DRx en la industria minera. Erika Gabriel. Buenaventura ingenieros S.A, BISA.
61. Métodos de difracción de rayos x, http://www.uned.es/cristamine/cristal/drx_mrc.htm
62. Skoog, D.A, West, D.M. Analisis Instrumental. Madrid: Mc Graw Hill (2001).
63. C. Poole, F. Owens. Introduccion a la nanotecnología, editorial Reverté (2007). B-19557.
64. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. Principios de análisis instrumental. Mc Grau Hill-Interamericana España S.A.U. 2001
65. Z.Yin, S. Sun, T. Salim, S. Wu, X. Huang, Q. He, Y.M. Lam, H. Zhang, ACS Nano, 4 (2010) 5263-5268.
66. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Science, 320 (2008) 1308.
67. Z.Yin, S. Sun, T. Salim, S. Wu, X. Huang, Q. He, Y.M. Lam, H. Zhang, ACS Nano, 4 (2010) 5263-5268.
68. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Science, 320 (2008) 1308.
69. E. Fuente, J.A. Menéndez, M.A. Díez, D. Suárez, M.A. Montes-Morán, The Journal of physical chemistry B, 107 (2003) 6350-6359.
70. D. Yin, N. Lu, Z. Li, J. Yang, The Journal of Chemical Physics, 139 (2013).
71. T. Szabó, E. Tombácz, E. Illés, I. Dékány, Carbon, 44 (2006) 537-545.
72. W.F. Smith, J. Hashemi. Fundamentos de la ciencia e Ingenieria de los materiales. Ed. Mc Graw Hill (2004).
73. Luis L. A., Claramaria R.G., Pedro S.C. Estudio de nanoestructuras con base en grafeno-TiO₂ para uso en celdas solares, 2015. 5 Congreso de tecnología. 1 al 3 de junio 2015.

74. Y. Wang, Y. Li, L. Tang, J. Lu, J. Li, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 889-892.
75. Liu P, Y. Huang, and L. Wang, Synthesis of reduced graphene oxide using indole as a reducing agent and preparation of reduced graphene oxide-Ag nanocomposites. *Synthetic Metals*, 2013. 167: p. 25-30. 99.