



FACULTAD DE  
**CIENCIAS**

UDELAR | [fcien.edu.uy](http://fcien.edu.uy)



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

Licenciatura en Física

*Monografía Final de Iniciación a la Investigación*

# Caracterización de materiales grafénicos

Bruno Andrei Mareco Rebalco

Orientador: Dr. Enrique Dalchiele

Montevideo 2023

## **Resumen**

Los nanomateriales han atraído la atención del mundo científico desde su primer síntesis en el siglo XX. El grafeno fue el primer material bidimensional en ser obtenido de manera estable, tratándose de láminas de carbono de un átomo de grosor. Esta peculiar característica dota a este material de propiedades de resistencia, conductividad térmica y eléctrica más elevadas que los materiales comúnmente conocidos. Por lo visto, desde su obtención se han continuado y profundizando las investigaciones en este campo, logrando actualmente la obtención de nuevos nanomateriales análogos al grafeno.

En este trabajo se realiza la caracterización estructural, química y óptica de una serie de materiales derivados del grafeno, tales como sus óxidos y posteriores reducciones, así como de un precursor como lo es el grafito. Para esto se utilizan diversas técnicas: difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, Ultravioleta-Visible y una posterior aplicación de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersa. Se comienza la redacción mediante una introducción a las propiedades del grafeno, sus técnicas de obtención y posteriormente un recorrido de los fundamentos de cada una de las técnicas utilizadas. También, se explica el procedimiento experimental y posteriores técnicas físico-matemáticas para el procesamiento de los datos. Finalmente, se analizan y discuten los resultados.

Se entiende que la caracterización de materiales es la parte central de la ciencia de los materiales, por lo que con este trabajo se pretende dar una introducción a las técnicas comunes de caracterización, así como al procesamiento de sus datos.

**Palabras clave: Grafeno, espectroscopía, Rayos-X, Raman, FTIR, MEB.**

## **AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA**

Este trabajo simboliza el fin de mi primer grado universitario, un período que me ha resultado enriquecedor en todas las áreas humanas. En este proceso me han acompañado personas que han dejado su huella en mí, mencionaré a algunas de ellas y me olvidaré de otras, sin un orden específico.

### **Agradecimientos**

Primero, considero esencial agradecer a los profesionales que me acompañaron directamente en la elaboración de este trabajo. Quiero comenzar agradeciendo al Dr. Enrique Dalchiele del Instituto de Física de Facultad de Ingeniería, quien me guió en este trabajo y me brindó su experiencia y conocimientos de forma paciente y dedicada.

Por otro menciono al Dr. Ricardo Faccio de Facultad de Química por su amabilidad y continua disposición en orientarme y ayudarme con las técnicas de Espectroscopía Raman.

También siento la necesidad de agradecer a dos personas del Instituto de Química de Facultad de Ingeniería. A María Noel por ayudarme a recolectar datos en las técnicas de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, así como a Claudia Lareo quién me ayudó en la toma de datos para el análisis de Espectroscopía Ultravioleta Visible. Ambas me brindaron su apoyo y conocimientos para el manejo del instrumental.

### **Dedicatorias**

Primero, quiero dedicármelo a mí, que después de todo, fui el que hizo la carrera y me sostuve en todo momento.

Quiero mencionar a Iris por su compañía y apoyo durante mucho tiempo.

Quiero dedicar este trabajo a la maestra Lucrecia por nuestras innumerables aventuras, a Constanza por contagiarme con su gusto musical y nuestro "programa" de radio.

También cabe mencionar a Reina, una persona que me ha generado muchísima admiración tanto por sus saberes como por su personalidad y que arrojó luz en mi camino, tanta que ni ella lo imagina.

A Martín por regalarme aventuras mágicas.

A Fernanda y a Vanessa quienes me acompañaron en un instante muy oscuro, que quedó en el pasado.

También quiero recordar a mi amiga Sofía, con quién compartí mis primeras salidas.

A Gregory por su larga amistad.

A los amores que la vida me ha regalado.

A Pilar.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>1. INTRODUCCIÓN Y MARCO TEÓRICO</b> . . . . .	1
1.1. Importancia de la caracterización de materiales . . . . .	1
1.2. Alótropos del carbono . . . . .	2
1.2.1. Técnicas de síntesis de grafeno.. . . . .	4
<b>1.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL</b> . . . . .	8
1.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X . . . . .	8
1.3.2. Índices de Miller . . . . .	9
1.3.3. Ley de Bragg y difracción de rayos X . . . . .	10
1.3.4. Producción de Rayos X . . . . .	11
1.3.5. Difractogramas y patrones JCPDS . . . . .	12
1.3.6. Tamaños de la cristalitas: Ley de Scherrer . . . . .	12
1.3.7. Valor de w en la ecuación de Scherrer . . . . .	13
1.3.8. ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .	16
1.3.9. Estimación y propagación de errores . . . . .	18
<b>1.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y QUÍMICA</b> . . . . .	18
1.4.1. Funcionamiento del MEB . . . . .	19
<b>1.5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA</b> . . . . .	21
1.5.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER . . . . .	21
1.5.2. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA ULTRAVIOLETA-VISIBLE . . . . .	23
1.5.3. Bandas de energía y transiciones ópticas. . . . .	23
1.5.4. Gráficos del método TAUC . . . . .	25
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> . . . . .	26
2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X . . . . .	26
2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .	28
2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA . . . . .	29
2.4. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA ULTRAVIOLETA-VISIBLE . . . . .	31

2.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER . . . . .	31
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN . . . . .</b>	<b>33</b>
3.0.1. Estudio del ZnO bajo dos morfologías distintas: en polvo y en nanohilos . . . . .	33
3.1. Difracción de Rayos X para materiales grafénicos . . . . .	36
3.2. Espectroscopía Raman. . . . .	41
3.3. Ultravioleta - Visible (UV-Vis) . . . . .	44
3.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	46
3.5. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersa. . . . .	49
<b>4. CONCLUSIONES . . . . .</b>	<b>51</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA . . . . .</b>	<b>53</b>
4.1. Programas utilizados en MATLAB . . . . .	
4.1.1. PROGRAMA. . . . .	

# 1. INTRODUCCIÓN Y MARCO TEÓRICO

## 1.1. Importancia de la caracterización de materiales

La caracterización de materiales es central en entender la relación entre la estructura, propiedades, el proceso de fabricación y el rendimiento con el fin de diseñar materiales que se ajusten a determinadas necesidades y aplicaciones. Esto es representado en forma de un tetraedro como el de la figura 1.1, conocido generalmente como el *paradigma de la ciencia de materiales*.

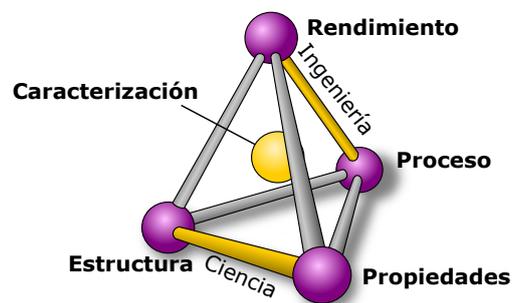


Fig. 1.1. **Tetraedro representativo del paradigma de la ciencia de los materiales.** Si bien la ciencia se encarga de determinar la estructura y las propiedades de un material, así como la ingeniería su rendimiento y proceso de elaboración, el eje central de todo esto es la *caracterización* del material.

El **rendimiento** refiere a la calidad de un material, ¿puede ser usado para el frenado de un avión? ¿cómo semiconductor? Esta calidad está determinada por el conjunto de las **propiedades** del material. Las propiedades son aquellas características macroscópicas del material que se pueden medir, como la conductividad eléctrica y térmica, la densidad y el módulo de elasticidad. Estas a su vez están determinadas por la **estructura** del material que refieren a su aspecto a distintas escalas. Por ejemplo, la estructura puede referirse a la presencia de poros visibles a simple vista o incluso a las distancias interplanares. Finalmente, el **proceso**, o proceso de fabricación refiere a las técnicas y pasos necesarios para crear el material.

Sin embargo, este tetraedro está centralizado en la **caracterización** de los distintos materiales. Caracterizarlo con distintas técnicas, permite conocer la calidad, la estructura y propiedades del material. Lo que a su vez permite el desarrollo y perfeccionamiento de los pasos para su proceso. De esta forma, la caracterización de materiales es clave y pilar del resto de las ramas de las ciencias de materiales.[1]

## 1.2. Alótropos del carbono

En el último siglo, los nanomateriales (con dimensiones del orden de nanómetros) han atraído la atención de la investigación científica. Especialmente de los procedentes del carbono, el cuál tiene diversos alótropos. Se dice que un elemento químico tiene alótropos cuando existen en estado sólido más de una configuración o arreglo estable de los átomos, que pueden llegar a tener propiedades muy diversas. En el caso del carbono, podemos encontrar el grafito, el diamante, el grafeno, los nanotubos y los fullerenos, entre otros. El esquema de la estructura de cada uno de estos aparece en la figura 1.2, los vértices representan la ubicación de los átomos de carbono. Se puede observar al grafeno (figura 1.2 c), cuyos derivados fueron caracterizados en este trabajo, como una lámina individual del grafito (detalla en 1.2b).

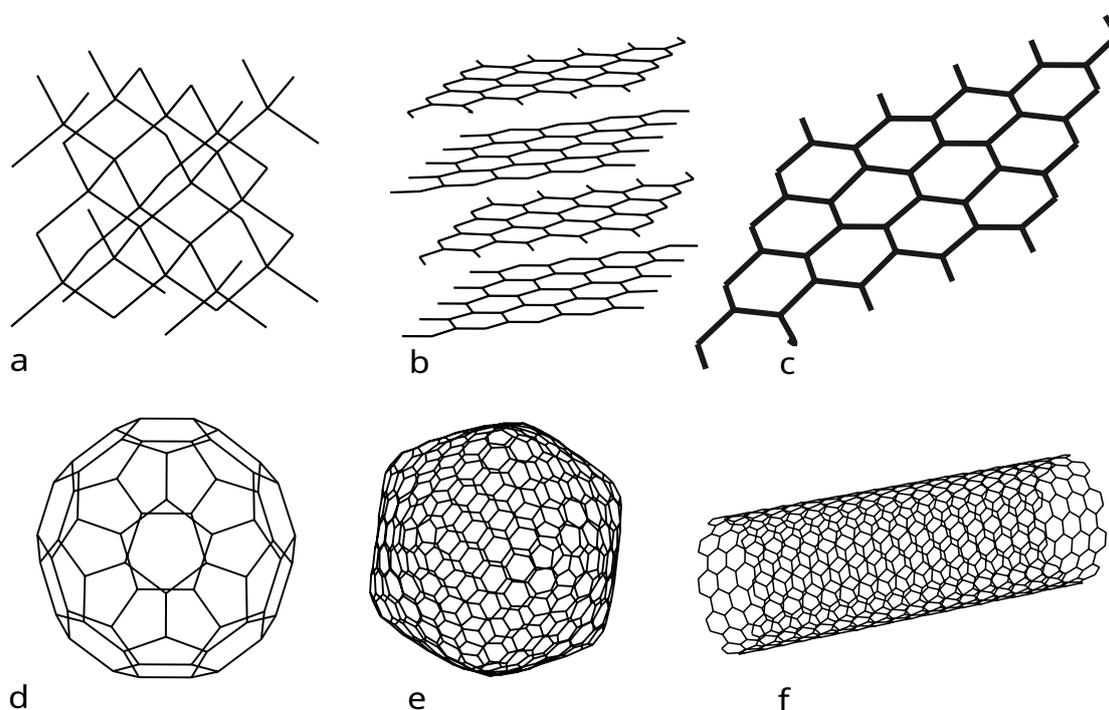


Fig. 1.2. **Los alótropos del carbono.** Son estructuras formadas por átomos de carbono, aunque en distintas configuraciones. Se muestran algunos alótropos: (a) diamante, (b) grafito, (c) **grafeno**, (d) y (e) tipos de fullerenos, (f) nanotubo de carbono.

Puesto que de forma natural, el grafito es el antecesor del grafeno, es enriquecedor conocerlo previamente. Una muestra de este mineral aparece en la figura 1.3a, cuyo color negro destaca entre los compuestos carbonosos. En Europa, los datos sobre su uso se remonta al 4000 a.C, y la gente lo solía utilizar para marcar el ganado ovino. Por esta tendencia a escribir, es que Verner, un científico alemán, en 1789 le dio el nombre grafito que proviene del griego «*γραφειν*»(escribir). Actualmente y desde el siglo XVIII, es utilizado en los lápices.

La facilidad para escribir se puede entender a partir de la figuras 1.3b y 1.3c donde se muestran sus estructuras. El grafito consiste en láminas de carbono unidas por las débiles *fuerzas de Van der Waals*, a una distancia aproximada de  $d_{002} = 0,34\text{nm}$  [2]. Al frotarlo contra una superficie, estas hojas de carbono se despegan y quedan adheridas permitiendo escribir.

El grafeno consiste en cada una de estas láminas de carbonos unidos mediante *enlaces covalentes* entre sí, estructura representada en la figura 1.3b. En la imagen, cada vértice representa un átomo de carbono y cada línea un enlace covalente carbono-carbono.

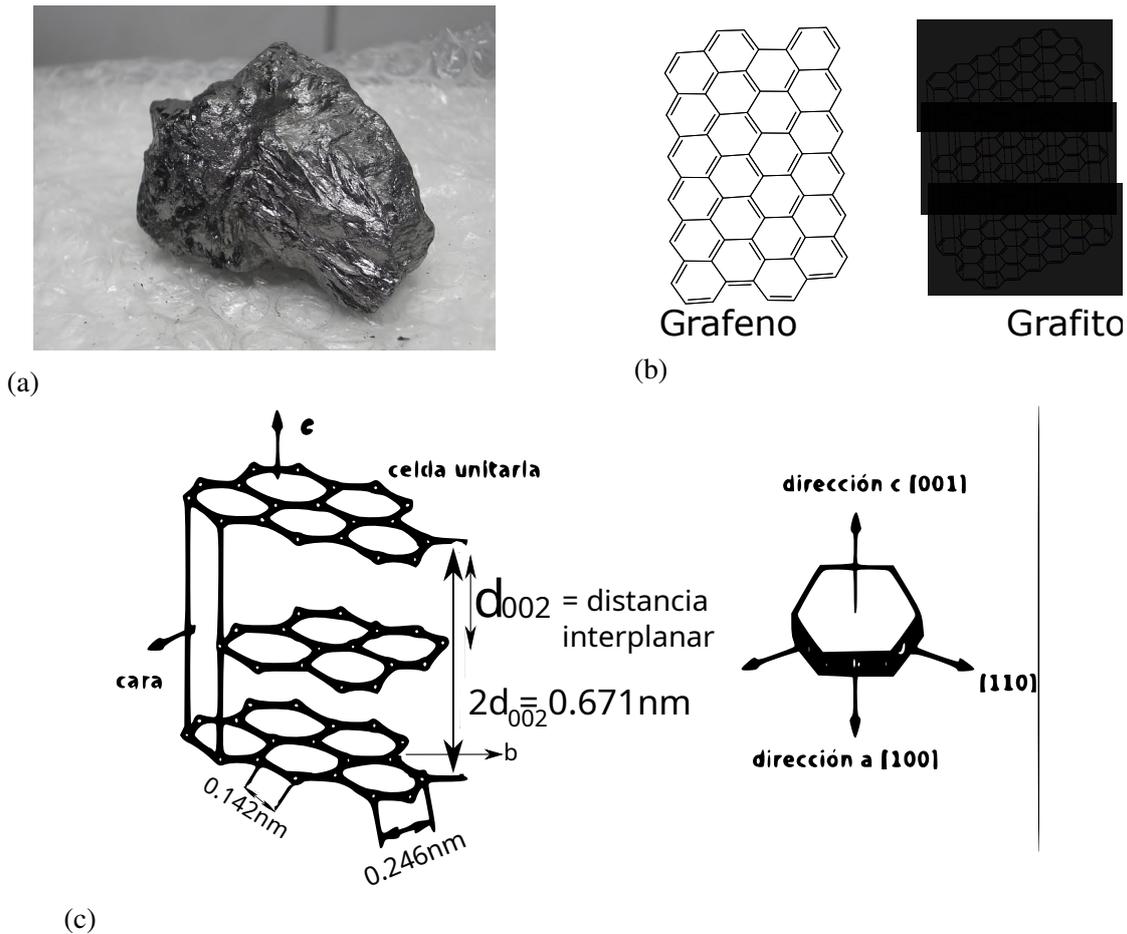


Fig. 1.3. (a) **Mineral de grafito.** [3]. (b) **Estructura del grafeno y del grafito.** Cada vértice representa un átomo de carbono, y cada línea continua un enlace covalente. El grafito consiste en varias capas de grafeno unidas débilmente por enlaces de Van-der-Waals, representados por trazo punteado.[4] . (c) **Estructura cristalográfica del grafito.** Las distancias entre los planos de carbono es de  $0.34\text{nm}$ . También se muestran las demás dimensiones. Por otro lado, aparece una unidad de grafito denominada **crystalita** donde se detallan sus partes. Imagen adaptada y vectorizada desde[2]

La propiedad bidimensional del grafeno se destaca en una fotografía por Microscopio Electrónico de Barrido, como la de la figura 1.4 extraída de [5]. Esta bidimensionalidad le da al grafeno un parecido a un lienzo arrugado.

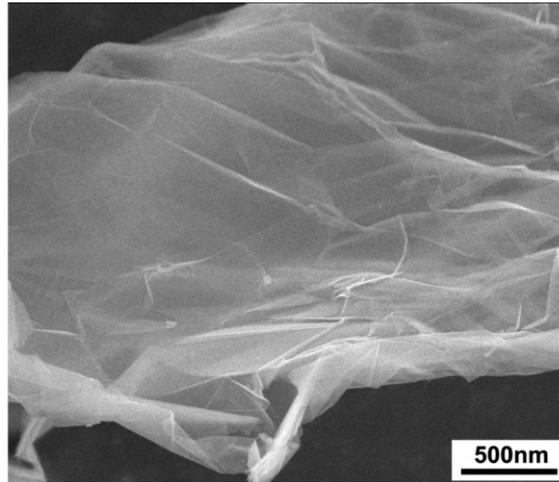


Fig. 1.4. **Microfotografía por técnica MEB de grafeno monocapa.** Se destaca la estructura bidimensional, que lo vuelve semejante a un lienzo.

Si bien el grafito está compuesto por capas de grafeno, las propiedades macroscópicas de estos materiales son muy distintas. Por ejemplo, el grafeno es varias veces más fuerte que el acero, mientras que el grafito se puede desmenuzar con las manos. Este efecto se puede entender al comparar las fuerzas predominantes en cada material. En el caso de que querramos estirar una malla de grafeno, nos estaremos enfrentando a estirar enlaces covalentes. Mientras que el hecho de que las láminas que componen al grafito están unidas por enlaces de Van-der-Waals, un enlace muy débil, vuelve relativamente fácil destruir este material y usarlo para, por ejemplo, escribir.

La propiedad bidimensional del grafeno hizo que se lo considerara un material imposible hasta mediados del siglo 20, cuando se logró su síntesis extrayendo las capas de grafito altamente orientado con cinta adhesiva. A partir de ese momento, posteriores investigaciones fueron desarrollando distintas técnicas para su producción. Este interés creciente en el desarrollo de este material es debido a sus propiedades extraordinarias de resistencia así como conductividad térmica y eléctrica. Sus aplicaciones podrían ir de posibilitar el avance en pantallas y circuitos eléctricos flexibles, sistemas de refrigeración avanzados, computación cuántica y ultra-veloz, e incluso hipotéticos ascensores espaciales o aplicaciones en nanobots para combatir organismos específicos como las células cancerosas.

### **1.2.1. Técnicas de síntesis de grafeno.**

Actualmente existen variados métodos para obtener este material. Si bien la bibliografía es extensa, estos métodos se pueden clasificar a grandes rasgos en dos: **Top-Down** (mayor a menor) cuando el precursor es el grafito, y **Bottom-Up** (de abajo hacia arriba) cuando la malla grafénica se construye átomo a átomo. Entre los métodos Top-Down, se comentan las exfoliaciones mecánica y química, así como la reducción del óxido de grafeno. Mientras

que para el otro tipo se comentan la *Chemical vapour deposition* CVD y crecimiento epitaxial en Silicio.

## **Técnicas Top-Down**

### **Exfoliación mecánica**

Tal vez el más intuitivo es el procedimiento en el que con cinta adhesiva se extraen capas de grafeno a partir de grafito altamente orientado, este método mecánico fue el primero en ser reconocido pero aún así es el más raro. Consiste ejercer fuerzas transversales sobre los planos del grafito, de forma que se rompan los enlaces de Van der Waals y se separen las capas. Otras formas de este método involucran el uso de ultrasonido o campos eléctricos. [6]

### **Exfoliación Química**

Los métodos químicos son los más apropiados en términos de costo y cantidad producida para elaborar grafeno. En este tipo de métodos, se elabora un coloide que modifica las propiedades del grafeno proveniente del grafito y los compuestos de grafeno intercalados, es decir láminas de grafeno con otros compuestos formando estructuras tipo sándwich. El método de exfoliación química consiste en dos pasos: primero se reducen las fuerzas interplanares de Van der Waals para aumentar las distancias entre los planos, formándose compuestos de grafeno intercalados (GICs). Posteriormente se somete a ultrasonido o calienta rápidamente para separar las capas y obtener grafeno monocapa o de pocas láminas. El método químico más conocido es el de Hummer, el cual involucra oxidantes fuertes como el permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$ , o Nitrato de Sodio  $\text{NaNO}_3$  y ácido sulfúrico. [6] Como se observa, el método de Hummer utiliza ácidos y bases fuertes, lo que no resulta conveniente a escalas industriales por los riesgos de contaminación.

### **Reducción del óxido de grafeno**

Si bien los métodos anteriores pueden producir grafeno de alta calidad y pureza, en escala industrial puede ser útil obtener el grafeno con impurezas. El método actual para producir grafeno en grandes cantidades es la reducción del óxido de grafito. El óxido de grafito puede ser sintetizado a través de la oxidación del grafito con oxidantes como los mencionados previamente,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  y ácido sulfúrico. Posteriormente, el óxido de grafito es ultrasonificado para obtener placas de óxido de grafeno GO. El último paso consiste en reducir el óxido de grafeno mediante el uso de hidrazina, o exposición a luz ultravioleta. [6]

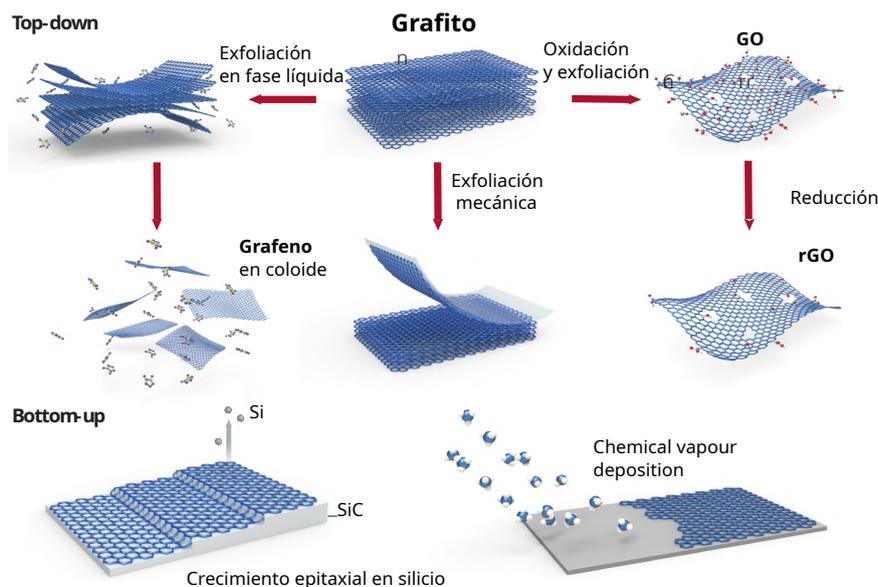


Fig. 1.5. **Técnicas de síntesis del grafeno.** Estos mecanismos se clasifican en "Top-down" cuando se parte del grafito, y en "Bottom-up" cuando se construye la malla grafénica átomo a átomo. Entre las técnicas "Top-down" se muestran la exfoliación en fase líquida, o exfoliación química, la exfoliación mecánica y la oxidación y posterior reducción del grafito. Por otro lado, entre las técnicas "Bottom-up" se muestran la CVD y el crecimiento epitaxial en Silicio. Imagen adaptada de [7]

## Técnicas Bottom-Up

### Chemical Vapour Deposition-CVD

Las técnicas de Chemical Vapour Deposition son utilizadas para producir grafeno de alta pureza. Estas técnicas consisten en llevar moléculas con carbono a temperaturas que las mantengan en estado gaseoso y desintegradas, este material gaseoso se denomina *precursor*. Un sustrato se expone a este precursor, y de esta forma se va depositando el precursor en láminas delgadas sobre el sustrato. Si bien las técnicas de CVD son varias, una común es la que utiliza metano ( $\text{CH}_4$ ) como precursor, y una lámina de cobre como sustrato. Al descomponerse las moléculas de metano, se depositan los átomos de carbono sobre el cobre y se liberan los átomos de hidrógeno sobrantes. De esta forma se logran sintetizar mallas de grafeno.[6] Este proceso se esquematiza en la figura 1.5.

### Crecimiento epitaxial

Las técnicas de crecimiento epitaxial (*epi* del griego "sobre" o "superficial" y *taxis* de "orden" o "arreglo"), consisten en realizar la deposición de una capa epitaxial de un material sobre un sustrato. En el caso del grafeno, la capa sintetizada es carbono y el sustrato es de silicio y carbono (SiC), como aparece en la figura 1.5. En esta técnica se somete el sustrato

de SiC en condiciones de vacío ultra alto (UHV) a temperaturas superiores a 1000°C. De esta forma, se subliman los átomos de la superficie del sustrato, quedando únicamente los de carbono, los cuales se reorganizan y producen grafeno de cientos de micrómetros de diámetro. [7]

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES GRAFÉNICOS

## 1.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Los primeros tipos de caracterización que se verán refieren a las formas, distancias interplanares y tamaños de los materiales. Es decir respecto a su estructura y presencia de defectos, como son la difracción de rayos-X y la Espectroscopía Raman.

### 1.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Desde la antigüedad, los cristales han generado fascinación e intriga en el hombre. Aquellos materiales con formas geométricas definidas y caras pulidas fueron objeto de historias como que eran rocas talladas por duendes.

En el siglo XX con el avance en las técnicas de estudio de cristales, se descubrió que si un material cristalino crece en un medio ambiente constante la forma que desarrolla es como si se fuesen adicionando bloques de construcción idénticos. Estos bloques pueden ser átomos o grupos de ellos, de forma que un cristal es una distribución regular y periódica de estos bloques. Por otro lado, un material no cristalino o amorfo es aquel cuyos átomos no tienen una disposición periódica y regular. [8]

De forma macroscópica, los cristales se caracterizan por tener formas geométricas definidas y caras pulidas denominadas **planos del cristal**. La necesidad de poder definir estos planos sin ambigüedad, lleva a crear una convención para determinar la orientación de los ejes del cristal. El sistema de ejes comienza en el centro del cristal, con el eje X hacia el observador, el eje Y hacia la derecha y el eje Z en sentido positivo vertical.

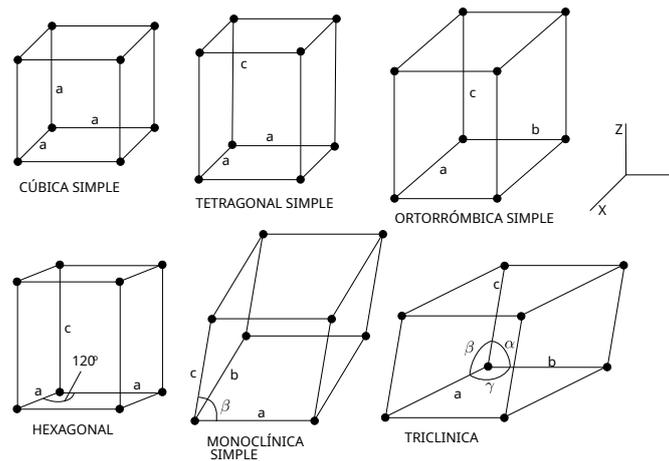


Fig. 1.6. **Algunas redes de Bravais.** A la derecha se muestra la orientación de los ejes X, Y y Z. El parámetro  $a$  refiere a la longitud donde el plano cristalino corta al eje X, análogo para  $b$  y  $c$  con los ejes Y y Z. Los casos son variados: cuando  $a=b=c$ , se tiene una estructura cúbica, mientras que en el otro extremo cuando  $a \neq b \neq c$  se tiene una estructura ortorrómbica. Imagen adaptada de [9]

Una vez que se realizó la elección de los ejes, mediante un plano que interseccione los tres ejes se determinan los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  como las intersecciones del plano con los ejes X, Y y Z respectivamente. Estos parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  determinan el concepto de *celda unitaria* que es la mínima unidad que conserva las propiedades cristalinas del cristal[8], las combinaciones totales variando las longitudes  $a$ ,  $b$  y  $c$  así como los ángulos entre esos ejes son 14 y se conocen como Redes de Bravais. En la figura 1.6 se presentan algunos ejemplos simples.

### 1.3.2. Índices de Miller

Cuando se tienen los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  de un plano es posible determinar cualquier otro plano paralelo al primero según  $ma$ ,  $nb$  y  $pc$  donde  $m$ ,  $n$  y  $p$  son números enteros. De esta forma se podrían utilizar estos tres enteros para identificar una familia de planos paralelos, pero puesto que pueden llegar al infinito (en caso de que el plano no corte a alguno de los ejes) es conveniente definir los índices de Miller ( $hkl$ ) donde los paréntesis indican un conjunto de planos paralelos, y los *enteros*  $h$ ,  $k$  y  $l$  los recíprocos de  $m$ ,  $n$  y  $p$  respectivamente

Así, por ejemplo los planos (231) son aquellos planos que son paralelos al plano que corta al eje X en la mitad de  $a$ , al eje Y en un tercio de  $b$  y al eje Z en  $c$ . En caso de que el plano no corte a uno de los ejes, el índice de Miller para ese eje es 0. [10]

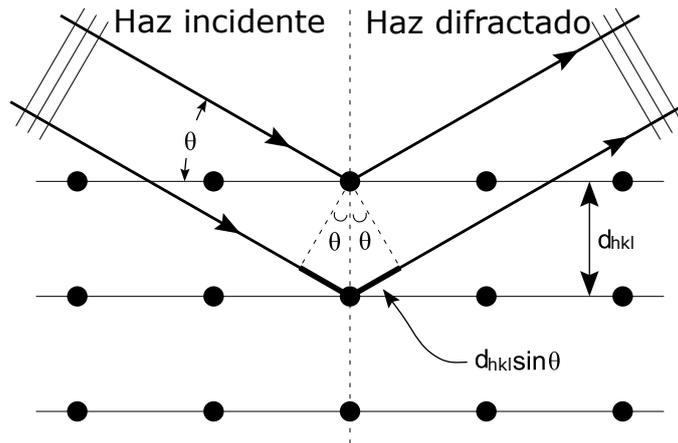


Fig. 1.8. **Dispersión de rayos X por cristales.** El haz de rayos X incide en la muestra cristalina cuyas unidades estructurales (átomos o moléculas) están representadas por puntos negros. La diferencia de caminos entre ambos rayos genera propiedades en el haz difractado que brindan información de los espacios interplanares según la Ley de Bragg.

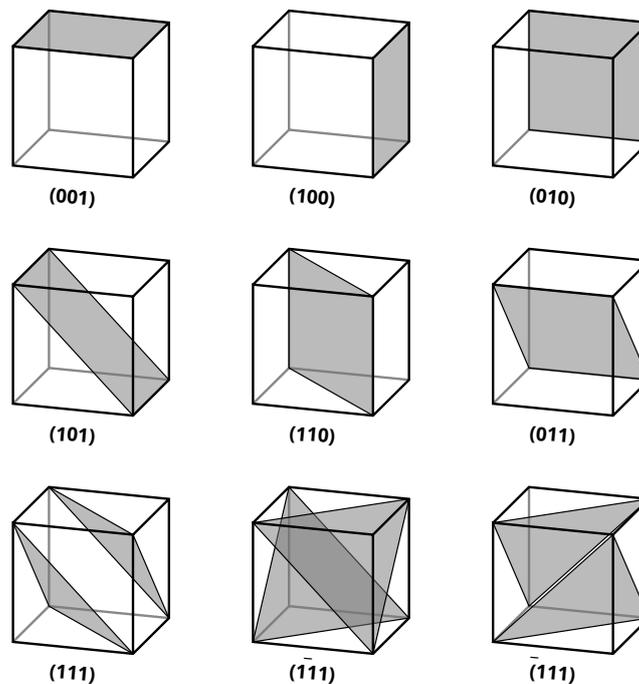


Fig. 1.7. **Ejemplos de índices de Miller.** Para distintos planos contenidos en la estructura cúbica simple (donde se cumple  $a=b=c$ , ver figura 1.6). Imagen de [11]

### 1.3.3. Ley de Bragg y difracción de rayos X

La difracción de rayos X es clave en la determinación de estructuras cristalinas. El fundamento de este fenómeno se representa en la figura 1.8. Un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide en un conjunto de planos  $(hkl)$  con un ángulo  $\theta$  respecto a la superficie, interactúa con los planos y se genera un haz de rayos X difractados que salen del material.

Por el fenómeno de interferencia constructiva, cuando la diferencia de camino óptico entre dos rayos X difractados es igual a un número entero de longitudes de onda  $n\lambda$ , donde  $n$  es un entero positivo, se genera una interferencia constructiva que puede ser estudiada en los haces difractados. Sin embargo, del esquema de la figura 1.8 se observa que la diferencia de caminos ópticos es de  $2d_{hkl} \sin \theta$ , donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar (hkl). De esta forma, igualando estas condiciones en los caminos ópticos se determina la ubicación  $\theta$  de los máximos de difracción según la ecuación 1.1 conocida como Ley de Bragg.

$$d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Esta ley es la condición para que se produzca la interferencia constructiva en un haz de rayos X por difracción en un cristal, lo que implica que **solo para algunos valores de  $\theta$**  ocurrirá el fenómeno. De esta forma, cuando se somete una muestra a un haz de rayos X y se registra la intensidad del haz difractado, dará por resultado un difractograma con picos característicos de cada material.

[8]

#### 1.3.4. Producción de Rayos X

Como se viene observando, la difracción de rayos X por los planos *crystalinos* es clave en la determinación estructural de un material. Sin embargo, es necesario comprender la naturaleza y origen de los rayos X para profundizar en el tema.

Los rayos X utilizados en difracción comprenden el conjunto de longitudes de onda entre  $0,2 \text{ \AA}$  y  $2,5 \text{ \AA}$ , en otras palabras del orden de magnitud de los espacios interplanares en los cristales. El proceso de generación de Rayos X ocurre cuando electrones a alta velocidad chocan con un material objetivo. Tras el choque pueden ocurrir dos efectos. El primero ocurre cuando el electrón desacelerado desplaza de su lugar a un electrón cerca del núcleo atómico, así un electrón de las capas superiores cae a reemplazarlo y así se libera un fotón de rayos X característico del material utilizado. el otro efecto consiste en que el electrón sea desacelerado simplemente por el campo intenso campo eléctrico del núcleo. En ambos casos, el electrón pierde una energía  $\Delta E$  que se transforma en un fotón de frecuencia  $\nu$  según la ecuación  $\Delta E = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck.

En este trabajo he utilizado una máquina de rayos X cuyo material blanco era el cobre. Este elemento genera un espectro de rayos X con las líneas  $K\alpha_1$  en  $0.154\text{nm}$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta$  con  $0.139\text{nm}$ , como se puede ver en la figura 1.9.[10].

Utilizar las tres longitudes en las técnicas de difracción no es conveniente porque se generan dobletes de  $K_\alpha$  1 y 2 en cada pico de difracción  $K_\alpha$ . Por un lado, un filtro óptico de berilio del aparato se encarga de filtrar la línea  $K_\beta$ . Por otro lado, para aislar la línea  $K_{\alpha 1}$  se filtra la  $K_{\alpha 2}$  que posee menos intensidad de forma digital . El programa para este filtrado se encuentra en el anexo, con funcionamiento en MATLAB. También se puede filtrar con

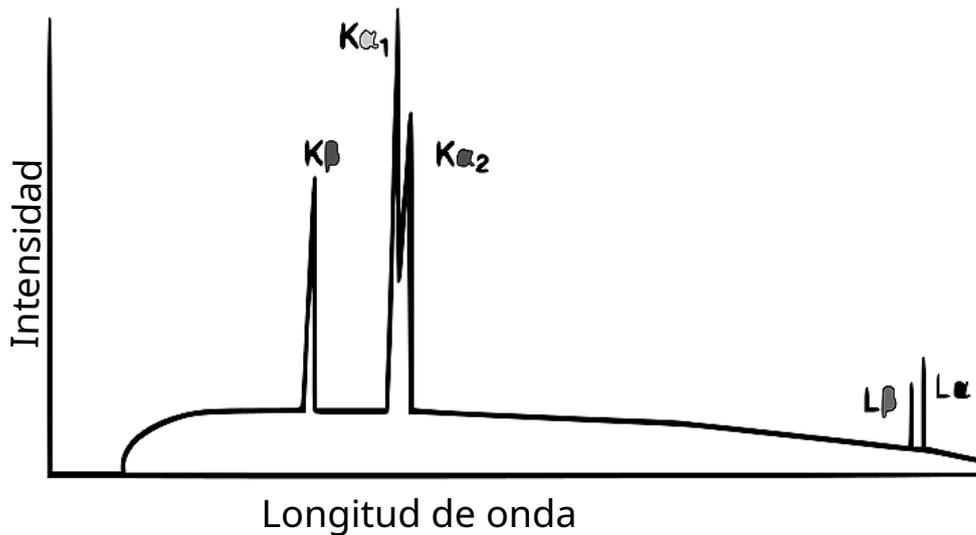


Fig. 1.9. **Espectro de rayos X** En este ejemplo los rayos X fueron producidos por frenado de electrones en un blanco de cobre. Se destacan los picos del doblete  $K\alpha$  y el pico  $K\beta$ . [12]

filtros ópticos, pero son más costosos y no se los tuvo disponibles.

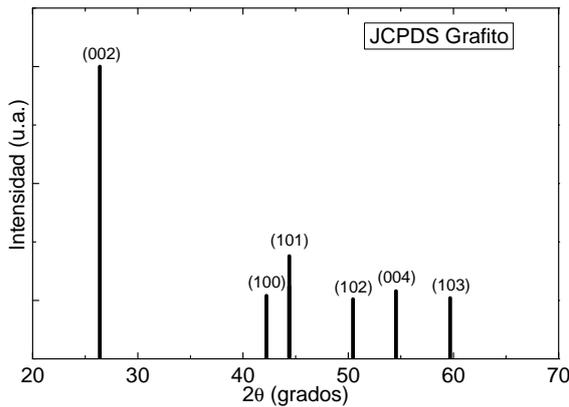
### 1.3.5. Difractogramas y patrones JCPDS

Para un material determinado, el difractograma en el que se obtienen los picos e intensidades de los haces difractados, es único. De esta manera se lo puede utilizar como identificador de un material cristalino. Existen bases de datos de difractogramas denominadas JCPDS, donde es posible obtener los patrones de difracción de numerosos compuestos. Un ejemplo de JCPDS para el grafito aparece en la figura 1.10,

### 1.3.6. Tamaños de la cristalitas: Ley de Scherrer

La Ley de Bragg nos permite saber la distancia entre dos planos ( $hkl$ ). Sin embargo, en la realidad los materiales no están conformados por dos planos, si no por una conjunto de ellos y además tienen un tamaño finito. Este conjunto de planos cristalinos conforman una **cristalita**. El tamaño de la cristalita en la dirección  $[hkl]$  afecta la forma del patrón de difracción del material considerado. Una forma de medir estas variaciones en el patrón de difracción para un conjunto de planos, es mediante el ancho  $w$  del pico. Los perfiles de difracción pueden ser ajustados mediante una curva Lorentziana como la de la figura 1.11 (o gaussiana en algunos casos), de donde se determina el factor  $w$  que se define como el ancho de la curva lorentziana a la mitad de la diferencia entre el máximo y la línea base, tal como se indica en la figura. [10]

Cuanto mayor sea el tamaño del cristal, menor será el ancho de su perfil  $w$ . De esta forma, se puede aprovechar este factor para inferir el tamaño promedio de la cristalita en



$2\theta$	Int	h	k	l
26.381	100	0	0	2
42.221	2	1	0	0
44.391	6	1	0	1
50.452	<1	1	0	2
54.542	4	0	0	4
59.692	1	1	0	3
77.243	3	1	1	0
83.183	3	1	1	2
86.823	<1	0	0	6
93.594	<1	2	0	1

Fig. 1.10. **Patrón de JCPDS del grafito.** En el rango entre  $2\theta \in 20^\circ$  y  $70^\circ$ , el pico (002) se cambió de escala para que se puedan apreciar los otros. También se muestra a la derecha la tabla con los valores precisos de las ubicaciones de los picos, las intensidades relativas (el 002 es 100 %), también se indican los índices de Miller hkl de cada uno. Datos obtenidos por difracción de Rayos-X, con  $K_{\alpha 1} = 1,540\ 51\ \text{\AA}$  y filtro Ni para  $K_{\beta}$  Extraído de [13]

determinada dirección  $L_{hkl}$ . Esta relación lleva el nombre de ecuación de Scherrer 1.2. [10]

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{w \cos \theta} \quad (1.2)$$

La ecuación de Scherrer relaciona la longitud promedio  $L_{hkl}$  en la dirección hkl, con el ancho  $w$  del perfil, el ángulo  $\theta$  donde aparece el pico de difracción (el mismo que es utilizado en la ecuación 1.1 de Bragg) y la longitud de onda de los rayos X utilizados. El valor K depende de la forma del cristal y para una serie de planos apilados tiene el valor de **0.89**. [10]

### 1.3.7. Valor de $w$ en la ecuación de Scherrer

Cuando se necesita ajustar un pico de difracción de rayos X, es posible hacerlo mediante una curva Lorentziana, por una Gaussiana o incluso un híbrido denominado Voight. En este trabajo, se emplearon únicamente curvas Lorentzianas y Gaussianas, por lo que se detallará únicamente las consideraciones que hay que tener para el valor de  $w$  en estos casos.

El valor de  $w$  extraído directamente del ajuste Lorentziano o Gaussiano, no es el valor que debe ir en la ecuación 1.2. Este valor en realidad es el valor observado y le llamaremos ancho observado  $w_{obs}$ . El ancho observado se relaciona con el valor  $w$  según sea un perfil Lorentziano o Gaussiano según las ecuaciones 1.5. De esta forma,  $w$  es el ancho del pico causado por el tamaño de la cristalita (que por lo tanto es el valor que debe ir en la ecuación de Scherrer 1.2), mientras que  $w_{inst}$  es el ancho de banda producido por el difractómetro de rayos X y  $w_{strain}$  es un valor que depende de si los materiales ha sufrido tensiones o

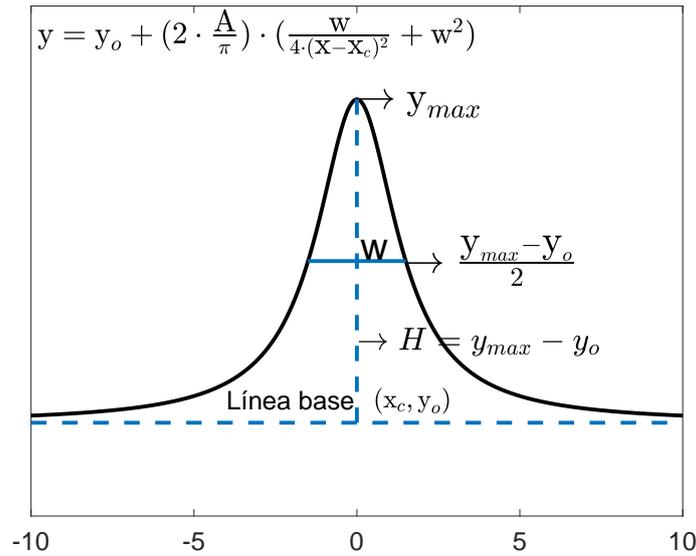


Fig. 1.11. **Curva lorentziana** Se utiliza para ajustar los perfiles de difracción de rayos X y de espectroscopía Raman. Se indica la ecuación  $y(x)$ , el ancho de la curva  $w$  en la mitad de la lorentziana.

compresiones. En este trabajo, se considera que, por las características de los materiales utilizados, el valor de  $w_{strain}$  es mucho despreciable respecto a los demás valores.[10]

$$w_{obs} = w + w_{inst} + w_{strain} \text{ Perfil lorentziano} \quad (1.3)$$

$$w_{obs}^2 = w^2 + w_{inst}^2 + w_{strain}^2 \text{ Perfil gaussiano} \quad (1.4)$$

$$(1.5)$$

De esta manera, para obtener un resultado realista es necesario estimar el valor de  $w_{inst}$  y en todo caso de  $w_{strain}$ . Una forma es colocar un cristal macroscópico en el difractómetro, y medir el ancho de línea obteniendo así  $w_{inst} + w_{strain}$ . Otra forma, y que se realizó en este trabajo es observando la naturaleza de la ecuación de Scherrer 1.2. El valor de  $D_{hkl}$  es el valor de longitud media de la cristalita en la dirección  $[hkl]$ , de esta forma, por ejemplo si tenemos  $D_{002}$  y  $D_{004}$  como se va a ver que se tiene en el caso del grafito, se deduce que  $D_{002} = D_{004} = D$ , ahora si llamamos  $\epsilon = w_{inst} + w_{strain}$ , de la ecuación de Scherrer 1.2 tenemos:

$$D\beta_{002} = \frac{K\lambda}{\cos \theta_{002}} - D\epsilon$$

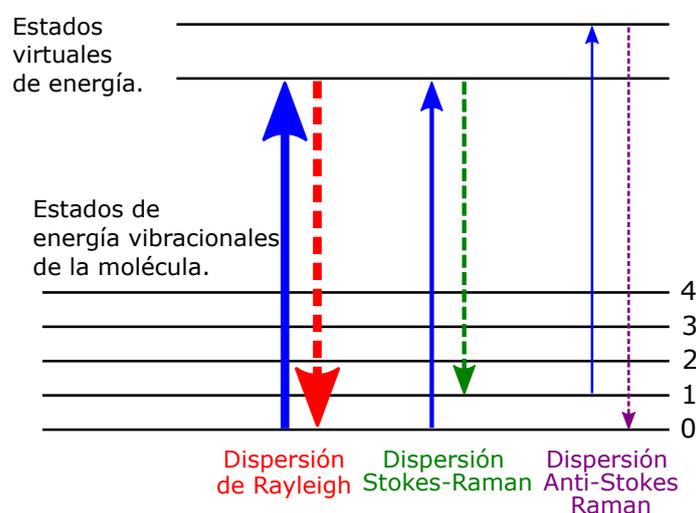
$$D\beta_{004} = \frac{K\lambda}{\cos \theta_{004}} - D\epsilon$$

Así, se tiene un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas:  $D$  y  $\epsilon$ . Resolviendo, se obtienen dichos valores. Para corregir el ajuste Lorentziano sirve este razonamiento aunque  $w_{strain}$  no sea despreciable, para el ajuste Gaussiano hay que estimar estos valores de forma experimental.

### 1.3.8. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Otra técnica de caracterización estructural básica así como de detección de defectos es la Espectroscopía Raman.

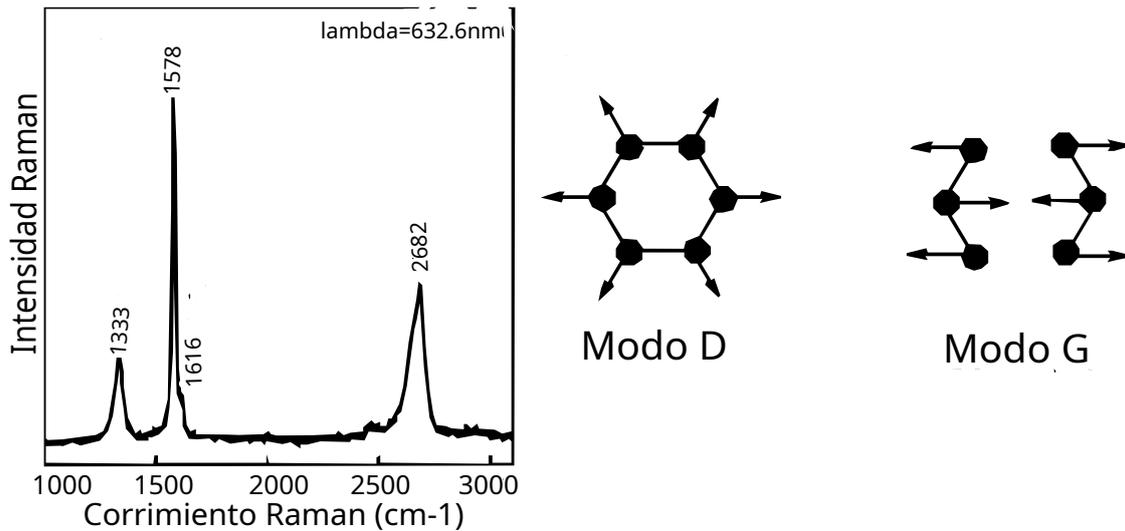
La espectroscopía Raman puede ser utilizada para identificar el número de capas de una muestra de grafeno y detectar impurezas. El fundamento de esta técnica radica en la interacción de los electrones de las moléculas con la luz visible. Cuando un fotón interactúa con estos electrones, los lleva a un estado superior virtual de energía. Posteriormente, cuando los electrones excitados se relajan emiten fotones cuya frecuencia depende de la interacción inicial electrón-fotón y del estado inicial del electrón. La mayoría de los fotones emitidos son dispersados elásticamente, mostrando una banda característica de Rayleigh en el espectro medido. Sin embargo, alrededor de uno cada millón de fotones, sufren dispersión inelástica de Stokes o anti-Stokes. Este efecto se esquematiza en la figura 1.12.



[14]

Fig. 1.12. **Tipos de dispersión de fotones por electrones moleculares.** Las líneas horizontales enumeradas representan los niveles de energía vibracional de una molécula, mientras que las no enumeradas los estados virtuales (o estados muy altos) de energía. En la dispersión de Rayleigh los electrones están inicialmente en un estado base, absorben un fotón y luego lo reemiten volviendo a su estado inicial. Por otro lado, en la dispersión Stokes-Raman los electrones se encuentran inicialmente en un estado base, absorben un fotón y emiten un fotón de menor energía. El electrón, así vuelve a un estado distinto al inicial. La dispersión anti-Stokes-Raman el fenómeno es análogo al Stokes-Raman, pero el estado final es de menor energía que el inicial. Las flechas continuas representan la transición de los electrones tras la absorción de un fotón, mientras que las punteadas la transición de los electrones a medida que la molécula se relaja.

En la figura 1.12 aparecen los tres tipos de dispersiones asociadas a cuando los electrones moleculares absorben energía de un fotón. Cuando un fotón de frecuencia  $\nu$  es absorbido por un electrón, este se excita a un estado virtual. Posteriormente, puede decaer a



[16] [15]

Fig. 1.13. **Espectro Raman típico de grafeno mono y multicapa y esquema de modos de vibración molecular.** Se muestran las intensidades en términos del corrimiento Raman. Se resaltan las bandas 2D y G, la relación entre las intensidades de estas bandas depende del número de capas. Mientras que el factor  $\frac{I_D}{I_G}$  depende de la cantidad de defectos en la muestra.

su estado base inicial liberando un fotón idéntico de energía  $E = h\nu$  donde  $h$  es la constante de Planck. Sin embargo, también puede partir de un estado base, absorber el fotón y decaer a un nivel distinto de energía vibracional. Cuando ocurre esto, el efecto es dispersión Raman y se emite un fotón de energía  $E = h(\nu - \nu_n)$  donde  $\nu_n$  es la energía del estado vibracional  $n$ . Por otro lado, puede ocurrir que el electrón esté inicialmente en un estado vibracional  $n$ , absorba al fotón y emita vuelta a un estado base tras la emisión de un fotón de energía  $E = h(\nu + \nu_n)$ . El tipo más común de dispersión inelástica es la de Stokes-Raman por sobre la anti-Stokes-Raman (puesto que es más probable que en un inicio los electrones estén en un estado base), por eso se usa por convención la primera, y los espectros se toman respecto a la banda de Rayleigh normalizada. De esta forma, un espectro Raman registra la intensidad de los fotones emitidos, en términos de la diferencia de energía respecto al fotón incidente o "Raman shift", corrimiento por efecto Raman en inglés.

Un ejemplo de espectro Raman para el grafeno aparece en la figura 1.13. En el gráfico aparece el espectro con los nombres de las bandas para cada pico. también aparece un esquema de los modos vibracionales D y G de los anillos de carbono, que originan estas bandas. Se destacan tres bandas principales en el espectro: D, G y 2D (en algunos textos al 2D se le llama G"). El pico D está relacionado a la cantidad de defectos en la muestra, mientras que la G y 2D son proporcionales a la cantidad de capas. [15]

Una forma de cuantificar los defectos de una malla grafénica, es a través de la longitud de defecto  $L_a$  de un material. Este valor se puede identificar como la distancia media entre dos defectos consecutivos, por lo que un material puro tendría una longitud de defecto mayor que la de un material contaminado. Un resultado empírico para los materiales

grafénicos aparece en el artículo [17], donde  $L_a$  se sigue según la ecuación 1.6, donde  $\lambda_{laser}$  es la longitud de onda del láser utilizado en nanómetros, así como  $I_G$  e  $I_D$  refieren a las intensidades de las bandas G y D respectivamente. Por otro lado, el término  $2,4 \cdot 10^{-10}$  es un valor empírico.

$$L_a(nm) = 2,4 \cdot 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \left( \frac{I_G}{I_D} \right) \quad (1.6)$$

### 1.3.9. Estimación y propagación de errores

Tanto para la técnica de difracción de rayos-X como para Espectroscopía Raman, se realizó una estimación de los errores de los valores hallados. Para esto se utilizó la ecuación 1.7, donde para una magnitud  $Y(x_1, \dots, x_n)$  se suman las derivadas parciales respecto a cada variable por el error de cada  $\delta x_k$  una para hallar el error de la magnitud  $\delta Y(x_1, \dots, x_n)$ . Por ejemplo, para los rayos X se estimó que el programa de MATLAB permitía una precisión en los ángulos de  $\delta\theta = 0,1^\circ$ , mientras que los valores de ancho de pico se estimaron directamente del programa Origin donde fueron analizados los espectros.

$$\delta Y(x_1, \dots, x_n) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial Y}{\partial x_k} \delta x_k \quad (1.7)$$

## 1.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y QUÍMICA

Los microscopios son instrumentos que permiten observar objetos o estructuras que por su reducido tamaño resultan indistinguibles para el ojo humano, como pueden ser células o estructuras cristalinas. Existen diversas variantes de este instrumento, dependiendo de la resolución o tamaño del objeto que se pretenda observar. El más sencillo es el microscopio óptico, que utiliza luz para distinguir partes en una muestra del orden de la longitud de onda utilizada que en el caso del visible es de las decenas de micrómetros. Sin embargo, existen otros que permiten resoluciones más detalladas aún, utilizando electrones.

La aparición en 1965 del Microscopio Electrónico de Barrido posibilitó la observación de muestras íntegras y tridimensionales en detalle mucho más profundo que las permitidas por los microscopios ópticos. Por ejemplo, mientras que un microscopio óptico puede distinguir una célula, un MEB es capaz de distinguir y detallar los organelos que las componen.

### 1.4.1. Funcionamiento del MEB

Como se mencionó, a diferencia del microscopio óptico, el MEB funciona a base de electrones utilizando efectos de la Mecánica Cuántica como la dualidad onda partícula. Esto permite obtener resoluciones mucho mayores que utilizando la luz visible.

Según la relación de De Broglie (1924), un haz de electrones de masa  $m_e$  con una velocidad  $v$ , posee una longitud de onda  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

donde  $h$  es la constante de Planck.

Continuando, si se acelera un haz de electrones con carga  $e$  a través de una diferencia de potencial  $V$ , entonces adquieren una energía cinética  $K_e$ :

$$K_e = \frac{m_e \cdot v^2}{2} = eV$$

por lo que,  $v = \sqrt{\frac{2eV}{m_e}}$ , que si se sustituye en la relación de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2eVm}}$$

De esta forma, si se sustituyen los valores:  $h = 6,6 \times 10^{-34} J \cdot s$ ,  $m_e = 9,1 \times 10^{-31} kg$ ,  $e = 1,6 \times 10^{-19} C$ , se obtiene:

$$\lambda = \frac{1,22nm \cdot V^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{V}}$$

De forma que si se sustituye, se obtienen por ejemplo:

V (kV)	$\lambda$ (nm)
60	0.005
100	0.004
200	0.003

Si comparamos con que las longitudes de onda más cortas en el visible están alrededor de los 400nm, se puede ver que el MEB puede escanear objetos 100 mil veces más pequeños.

Un esquema de la estructura de un MEB aparece en la figura 1.14. El fundamento del MEB radica en un haz de electrones que recorren un tubo con alto vacío (una presión de alrededor de  $10^{-7} torr$ ), donde son condensados y focalizados mediante dos lentes

electromagnéticas o focalizadores. De esta forma, el haz inicial con un diámetro de hasta 50000nm pasa a ser solo de 10nm cuando llega a la muestra. Este último haz es deflektado por las bobinas de escaneado, permitiendo recorrer toda la muestra. Cuando los electrones del haz llegan a la muestra se producen varios tipos de interacciones con los átomos de la muestra, algunos rebotan o desprenden electrones de la muestra y son detectados pudiendo producir las imágenes. En estos choques, los electrones también pierden energía y liberan rayos-X, detectados en el espectrómetro de rayos-X pudiendo ser aprovechados para generar un **Espectro de Energía Dispersa** de la muestra. Este último espectro, acarrea información sobre los porcentajes de átomos presentes en la muestra, no sobre enlaces y moléculas, solamente de átomos.

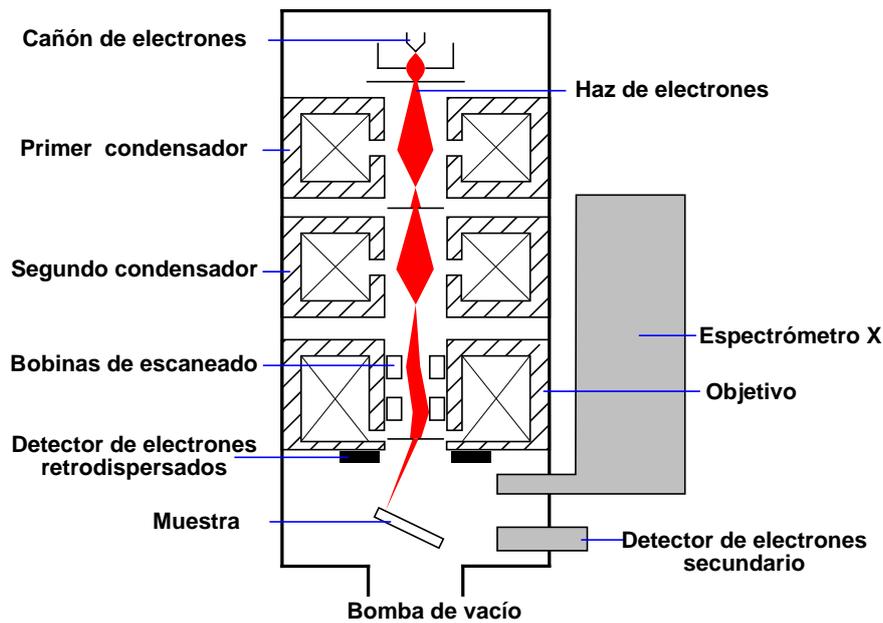


Fig. 1.14. **Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB)**. De la parte superior a la inferior: el cañón de electrones genera un haz de electrones que son focalizados con los focalizadores hasta llegar a la muestra. Las bobinas de escaneado se encargan de mover el haz de electrones, permitiendo recorrer toda la muestra. Todo esto se encuentra en un tubo en alto vacío.

## 1.5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Las caracterizaciones estructurales dieron pie a la obtención de detalles de la forma en la que se distribuyen los átomos. Sin embargo, para identificar cómo se organizan estos átomos, qué moléculas forman, sus propiedades energéticas y la transición de sus electrones, es necesaria una caracterización óptica. Se utilizan las técnicas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier o FTIR, y Espectroscopía Óptica Ultravioleta-Visible.

### 1.5.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier utiliza el rango infrarrojo para obtener información acerca de los enlaces de los compuestos a analizar..

El rango Infrarrojo del espectro electromagnético ocupa las longitudes de onda entre 780nm y 0.1mm aproximadamente. En este trabajo se emplearon las regiones con número de onda  $\tilde{\nu}$  entre  $4000\text{cm}^{-1}$  y  $400\text{cm}^{-1}$  donde

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.8)$$

En la naturaleza, todas las moléculas vibran. Sus enlaces pueden contraerse y estirarse, los átomos componentes se mueven en distintas direcciones y según el tipo de molécula y su complejidad pueden existir diversos modos de vibración. Algunos de los modos de vibración que se identifican en este trabajo, se demuestran en la figura 1.15

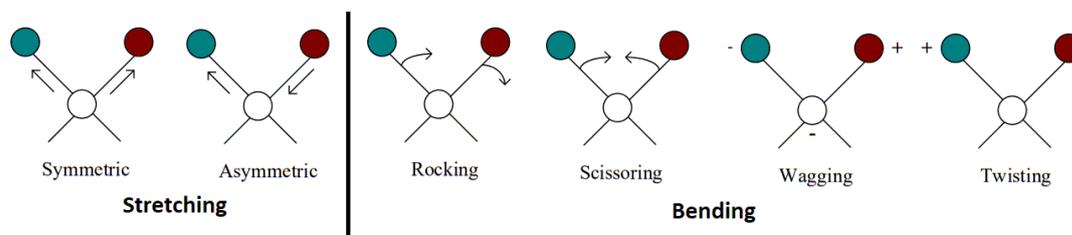


Fig. 1.15. **Algunos modos vibracionales de moléculas útiles en FTIR.** Entre los movimientos "stretching" se hallan aquellos en los que los enlaces se estiran y contraen. Por otro lado, los "bending" son aquellos en los que cambian los ángulos entre los enlaces. Imagen de [18]

Aunque se suele hablar de longitudes de los enlaces moleculares, estas distancias continuamente varían, y vibran a frecuencias específicas. Cuando se irradian las moléculas con estas frecuencias, la energía electromagnética se absorbe y pasa a formar parte de la energía vibracional de la molécula. Puesto que cada frecuencia absorbida corresponde a un movimiento molecular específico, es posible hallar los tipos de movimiento de cada molécula midiendo la absorbancia en función del número de onda o espectro FTIR. Al interpretar y comparar con bases de datos estos valores es posible hallar los grupos

funcionales o atómicos presentes en un material. En la tabla 1.1 aparecen algunos de los rangos de frecuencias correspondientes a distintos grupos funcionales, que son utilizados en este trabajo.

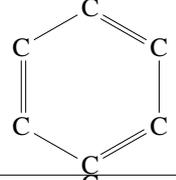
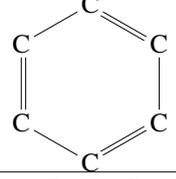
Absorción (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Nombre	Modo vibracional
3400-3650	O—H	Alcohol	stretching [18] [19]
2700-3200	O—H	Alcohol	stretching [19]
2500-3300	C—H	Ácido carboxílico	stretching [19]
2550-3300	O—H	Ácido carboxílico	stretching [19]
2349	O=C=O	Dióxido de carbono	stretching [19]
2100-2140	C≡C	Alqueno	stretching [19]
1900-2000	C=C=C	Aleno	stretching [19]
1660-2000		Anillo aromático	[18]
1450-1600		Anillo aromático	[18]
665-730	C=C	Alqueno	bending [19]

Tabla 1.1. **Posición de los picos de absorción característicos de un espectro FTIR para los grupos funcionales observados.** Se observa que para un mismo grupo funcional pueden existir varios picos que pueden depender del modo de vibración.

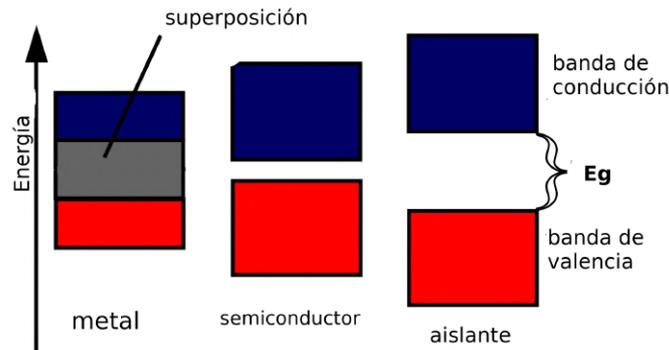


Fig. 1.16. **Esquema de la disposición de las bandas de valencia y de conducción.** Se esquematiza el caso de los metales, semiconductores y aislantes. En un extremo, los metales tienen ambas bandas superpuestas, lo que facilita la conducción de electrones. En el otro los aislantes las tienen muy separadas, dificultando que los electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción. Entre medio de estos materiales se hallan los semiconductores. Una medida de la separación de estas bandas es la energía de bandgap o  $E_g$ .

### 1.5.2. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Una técnica de caracterización óptica fundamental es la Espectroscopía Óptica Ultravioleta-Visible, que se basa en recolectar los espectros de una muestra sometida a radiación electromagnética entre 200nm y 800nm. Esta forma de caracterización posibilita hallar valores de un material semiconductor, como puede ser la diferencia de energía bandgap  $E_g$  para que sus electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción. Es decir, la energía necesaria para que el material sufra una transición de aislante a conductor, a continuación se detalla la teoría.

### 1.5.3. Bandas de energía y transiciones ópticas

El concepto de **bandas de energía** es fundamental para comprender la naturaleza y principalmente las diferencias entre los conductores y aislantes, así como los semiconductores.

Lo esencial es comprender que según el modelo cuántico *los electrones de un átomo tienen valores de energía discretos*. Sin embargo cuando estos átomos se unen, formando compuestos, los niveles de energía de cada átomo se combinan de forma que se generan *bandas de energía* netas donde los electrones del material pueden estar. Estas bandas de energía se clasifican de distinta forma según los electrones que las componen. Las que tienen mayor relevancia en este estudio son las **bandas de valencia** y las **bandas de conducción**, un esquema de la distribución de estas bandas para distintos materiales se muestra en la figura 1.16. En ese esquema se destaca que en los metales (conocidos por su conductividad) ambas bandas están superpuestas, por lo que los electrones no tienen ninguna dificultad en pasar de una a la otra. Por otro lado, están los aislantes para los

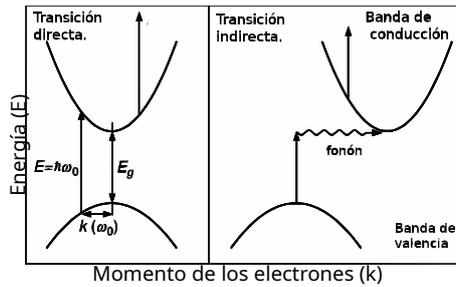


Fig. 1.17. Esquema de la energía  $E$  de los electrones en un cristal respecto a sus momentos  $k$ .

Este esquema también coincide con la estructuras de las bandas de valencia (inferior) y de conducción (superior) para un cristal en dos casos distintos. El primero refiere a una **transición directa**, donde el valor momento  $k$  en el máximo de la banda de valencia coincide con el valor del momento de los electrones en el mínimo valor de energía de la banda de conducción. A la derecha aparece una **transición indirecta**, donde esos valores de  $k$  no son iguales. En el último caso, además de lograr la  $E_g$  también es necesario cambiar el momento del electrón con un fonón para que alcance la banda de conducción.

bandas están más separadas. Una medida de esta separación es la energía  $E_g$  que es la diferencia de energía entre la máxima energía de los electrones de valencia y la mínima de los de conducción para un cristal dado, en pocas palabras: es la energía mínima necesaria para que los electrones pasen de una banda a la otra.

[20]

Sin embargo, no existe una única forma de que los electrones en un material pasen de la banda de valencia a la otra. En este momento es que entra el concepto de **transición óptica directa e indirecta**, especialmente útil para los semiconductores como lo es el óxido de grafeno.

Cuando estudiamos el comportamiento de los electrones en un cristal utilizando un modelo cuántico, podemos estimar los valores de diversas magnitudes que los caracterizan. Especialmente, si representamos los datos de energía respecto al módulo del vector de onda asociado al electrón obtenemos curvas como las de la figura 1.17. Estas curvas coinciden con la estructura de energía de bandas para un material dado. Sin embargo, se aprecia que en algunos casos existe lo denominado **transición directa** que refiere a cuando el número de onda de electrón  $k$  asociado al mínimo de la banda de conducción coincide con el del máximo de la banda de valencia. En este caso, para transferir un electrón en el estado de mayor energía de la banda de valencia a la banda de conducción solo es necesario agregarle la energía de banda (bandgap)  $E_g$ . Sin embargo esto no es lo único necesario a realizar cuando el material se caracteriza por presentar **transiciones indirectas**, puesto que los números de onda  $k$  ya mencionados no coinciden. En este caso, para transferir un electrón, también es necesario modificar su valor  $k$ . Por ejemplo con fonones, como se indica en la figura 1.17, que puede tratarse de vibraciones térmicas de la red cristalina.

#### 1.5.4. Gráficos del método TAUC

La absorción óptica de un semiconductor como el óxido de grafeno está determinada por la energía de bandgap, también llamada energía del ancho de la banda prohibida  $E_g$  (se le llama banda prohibida porque los electrones pueden estar en la banda de valencia o en la de conducción, pero no en el intermedio de estas dos bandas). A partir de los datos de absorción ultravioleta-visible en función de longitud de onda, es posible determinar la energía del ancho de banda prohibida  $E_g$  por el método de Tauc. Este método surge de la ecuación 1.9 o ecuación de Tauc, donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica,  $h\nu$  es la energía de un fotón de frecuencia  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  donde  $\lambda$  es su longitud de onda y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Por otro lado  $B$  es una constante independiente de  $\nu$

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (1.9)$$

Por otro lado, en la ecuación 1.9 aparece el exponente  $n$  que depende del tipo de transición óptica. El valor es  $n = \frac{1}{2}$  cuando la transición es directa y  $n = 2$  cuando es indirecta.[21]

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### PRESENTACIÓN DE LOS MATERIALES A CARACTERIZAR

Si bien el trabajo se centra en el estudio de materiales carbonosos, también se utilizaron materiales de óxido de Zinc. Lo último se realizó con el fin de familiarizarse con el instrumental de Rayos-X. Los materiales grafénicos comprenden tres óxidos de grafeno etiquetados según el año de elaboración como "GO22", "GO20" y "GO18" que significan "Óxido de Grafeno" el número indica si fue elaborado en 2022, 2020 o 2018. Así, por ejemplo GO22 se debe leer "Óxido de grafeno elaborado en el año 2022". También se utilizó grafito en polvo al que simplemente se le llama "Grafito" una muestra de Óxido de Grafeno reducido etiquetado como rGO"(reduced graphene oxide). Estos materiales son de origen comercial y se compraron a Graphenea. Finalmente, entre los compuestos carbonosos, se trabajó con un material desconocido (aunque se sospechaba su procedencia grafénica) al que se etiquetó como "Compuesto X".

Dentro de los óxidos de Zinc, se trabajó con óxido de Zinc en Polvo y en nanohilos. Las muestras en polvo son comerciales, y los nanohilos fueron suministrados por el Instituto de Física de Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República.

### 2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por el método de difracción de rayos X se estudiaron muestras *en polvo* de grafito, óxidos de grafeno de los años 2018, 2020 y 2022 a los que se les representa según GO18, GO20 y GO22 respectivamente. También se realizó el difractograma de óxido de grafeno reducido del año 2020 rGO20 y el análisis de un material traído desde Chile para su identificación al que llamamos compuesto X.

Se utilizó el generador de rayos X modelo PW 1840 de marca Philips. El mismo utiliza el método del cristal giratorio para cada muestra. Envía los datos a un vernier modelo. Los datos finalmente son vistos en el programa Logger Pro© en una computadora, y exportados a formato ASCII para ser procesados.

El generador de rayos X nunca debió exceder los 45kV, por lo que se lo configuró para funcionar con una tensión de 30kV y una intensidad de corriente de 60mA. Para llegar a estos valores fue necesario hacerlo gradualmente con pausas, de esta forma se previenen daños al tubo de cobre. La velocidad de lectura para todas las muestras se situó en  $\omega = 0,02 \frac{\circ}{s}$  y en un intervalo  $2\theta = 5^\circ$  a  $2\theta = 70^\circ$ .

Por otro lado, para cada una de las muestras analizadas se preparó un portaobjeto de acrílico con el material en polvo. El uso de portaobjetos de metales, o estructuras cristalinas

podría haber afectado los difractogramas finales, por lo que fue conveniente utilizar un material amorfo como el acrílico.

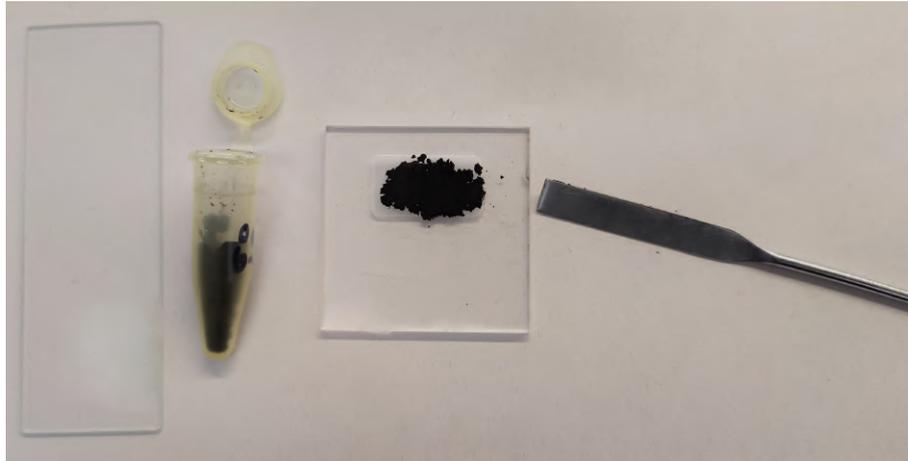


Fig. 2.1. **Muestra en polvo de GO18 para difracción de rayos X.** De izquierda a derecha: placa de acrílico, GO18, GO18 en portamuestras y espátula metálica.

Para preparar las muestras fue necesario que cubrieran toda el área del portaobjetos y fuesen comprimidas con la placa de acrílico para lograr homogeneidad en la distribución. Se muestra el caso del GO18 en la figura 2.1, donde el material oscuro es GO18 y fue colocado en el portaobjetos para luego ser llevado a la maquina de rayos X.

En la obtención de datos se observó un efecto de fluorescencia que provocó que la línea base de cada difractograma no coincidiera con el eje de abscisas, tal como muestra la figura 2.2

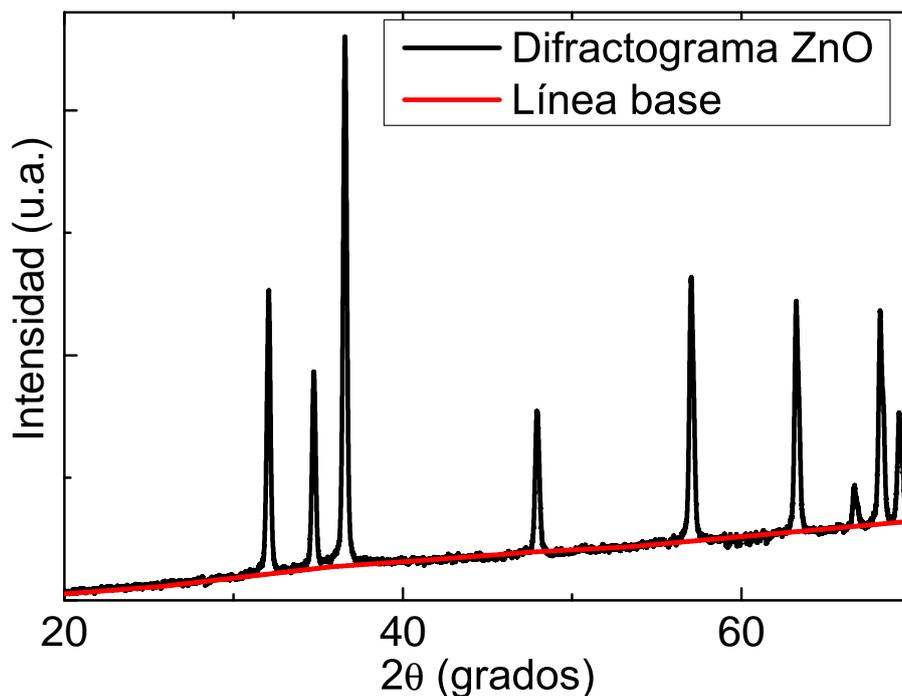


Fig. 2.2. **Diffractograma de Óxido de Zinc.** En negro aparecen los datos experimentales sin procesar. Se observa que la línea base de los datos, roja, no coincide con el eje de abscisas por los efectos de fluorescencia.

Este problema fue corregido calculando la línea base y sustrayéndola a los datos originales para cada compuesto. Los cálculos fueron realizados en el software MATLAB, los comandos utilizados se citan en el anexo. Con el mismo script, se filtró la línea  $K\beta$

## 2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La caracterización por espectroscopía Raman se llevó a cabo utilizando un microscopio Raman WITec Alpha 300 R, con longitudes de onda seleccionables en 532nm y 785nm como aparece en la figura 2.3.

El análisis de las muestras por espectroscopía Raman tuvo dos fases, en la primera se las analizó con longitud de onda de 785nm. Sin embargo, la mayoría de las muestras se evaporaron puesto que son provenientes del grafito y son negras, algo que suele complicar este tipo de análisis. Sin embargo, se logró obtener los espectros del GO18 y GO20 en el rango de corrimiento Raman  $\lambda - \lambda_0 \in [1000 - 1800]\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, para completar los análisis del resto de las muestras: GO22, rGO, Grafito y muestra X, fue necesario realizarlas con con la longitud de onda de 532nm. De esta manera, se obtuvieron los espectros Raman en el rango de  $0\text{cm}^{-1}$  a  $3600\text{cm}^{-1}$ . También fue necesario restar a los espectros la longitud de onda  $\lambda_0$  causada por la dispersión Rayleigh, con el fin de solamente estudiar los corrimientos causados por la dispersión Raman.



Fig. 2.3. **Microscopio Raman WITec Alpha 300R**. Este modelo de Microscopio Raman se utilizó para obtener los espectros Raman de las muestras. Imagen:

*Es importante destacar que los datos Raman de GO22, rGO, Grafito y muestra X me fueron facilitadas por el Dr. Ricardo Faccio de Facultad de Química de la Udelar.*

### **2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA**

Utilizando las técnicas de MEB y EED se obtuvieron imágenes y datos de porcentajes atómicos del GO22, rGO, grafito y compuesto X. Para esto, se utilizó el equipo Scanning Electron Microscope JEOL modelo JSM-5900LV, equipado con un **Espectrómetro de Energía Dispersa**, los componentes principales se indican en la figura 2.4. El tubo contiene los elementos indicados en la figura de la estructura del MEB 1.14 en la introducción, por otro lado aparece la caja donde van las muestras indicadas en la figura ?? y las computadoras para procesar los datos del MEB. En cuanto a las muestras, se trabajó con GO22, rGO, grafito y muestra X. En ningún caso fue necesario metalizar las muestras con oro, puesto que pueden conducir electrones con facilidad. Con este instrumento se fotografiaron las muestras en 1000, 5000 y 8000 aumentos. También se obtuvieron los porcentajes de átomos detectados por EED, excluyendo el Hidrógeno. Esto se debe a que el instrumento EED no tiene capacidad de detectar presencia de elementos chicos como el Helio o Hidrógeno.

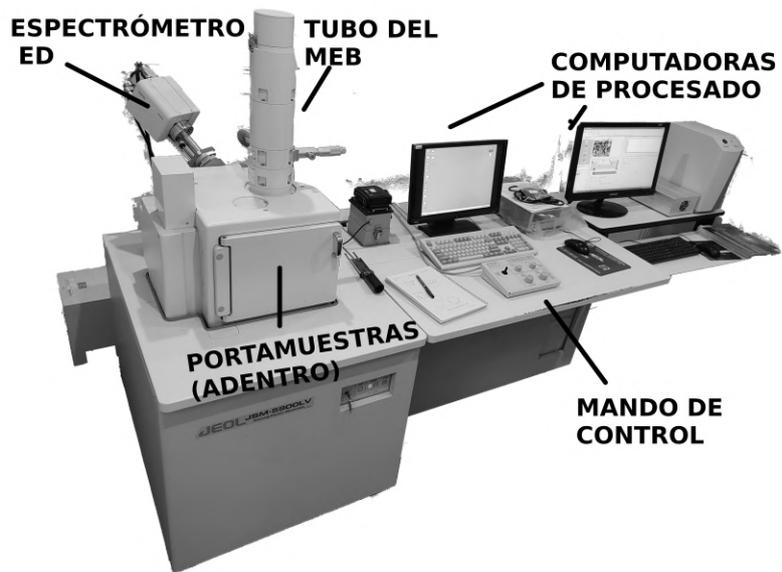
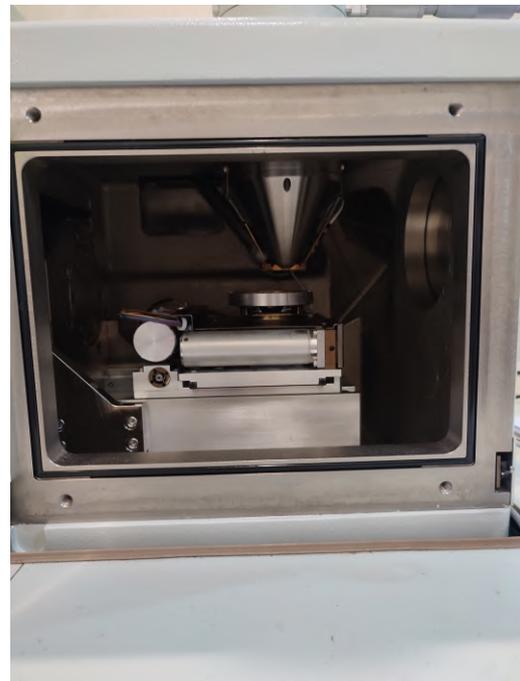


Fig. 2.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV. Se muestra el tubo del microscopio donde están los componentes señalados en la imagen de la estructura del MEB 1.14, también dónde se colocan las muestras, la ubicación del espectrómetro de energía dispersa y las computadoras así como el mando de control. El último sirve para desplazar el haz de electrones por la muestra.



(a) Muestras sobre el portamuestras del MEB.



(b) De superior a inferior: cañón de electrones y portamuestras.

## 2.4. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Para realizar el espectro UV visible del GO22 se utilizó el espectrómetro Genesys 10S UV-Vis. Para estudiar el material, se preparó una solución acuosa de de concentración 0.1g/ml. Se utilizó 50ml de agua destilada y en una balanza de precisión se midieron 0.0050g de GO22. Posteriormente se realizó la mezcla en un matraz aforado como aparece en la figura 2.6



Fig. 2.6. **Solución de GO22** La matraz contiene la solución de GO22 y agua destilada a analizar, posteriormente se colocó parte de la solución en una cubeta de cuarzo para realizar el análisis UV-Vis.

La solución se colocó en una cubeta de cuarzo de 1.0cm de ancho, en el equipo de UV-Vis mencionado, y se obtuvo su espectro en el rango de longitudes de onda de 200nm a 600nm. Posteriormente se procesaron los datos en Origin, consiguiéndose identificar picos y hombros relevantes.

## 2.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La obtención de espectros infrarrojos FTIR se realizó utilizando el equipo IRAffinity-1S de la empresa SHIMADZU, mostrado en la figura 2.7. En la figura 2.7 (izquierda) también se esquematiza el funcionamiento de un dispositivo FTIR.

Un haz coherente incide en un espejo semiplatado donde se bifurca en dos haces, uno se dirige al espejo fijo y otro al espejo móvil. Posteriormente se reflejan en esos espejos y vuelven al espejo semiplatado donde se reflejan para combinarse en un solo haz, el cual

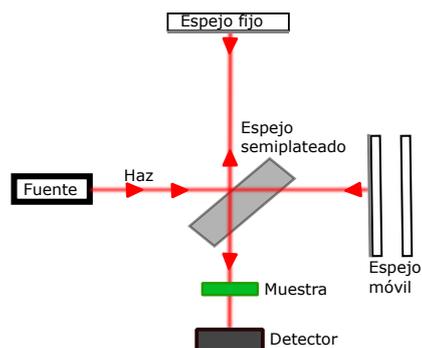


Fig. 2.7. **Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier y esquema del funcionamiento.** Utilizado para obtención de espectros infrarrojo, el espectrómetro utiliza un haz de luz monocromática que pasa por un interferómetro de Michelson donde se van seleccionando longitudes de onda y se mide su cantidad absorbida relativa en el detector.

pasa por la muestra y finalmente se mide su transmitancia o absorbancia en el detector en función de la diferencia de camino óptico entre los rayos  $2\delta$ . El espejo móvil es capaz de variar su distancia  $\delta$  desde su posición inicial, la diferencia de camino entre los haces es  $2\delta$  debido a la ida y vuelta. Registrando los valores de transmitancia o absorbancia en función de  $\delta$ , y realizando la transformada de Fourier del espacio  $\delta$  al espacio  $k = \frac{1}{\delta}$  se logra obtener un espectro FTIR legible. En este trabajo se registraron los valores de transmitancia en términos del número de onda.

Se colocó con la espátula de la figura 2.1 una porción de GO22, rGO, Grafito y muestra X en la lente del instrumento. Posteriormente se obtuvieron los valores de transmitancia para los números de onda entre  $4000\text{cm}^{-1}$  y  $400\text{cm}^{-1}$ , para cada uno de los materiales mencionados.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.0.1. Estudio del ZnO bajo dos morfologías distintas: en polvo y en nanohilos

Con el fin de adquirir práctica en las técnicas de difracción de Rayos X, primero se realizó una breve práctica con dos estructuras del óxido de Zinc o ZnO: polvo y nanohilos. Se utilizó un valor de longitud de onda de rayos X  $\lambda_{K\alpha} = 0,15405nm$ , tanto para este caso particular como para los consecuentes análisis de materiales grafénicos con difracción de rayos X.

El znO tiene una estructura hexagonal compacta, esquematizada en la figura 3.1. En esta figura se resaltan los valores de las aristas c y a, además cada punto representa un grupo (completo o no) de ZnO.

En esta geometría hexagonal compacta, las distancias entre planos hkl se pueden hallar según la ecuación 3.1, donde hkl son los índices de Miller de la familia de planos, a la altura y c el radio de los hexagonos.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \frac{4}{3} \cdot (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad (3.1)$$

Sin embargo, estudiando las propiedades de la ecuación 3.1, es posible darse cuenta que redefiniendo variables se la puede escribir como la ecuación de una elipse. Si multiplicamos toda la ecuación por  $d_{hkl}^2$ , nos podemos dar cuenta de que si definimos las variables  $X^2 = \left( \frac{4}{3} \right) d_{hkl}^2 \cdot [h^2 + k^2 + hk]$  y  $Y^2 = (dl)^2$ , ambas independientes de c y a, se puede reescribir a 3.1 de la forma de 3.2

$$\frac{X^2}{a^2} + \frac{Y^2}{c^2} = 1 \quad (3.2)$$

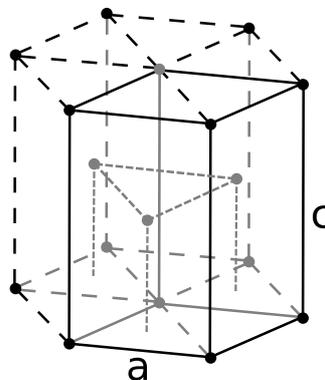


Fig. 3.1. Estructura hexagonal compacta del óxido de Zinc. En el esquema "az" representan los tamaños de las aristas, mientras que  $\frac{c}{a}$  se denomina factor de empaquetamiento.

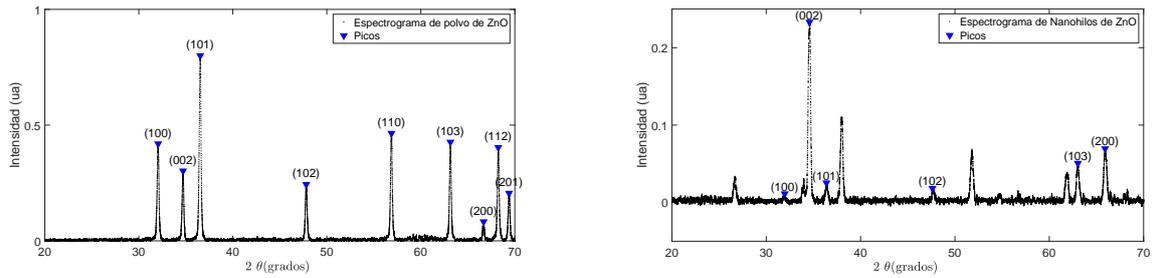


Fig. 3.2. Espectrogramas de rayos X de ZnO. Del polvo de ZnO a la izquierda y de los nanohilos a la derecha, en trazo negro, en el rango de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ . Se marcan encima de cada pico al plano que lo causa.

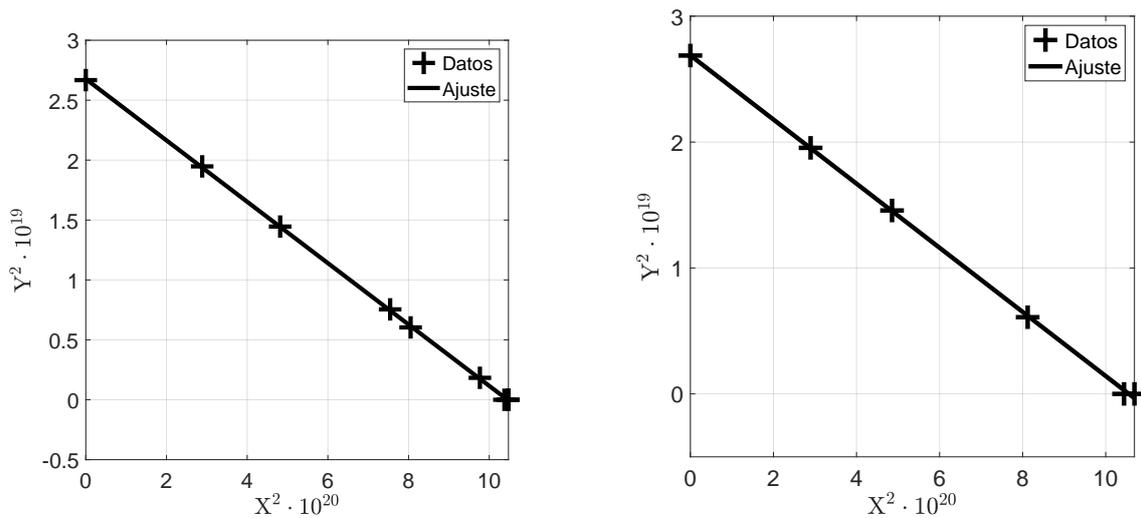


Fig. 3.3. Ajustes según la ecuación 3.2 para los datos obtenidos del difractograma del ZnO en polvo y en nanohilos a la izquierda y derecha respectivamente. De la ordenada en el origen de estos gráficos se obtuvo un valor de altura  $c = 0,517\text{nm}$  para las muestras en polvo y  $c = 0,519\text{nm}$  para los nanohilos. Por otro lado, de las pendientes se obtuvieron factores de empaquetamiento de  $\frac{c}{a} = 1,600$  para el polvo y  $\frac{c}{a} = 1,599$  para los nanohilos.

De esta forma, si graficamos los valores de  $Y^2$  respecto a los de  $X^2$ , obtendremos una recta decreciente de pendiente  $-(\frac{c}{a})^2$  y ordenada en el origen  $c^2$ , pudiendo obtener así los valores de factor de empaquetamiento  $\frac{c}{a}$  y la arista  $c$ .

Tras someter las muestras de óxido de Zinc en polvo y en nanohilos a rayos X, se obtuvieron los difractogramas de las figuras 3.2 para el polvo y para los nanohilos. En cada uno de ellos aparece la intensidad de los haces de Rayos X difractados respecto a los ángulos que recorrió la muestra en unidades  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ , en cada pico se indican los índices de Miller del plano causante de ese máximo.

Posterior a esto se aplicó la ecuación 3.2 utilizando la ecuación de Bragg 1.1 junto con la posición de cada pico se estimaron los valores de  $d_{hkl}$  para cada familia de planos (hkl).

Habiendo realizado esto, se graficaron los valores de  $Y^2$  respecto a  $X^2$  según la ecuación 3.2. De esta forma se obtuvieron los datos de representados para el polvo y los nanohilos con cruces en la figura 3.3, para el polvo a la izquierda y los nanohilos a la derecha. Tras

realizar en cada caso un ajuste por mínimos cuadrados, y estimar los valores de pendiente y ordenada en el origen, se encontró que el polvo de ZnO está constituido por celdillas de altura  $c = 0.517\text{nm}$  y factor de empaquetamiento  $\frac{c}{a} = 1,600$ . Por lo que refiere al ZnO en nanohilos, se encontró que tiene un  $c = 0.519\text{ nm}$  y un  $\frac{c}{a} = 1,599$ . De esta manera, si realizamos un promedio y un error medio de estos datos, encontramos que el ZnO, suponiendo que tiene una estructura hexagonal compacta, tiene un  $c = (0,518 \pm 0,001)\text{nm}$  y un factor de empaquetamiento de  $\frac{c}{a} = (1,60 \pm 0,01)\text{nm}$ . Estos valores tanto para coinciden con los referidos en [22].

Habiendo entrenado las técnicas básicas de manipulación del instrumental y procesamiento de datos, se continuó con el análisis de los compuestos grafénicos.

### 3.1. Difracción de Rayos X para materiales grafénicos

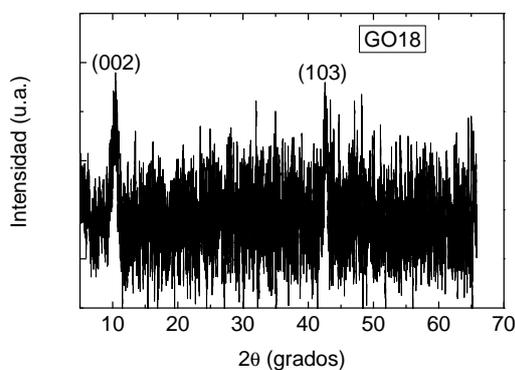
En la figura 3.4 aparecen los espectrogramas de GO18, GO20, GO22 rGO, Grafito y Compuesto X. Las intensidades de los rayos X difractados por los planos cristalinos aparecen en el rango de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  con el fin de localizar los picos que aparecen en la JPDS del grafito de la figura 1.10. Además, se indican los índices de Miller para el plano causante de cada pico.

Como se esquematiza en la figura 3.5, si aproximamos la estructura del grafito por un cilindro, podemos estudiar las distancias interplanares  $d_{002}$ , y las alturas de las cristalitas  $D_{00l}$  mediante los picos de difracción correspondientes a planos con índices de Miller de la forma [00l], mientras que para las dimensiones de las secciones transversales  $D_{hkl}$  sirven aquellos del tipo [hk0].

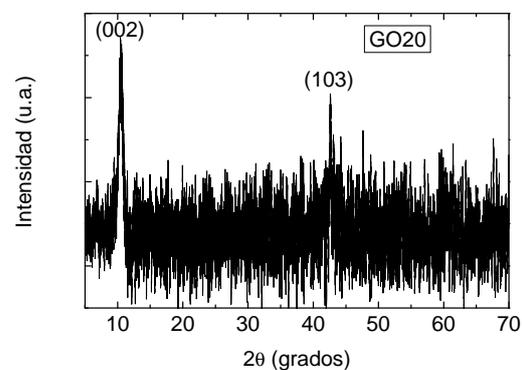
Con este modelo, lo primero que se realizó para todos los materiales fue aplicar las ecuaciones de Bragg 1.1 y de Scherrer 1.2 para estimar los espacios interplanares  $d_{002}$  y las alturas de las cristalitas  $D_{002}$ .

Para obtener los valores de posición y ancho de pico, se compararon los espectrogramas de cada material con el JCPDS del grafito de la figura 1.10. También se realizó un ajuste Gaussiano para el grafito, y Lorentziano para los demás materiales, revisando cuál es el ajuste con menor desviación estándar. De esta manera, con el ajuste se obtuvo el ancho de pico que permitió aplicar la ecuación de Scherrer 1.2. Una vez realizado este proceso, se obtuvieron los datos representados en la figura 3.6, donde aparecen los valores de distancia interplanar  $d_{002}$  en cuadrados, y de cristalita  $D_{002}$  como círculos. En todos los casos los resultados se expresan en nm y se muestran las barras de incertidumbre.

Si se observan los valores de  $d_{002}$ , aparecen tres zonas bien diferenciadas. Por un lado, las distancias  $d_{002}$  del GO18, GO20 y GO22, es decir los óxidos de grafeno, aparecen en la zona superior con promedios de valores superiores a 0.8nm. Por otro lado, aparece el material reducido como lo es el rGO en la zona media, y con menor distancia interplanar



(a) GO18



(b) GO20

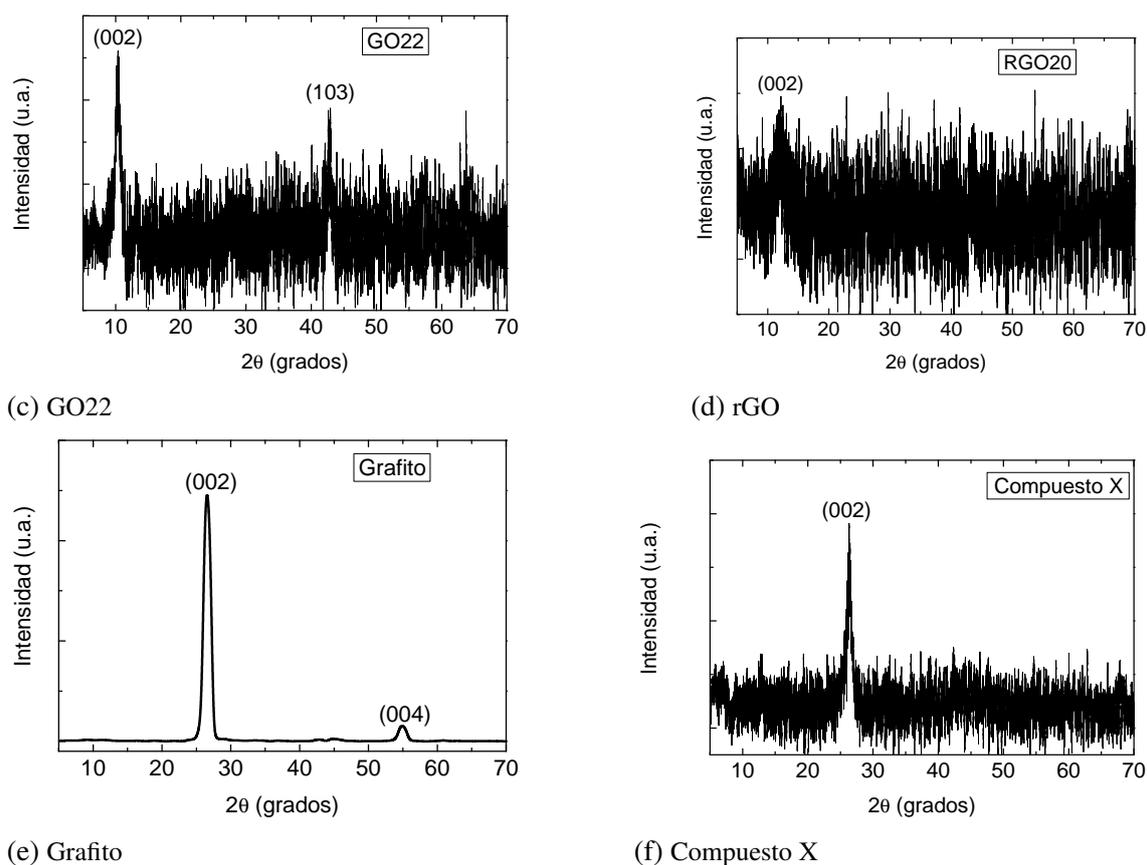


Fig. 3.4. **Difractogramas de rayos X para los materiales utilizados.** En cada caso se muestra la intensidad de los rayos X difractados respecto al ángulo  $2\theta$  en grados, también se indican los índices de Miller (**hkl**) para los planos causantes de cada pico de difracción.

(002) aparecen el grafito y el compuesto X, con valores menores a 0.4nm. Esto indica que estos últimos dos materiales tienen sus capas más cercanas unas de las otras, mientras que los óxidos grafénicos las tienen considerablemente más separadas. De esta forma, viendo que en todos los casos se trata de capas de grafeno, con composiciones de carbono semejantes, y por lo tanto fuerzas interplanares (de Van der Waals en el caso del grafito) semejantes, podemos deducir que existe un factor externo a las placas de carbono que las separa. Esto no debería llamar la atención, siendo que uno de los métodos típicos de elaboración de grafeno consiste en separar sus capas por la acción de óxidos. Así, probablemente lo que está generando este ensanchamiento en los óxidos grafénicos es la acción de moléculas entre los planos cristalinos, que sin embargo deben estar "seltas" ya que no demuestran la creación de alguna estructura cristalina que se revele en los difractogramas. Por otro lado, en el rGO se observa que la influencia de estas moléculas separadoras es ligeramente menor que en los óxidos, aunque notablemente superior a como lo es en el grafito y en el compuesto X. Esto se podría interpretar como que estos compuestos se tratan de óxidos, que si bien se destacan en los óxidos de grafeno, comienzan a decaer en el rGO tal como sería esperable siendo que este material está reducido. También esto adquiere sentido al observar que el grafito en estado puro no debe tener óxidos, y el

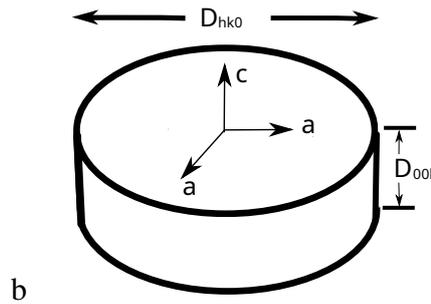


Fig. 3.5. **Esquema simplificado de las dimensiones del grafito.** Si suponemos que el grafito tiene igual dimensiones x e y:  $a=b$ , entonces podemos estudiar las dimensiones de sus caras transversales (tapas) a través de los picos de difracción de los planos (hk0). Para estimar su altura se utilizan los de la forma (001).

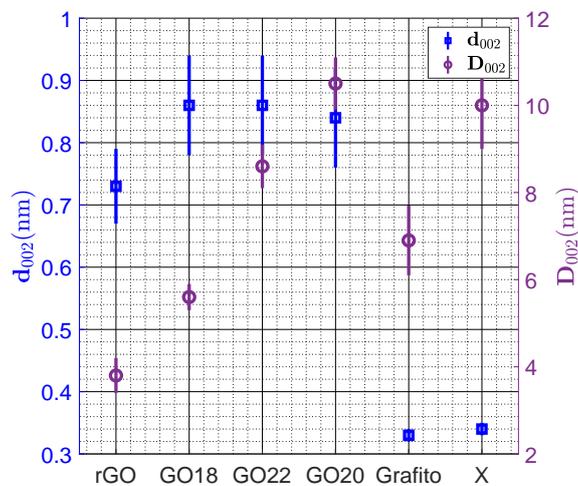


Fig. 3.6. **Distancias interplanares y tamaños de las cristalitas para los distintos materiales.** Los cuadrados indican los valores de distancia interplanar  $d_{002}$ , según Bragg, para el rGO, GO18, GO22, GO20, Grafito y compuesto X. Por otro lado, los círculos indican el tamaño de las cristalitas  $D_{002}$ , según Scherrer, para los mismos materiales. En ambos casos los resultados están expresados en nanómetros (nm), y las barras verticales sobre los puntos indican las incertidumbres del valor.

compuesto X guarda semejanza con el grafito en este sentido.

Por otro lado, comparando el resultado de la distancia interplanar  $d_{002} = (0,33 \pm 0,01)$  nm del grafito obtenida de la figura 3.6 con el valor de 0,34 nm de la figura 1.3c del artículo [2], se observa el último entra en el margen de incertidumbre del valor hallado en este trabajo. Lo mismo ocurre con el valor experimental más preciso aún de  $d_{002} = 0,336$  nm obtenido en el artículo [23].

A partir de los datos del gráfico de la figura 3.6, es posible obtener el número de capas  $N$  como  $N = \frac{D_{002}}{d_{002}} + 1$ . Estos valores se representan en el gráfico de la figura 3.7 con puntos, para cada material mientras que las barras verticales indican los márgenes de incertidumbre. También se ordenó a los materiales según su número de capas estimado, de menor a mayor. En este caso también se pueden distinguir tres regiones, la primera que está entre las 10 y

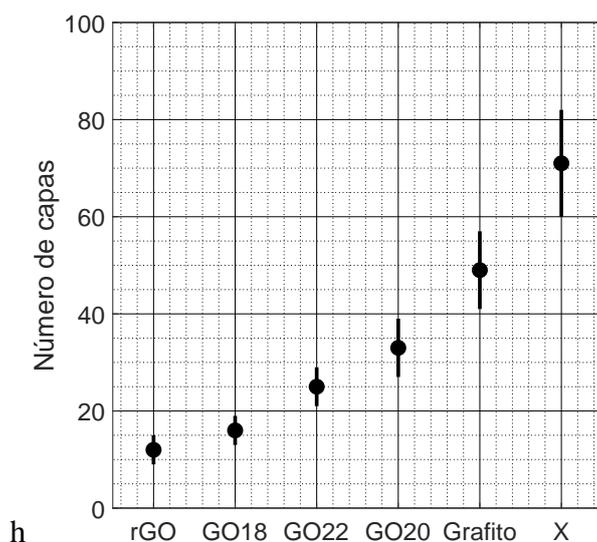


Fig. 3.7. **Número de capas en función del material utilizado.** Se presentan ordenados de menor a mayor número de capas. Los datos se expresan con los círculos, mientras que las barras verticales indican los márgenes de incertidumbre.

20 capas donde se ubican el rGO y el GO18, la segunda entre 20 y 40 capas donde están el GO20 y el GO22, y finalmente los materiales que tienen más de 40 capas que son el grafito y el compuesto X. Es esperable que el grafito tenga más capas que el resto de los grafenos (óxidos y reducido), siendo que el grafito por definición es una torre de placas de grafeno. Por otro lado, que el rGO tenga solo  $6 \pm 1$  capas también resulta esperable en un proceso de exfoliación química de grafito. En este proceso se debieron particionar las estructuras de grafito al máximo nivel posible, aunque de todas formas este número de capas estimado indica que el material aún está lejos de ser un grafeno de alta calidad mono o bicapa.

Finalmente, se destaca que el compuesto X es el que mayor cantidad de capas tiene. Este resultado, junto con que las distancias interplanares se asemejan a las del grafito, permiten intuir que se trata de una estructura análoga a la del grafito pero de mayor altura.

Continuando con el trabajo, para estudiar las secciones transversales del compuesto X y el grafito se estimaron las longitudes  $D_{100}$  de sus cristalitas. En este caso, para el grafito fue necesario realizar una deconvolución con curva lorentziana de los picos (100) y (101) como se muestra en la figura 3.8a. Allí se indican en trazos continuos la deconvolución lorentziana para los picos (100) con centro en  $42.7^\circ$ , y (100) con centro en  $45.7^\circ$ , también en trazo punteado se aparece la suma de los dos picos, que debería acercarse al trazo del espectrograma en la región de  $40^\circ$  a  $50^\circ$ . No obstante, para el compuesto X se observó que su espectrograma en la región entre  $41^\circ$  y  $44^\circ$  es ruidoso. Aún así, se ajustó una curva lorentziana a esta región, para buscar una aproximación a los parámetros del pico (100) en  $42.4^\circ$ .

Tras la aplicación de la ecuación de Scherrer 1.2, se obtuvieron las dimensiones de las tapas del grafito y el grafito. Los valores obtenidos se detallan en la figura 3.9, donde

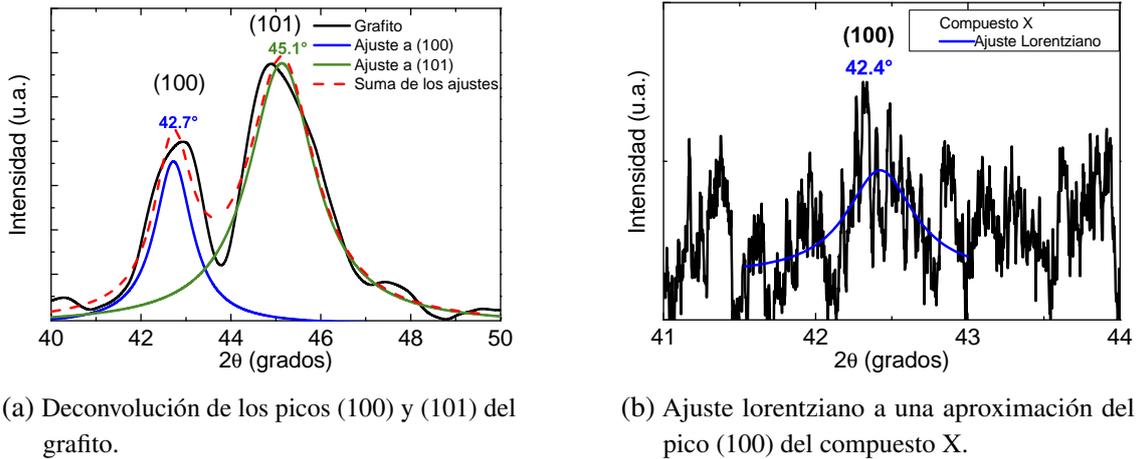


Fig. 3.8. **Detalles del análisis del pico (100)** Con estas observaciones se estudian las secciones transversales del grafito y el compuesto X.

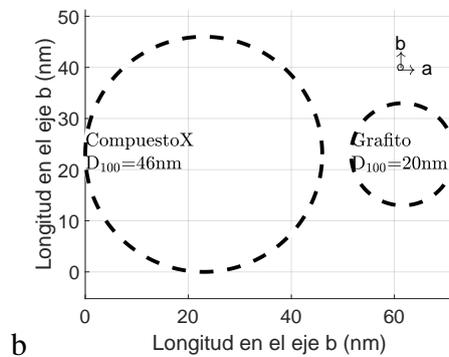


Fig. 3.9. **Esquema de las dimensiones transversales del Compuesto X y del Grafito.** Aparecen de forma esquemática el plano  $D_{100}$  para el compuesto X y el grafito, se suponen que son aproximadamente circulares. Los ejes indican longitudes en nm, **a** y **b** indican las direcciones de los ejes de abscisas y ordenadas respectivamente pero en el sistema cristalino, como se mencionó al principio del texto.

con círculos punteados se representan las dimensiones de las secciones transversales en  $D_{100} = 16nm$  y  $D_{100} = 8nm$  para el compuesto X y el grafito respectivamente. Se observa que el radio medio del compuesto X es el doble del radio del grafito, lo que sugiere que su área es aproximadamente cuatro veces superior. De esta manera, el compuesto X se trata de una estructura parecida a la del grafito pero con un área cuatro veces mayor y una altura también superior según se puede ver en la figura de tamaños 3.6. Esto indica que el material tiene propiedades de grafito en cuanto a número de capas y altura, pero también gráficas respecto al amplia área transversal que es una característica clave en un grafeno de calidad independientemente de su aplicación.

### 3.2. Espectroscopía Raman

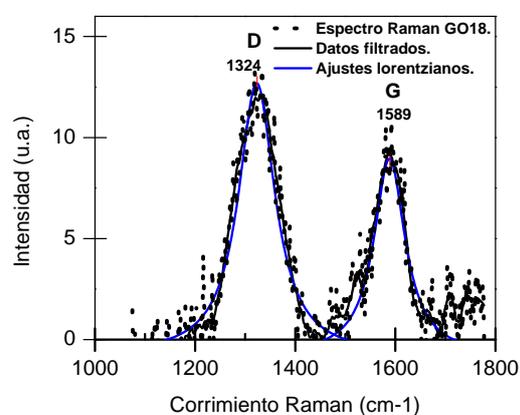
Los datos intensidad por dispersión Raman experimentales respecto al corrimiento Raman aparecen en puntos negros en la figura 3.10a para el GO18, en 3.10b para el GO20, en 3.10c para el GO22, en 3.10d para el rGO, en 3.10e para el grafito y finalmente en la subfigura 3.10f para el compuesto X. También en cada caso se indican las posiciones de las Bandas D, G y 2D (también llamada G'). Para todos los espectros tomados con el láser de longitud de onda 532 nm, se muestreó desde  $0\text{cm}^{-1}$  a  $3800\text{cm}^{-1}$  por lo que aparecen las tres bandas mencionadas. Mientras que para el caso del GO18 y GO20 el muestreo fue desde  $1000\text{cm}^{-1}$  a  $1800\text{cm}^{-1}$ , y solo se marcan las bandas D y G.

En todos los casos se realizó un ajuste lorentziano como el de la figura 1.11 representado en trazo continuo azul. Para el caso de los datos del GO18 y GO20, primero se realizó un filtrado representado en trazo continuo negro y luego se estimó la lorentziana sobre estos datos debido al ruido que presentaban los espectrogramas. Para los demás materiales, se realizó el ajuste directamente sobre los datos empíricos.

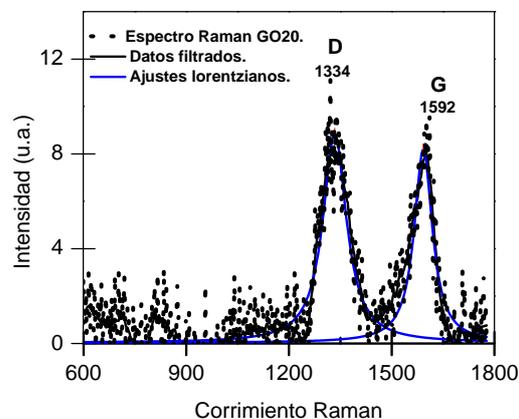
Posterior a esto, se determinaron las longitudes de defecto L para cada material y se representaron los datos en la figura 3.11. Los puntos negros de la figura 3.11 relacionan la longitud de defecto L en nanómetros, para cada material.

Analizando la gráfica, se observa que los materiales con menor cantidad de defectos son el GO18 al que le sigue el rGO. Por el otro extremo, se encuentran el GO20 y el GO22 como los que tienen mayor cantidad de defectos. Para las mallas gráficas, se consideran como impurezas los grupos de átomos que no sean carbono.

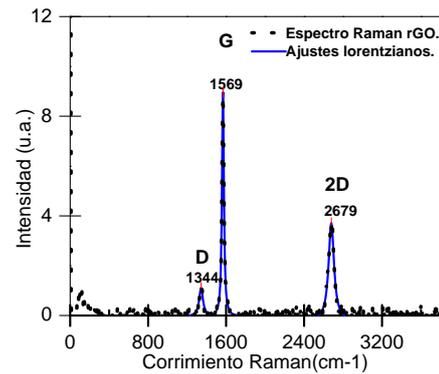
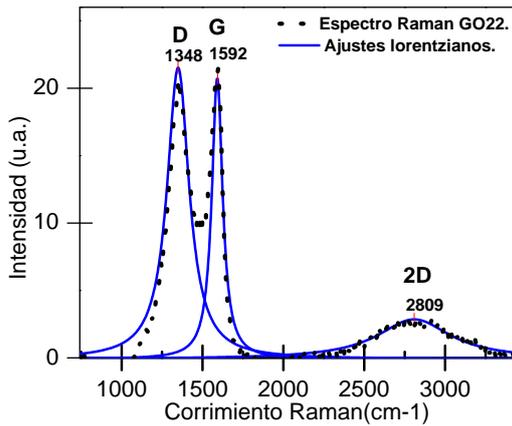
Los materiales gráficas caracterizados tienen un origen por oxidación, por lo que en general deberían tener grupos funcionales con hidrógeno y oxígeno. A la vez la reducción de los óxidos de grafeno, elimina parte de estos grupos. Por esto resulta entendible que el óxido de grafeno de 2022 GO22 esté entre los materiales con más defectos (grupos funcionales OH). Mientras que por otro lado, que el GO18 sea el material con mayor longitud de defecto puede deberse a que los últimos cuatro años fueron suficientes para su



(a) GO18

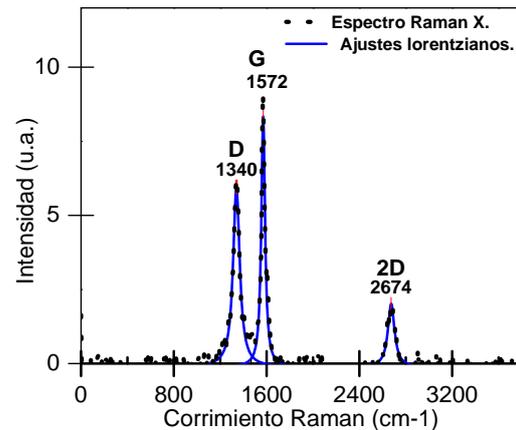
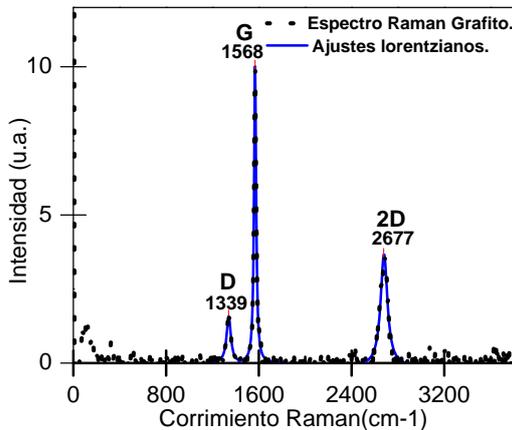


(b) GO20



(c) GO22

(d) rGO



(e) Grafito

(f) Compuesto X

reducción y posterior pérdida de grupos OH. A la vez, la retirada artificial de estos defectos mediante reducción originando rGO haga de este material otro de los que tienen mayor longitud de defecto.

Por otro lado el GO20 es el más impuro de los materiales utilizados. A simple vista, podría parecer extraño que siendo más viejo que el GO22 y por lo tanto habiendo tenido más tiempo que el último para perder sus grupos funcionales OH, siga siendo menos puro. Sin embargo, estos materiales no tuvieron el mismo origen por lo que esta comparación es inválida. Además, viendo lo que ocurrió con el GO18 a través de los años se puede conjeturar que en un instante inmediato a su síntesis, el material estaba suficientemente oxidado como para que aún habiendo pasado alrededor de dos años siga siendo más impuro que el GO22. Otra idea puede ser que el material haya estado guardado en condiciones de excelente preservación.

Finalmente, el grafito y el compuesto X están en el medio de los dos extremos respecto a la cantidad de impurezas. Esto es razonable para el grafito, puesto que no fue sometido a ningún tipo de tratamiento de oxidación y sus defectos son de origen natural.

La aplicación de la Espectroscopía Raman para la estimación del número de capas de los materiales no fue posible para este trabajo. Posiblemente el problema radica en que los

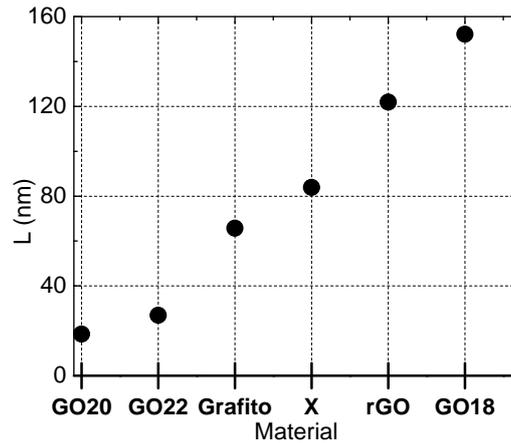


Fig. 3.11. **Longitudes de defecto en para cada material.** Se detalla la longitud de defecto de cada material en nanómetros (nm). Una mayor longitud de defecto significa una mayor pureza del material, es decir un mayor parecido a una lámina de carbono grafénica.

espectros Raman de los materiales con un número de capas de grafeno superior a cinco, se vuelven indistinguibles del grafito. Si bien se encontraron diferencias que indicaban variaciones en la composición, y cantidad de defectos, no fue posible encontrar un patrón claro al estudiar las dependencias de las bandas 2D y G respecto al número de capas brindado por modelos previos como los propuestos en [24] donde el máximo es de tres capas, o en [25] donde se tratan grafenos mono y bicapas. Tampoco fue posible encontrar un modelo al contrastar los datos de las bandas mencionadas, tales como áreas de los picos, anchos, alturas y los cocientes de dichas propiedades para ambas bandas, con los valores del número de capas estimados por difracción de Rayos X. Esto puede deberse también a la poca cantidad de espectros con distintas capas estudiados como para poder desarrollar un nuevo modelo, que permita calcular el número de capas para materiales grafénicos con más de cinco capas apiladas, y variaciones en su composición.

### 3.3. Ultravioleta - Visible (UV-Vis)

La técnica de UV-Vis fue aplicada únicamente el óxido de grafeno de 2022, GO22. La gráfica de la figura 3.12 representa el porcentaje de luz UV-Vis absorbida por la solución de GO22, en función de la longitud de onda.

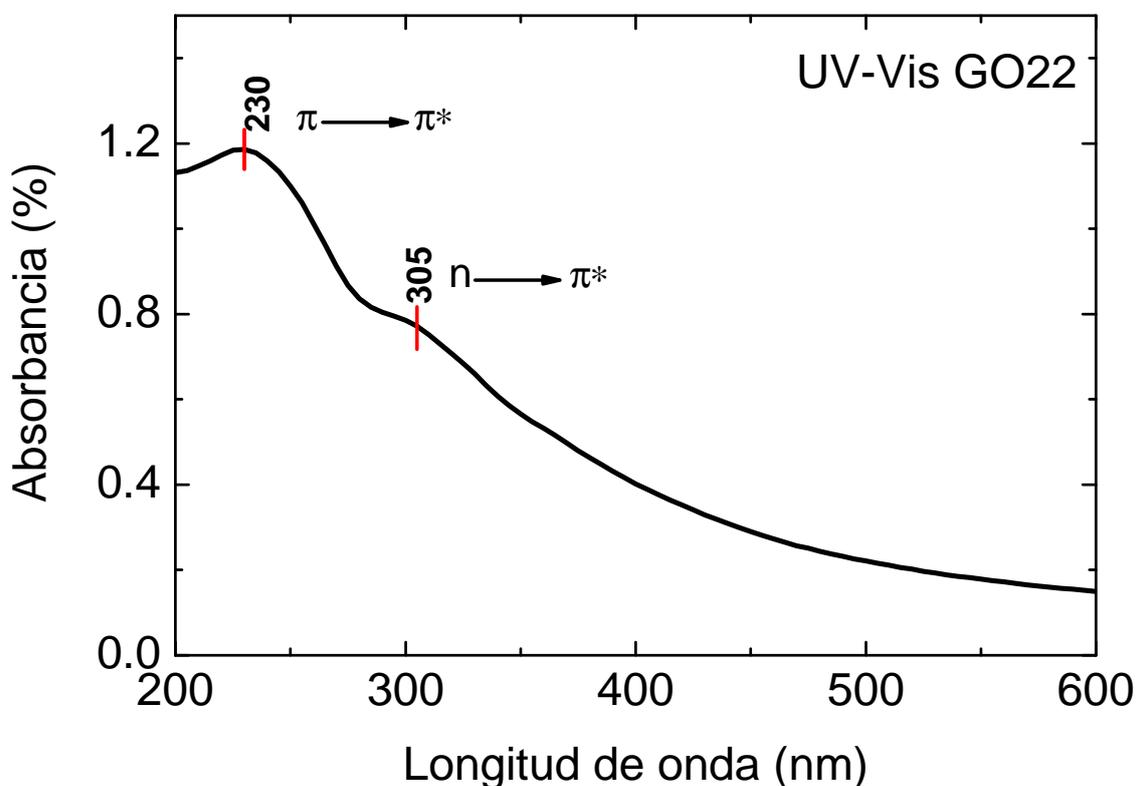
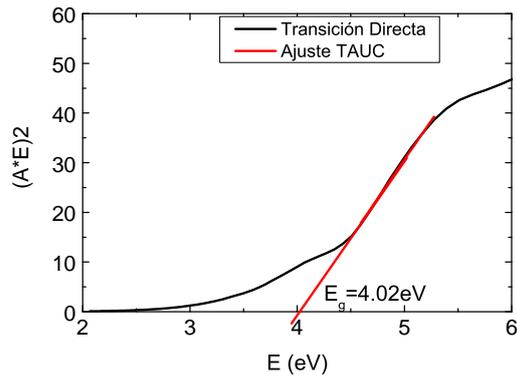


Fig. 3.12. Absorbancia UV-Vis en función de la longitud de onda para el GO22. Se observa un pico en 229 nm producido por la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , y un hombro centrado en 305nm producto de la transición  $n \rightarrow \pi^*$ .

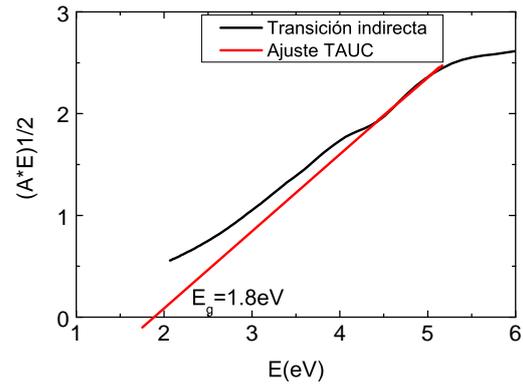
En la figura 3.12 se destacan dos regiones. La primera se trata de un pico centrado en 230nm, debido a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los electrones de los doble enlaces C=C del grafeno. Por otro lado, en 305nm se marca un hombro ocasionado por la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . A partir de este gráfico, se extrajo la información necesaria para aplicar la ecuación 1.9 y el método TAUC indicados en la figura 3.13.

#### Método TAUC

A partir de los datos de absorbancia en función de la longitud de onda, representados en el gráfico de la figura 3.12 se pudo obtener el producto de la absorbancia A con la energía de cada fotón E incidente sobre la solución de GO22. Se probaron los resultados aplicando la ecuación 1.9 con los valores  $n = \frac{1}{2}$  suponiendo transición directa en el gráfico de la figura 3.13a, y lo mismo pero con  $n = 2$  suponiendo transición indirecta en 3.13b. En ambos casos, estos valores están representados en trazo negro continuo.



(a) Transición directa.



(b) Transición indirecta.

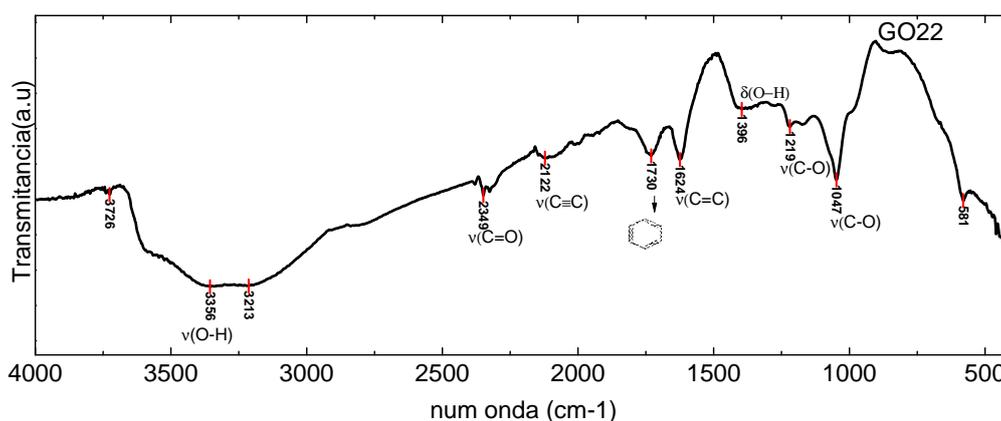
Fig. 3.13. **Gráficos TAUC en negro del GO22** . En el caso (a) se supone que el GO22 presenta transición directa, y en el (b) indirecta. La extrapolación en rojo de la región lineal del gráfico permite obtener la energía de banda prohibida  $E_g$  del GO22 como la raíz de la recta. Para el caso de transición directa se obtiene un valor de  $E_g = 4,02eV$  y para la indirecta  $E_g = 1,8eV$

Como sugiere el método TAUC, para ambas gráficas de 3.13 se buscó la región con crecimiento lineal y se extrapoló con la línea roja en cada caso hasta el eje de abscisas. Se halló que en el caso de que la transición fuese directa la energía de banda prohibida para el GO22 es de  $E_g = 4,02eV$  mientras que si fuese indirecta tomaría un valor de  $E_g = 1,8eV$ .

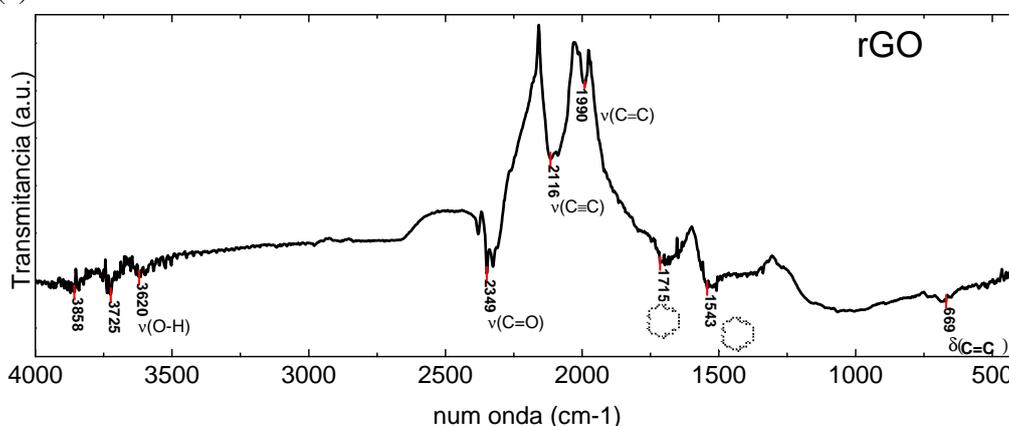
### 3.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Se muestran los espectros FTIR para el GO22 en 3.14a y para el rGO en 3.14b. También para el grafito en 3.14c y para la muestra X en 3.14d. En todos los casos se detalla la transmitancia en unidades arbitrarias (a.u.) respecto al número de onda de infrarrojo utilizadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

Para cada caso se marcaron los picos y los movimientos de los grupos funcionales que las originaron tal como se indica en la tabla 1.1. Se indicaron las posiciones con líneas rojas, el número de onda correspondiente y un esquema del grupo funcional para cada caso.



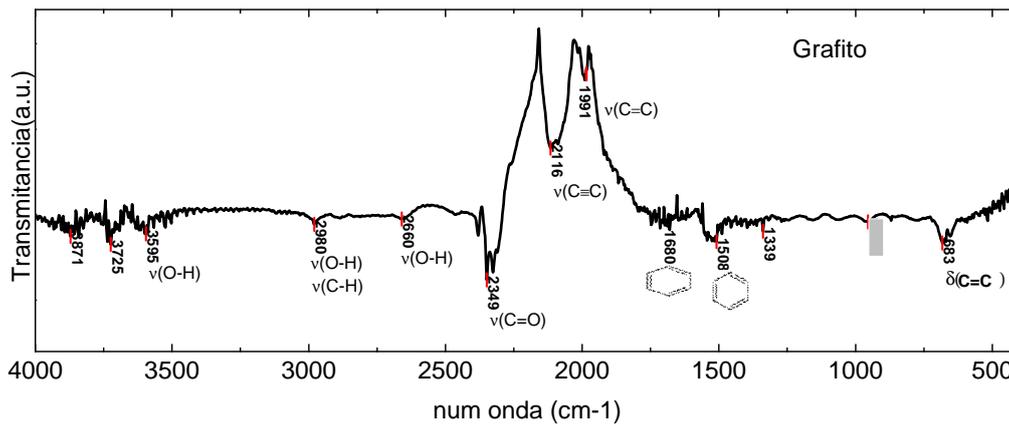
(a) FTIR GO22



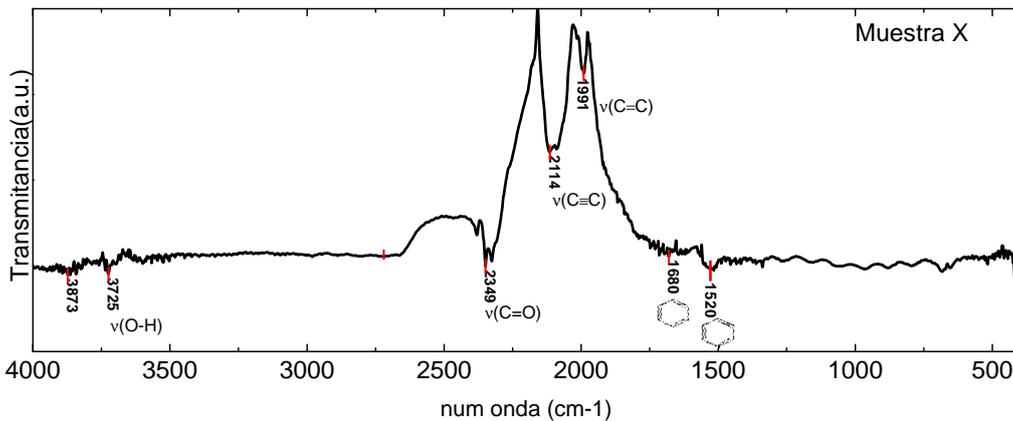
(b) FTIR rGO

Observando el espectro FTIR del GO22 en 3.14a, se encuentra un pozo aproximadamente en la región entre  $3726\text{cm}^{-1}$   $3213\text{cm}^{-1}$ , con un mínimo en  $3356\text{cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración stretching del grupo funcional O-H. Si bien este grupo funcional se puede encontrar en multitud de materiales químicos como el alcoholes o fenoles, es más probable que se deba a moléculas de agua entre las láminas grafénicas del GO22. Las vibraciones bending de este mismo grupo funcional aparecen en  $1396\text{cm}^{-1}$

En el análisis del espectro se encontraron también presencias de grupos C=O en  $2349\text{cm}^{-1}$ , y C-O en  $1219\text{cm}^{-1}$  y  $1047\text{cm}^{-1}$ . Estos enlaces entre carbonos y oxígenos, reafirma que el GO22 está compuesto por carbonos oxidados. Sin embargo, en  $1730\text{cm}^{-1}$



(c) FTIR Grafito



(d) FTIR Muestra X

Fig. 3.14. **Espectros infrarrojo con transformada de Fourier.** Se muestran en el rango de números de onda  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$ , para el GO22 en 3.14a, para el rGO en 3.14b, para el grafito en 3.14c, y para la muestra X en 3.14d. Se indican picos de absorción, sus correspondientes grupos funcionales y modos vibracionales.

se encontró la presencia de anillos hexagonales de carbonos con enlaces simples y dobles alternados, tal como debería ser la estructura del grafeno. La presencia de este tipo de grupos es compatible con la aparición de las bandas G en el espectro Raman de la figura 3.10c ocasionadas por vibraciones de este tipo de anillos.

Estas dos observaciones nos que el GO22 puede estar compuesto de láminas de grafeno contaminadas con grupos funcionales oxigenados y agua. Esto es esperable tomando en cuenta la identidad del material y el método típico de producción, y coincide con los corrimientos del pico (002) observados en el análisis de rayos X en la figura 3.6 donde una molécula parecía ser la causante, posiblemente se trate de agua.

Por el otro lado, al analizar el espectro FTIR del rGO en la figura 3.14b se observa que el pozo donde en el GO22 presentaba grupos O-H no aparece para el rGO. En cambio, aparece un pico de baja amplitud y rango respecto a otros picos más prominentes, en  $3620\text{cm}^{-1}$  debido a movimientos stretching del grupo O-H. Esto sugiere que el agua no es un componente principal del rGO.

Sin embargo, sí vuelven a aparecer grupos C=O en  $2349\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que aunque el óxido de grafeno ha sido reducido para generar este material aún quedan impurezas y grupos oxigenados.

Por el otro lado, los mínimos relevantes en el rGO aparecen con los grupos alquinos y alquenos en  $2116\text{cm}^{-1}$  y  $1990\text{cm}^{-1}$  respectivamente, indicando una fuerte presencia de carbonos con enlaces triples y dobles. Estos enlaces triples carbono-carbono no aparecieron en el GO22. Finalmente, se repite la aparición de los anillos carbonosos con enlaces simples y dobles alternados en  $1715\text{cm}^{-1}$  y  $1543\text{cm}^{-1}$ . También aparece un pico en  $669\text{cm}^{-1}$  ocasionado por movimientos bending de grupos alquenos.

Con estos datos sobre el espectro FTIR del rGO, se nota la relevancia de los grupos carbonados respecto a lo que eran en el GO22. Esto indica que la composición y estructura del rGO es más parecida a la del grafeno que el GO22, con algunos grupos oxigenados contaminantes. Si bien no es un grafeno de alta pureza, es el material que más se le parece respecto a su composición.

Comparando los cuatro espectros FTIR, se puede notar que las morfologías de los FTIR del rGO, el Grafito e incluso el compuesto X son semejantes.

En el grafito se vuelve a encontrar la poca prominencia del pico O-H en  $3595\text{cm}^{-1}$ , y la aparición de los mínimos ocasionados por los grupos C=O alquinos y alquenos en las mismas regiones que en el rGO. También se observan los picos causados por los anillos carbonados con enlaces alternados en la misma región que en el rGO. Estas semejanzas son razonables si se tiene en cuenta que el rGO es un material semejante estructuralmente al grafeno y el grafito está compuesto por láminas de grafeno. Sin embargo, en el espectro del grafito se notaron picos ocasionados por grupos O-H en  $2660\text{cm}^{-1}$  y aparecen otros grupos en  $2980\text{cm}^{-1}$  que podrían tratarse de O-H o grupos alcanos. Por otro lado, aparece nuevamente como en el rGO el grupo pico por bending del C=C en  $683\text{cm}^{-1}$ .

La mayoría de los picos principales del rGO y el grafito se vuelven a observar en el espectro FTIR compuesto X en la figura 3.14d. Esto sugiere que el material incógnita tiene un nuevo parecido estructural y de composición que el grafito.

### 3.5. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersa.

Como último método de caracterización, se tomaron imágenes del GO22, Grafito, rGO y muestra X por la técnica de MEB. También, para determinar los porcentajes de átomos de cada muestra, se utilizó la técnica de EED. Sin embargo, la sensibilidad de los instrumentos no permitió detectar trazas de hidrógeno, presente en varios grupos funcionales según la técnica FTIR, ni eventualmente helio (aunque este material inerte no tendría en principio porqué encontrarse en las muestras).

Las imágenes MEB del GO22 se muestran en la figura 3.15. Aparecen con 1000X y 8000X (X significa aumentos), en la imagen de 1000 aumentos se remarca en rojo la región que se fotografió a 8000X. En la última se destaca una estructura de tipo mallas, típica de los materiales grafénicos como la de la fotografía MEB de la introducción 1.4.

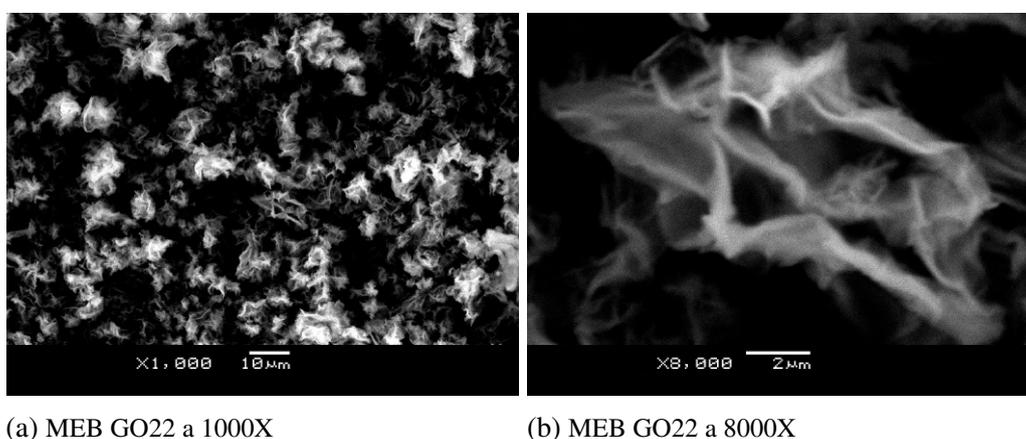


Fig. 3.15. **Fotografías MEB del GO22 con 1000 y 8000 aumentos.** En la de 1000 aumentos se marca con rojo la región que se fotografió a 8000 aumentos posteriormente. En la última, si se observa detenidamente se puede notar la estructura tipo láminas típica de los compuestos grafénicos.

GO22	Grafito	rGO	Muestra X
C 52.354 ± 0.898	C 99.729 ± 1.117	C 89.207 ± 0.970	C 86.450 ± 1.416
O 46.437 ± 1.414	—————	O 10.733 ± 1.494	O 13.360 ± 2.458
S 1.144 ± 0.053	S 0.080 ± 0.034	—————	Sr-L 0.026 ± 0.033
Mn 0.066 ± 0.023	Si 0.191 ± 0.066	Si 0.060 ± 0.022	Si 0.164 ± 0.042

Tabla 3.1. Composición porcentual de los diferentes elementos presentes en cada una de las muestras. Se destacan las presencias de Carbono y Oxígeno, además de impurezas como el Si, Sr, S, Mn.

Por otro lado, los datos de EED se detallan en la tabla 3.1 donde se muestran los porcentajes atómicos en cada muestra de los elementos encontrados y sus porcentajes de error. En las primeras dos filas aparecen los porcentajes de carbono (C) y de oxígeno (O) en cada

muestra, sin embargo en los últimos dos renglones aparecen otros elementos encontrados. En todos los casos se encuentra que el elemento predominante es el Carbono, algo esperable en un compuesto carbonoso. Esto cambia en las proporciones de oxígeno, el material que más proporción de oxígeno tiene es el GO22, al que le sigue el compuesto X y finalmente el rGO. Respecto al GO22 es entendible estas cantidades de oxígeno, que probablemente provengan de los grupos funcionales identificados por técnicas FTIR en los grupos OH, y en definitiva es un óxido. Sin embargo, estas proporciones decaen casi cinco veces en el caso del rGO, algo que también es esperable siendo que se trata de un material reducido. Lo novedoso es la cantidad relativa de oxígeno en la muestra X, semejante a la del rGO. Esto podría indicar que el proceso de elaboración del material X fue análogo al de la reducción de un óxido de grafeno, agregando esta vez un parecido con el óxido de grafeno reducido. Finalmente, no se encontraron átomos de oxígeno en el grafito.

También se notaron la presencia de algunas trazas de Azufre, Estroncio (Sr), Silicio (Si) y Manganeso (Mn). Sin embargo, en todos los casos son menores al 2 %.

De este último análisis, se destaca que la muestra X tiene porcentajes de oxígeno parecidos al rGO. Además, por las características en los análisis FTIR, Raman y difracción de rayos-X se puede concluir que es un material parecido al grafito, formado por láminas de mayor área que las de un grafito típico y que probablemente en su proceso de elaboración haya pasado por ser un óxido grafénico con posterior reducción.

## 4. CONCLUSIONES

Mediante la utilización de diversas técnicas de caracterización de materiales, se estimaron las propiedades y la estructura de una serie de materiales carbonosos y del óxido de Zinc. Entre estos materiales se encontraron óxido de de grafeno elaborados en 2018, 2020 y 2022, (GO18,GO20,GO22 respectivamente) así como grafito, óxido de grafeno reducido (rGO) y un material desconocido al que se etiquetó como muestra X. Las técnicas estructurales como la *Difracción de Rayos-X* y la *Espectroscopía Raman* permitieron conocer las distancias interplanares, los tamaños de las cristalitas y las longitudes de defecto de los materiales. Estos arrojaron que la distancia  $d_{002}$  entre las láminas de carbono toma un valor de  $d_{002} = (0,33 \pm 0,1)\text{nm}$ , valor que se muestra semejante al obtenido en otros trabajos sobre el tema. Así mismo, se obtuvo que el compuesto X tiene un área transversal cuatro veces mayor al grafito, pero tiene un número de capas mayor. Esto lo dota de una característica grafénica como es el gran área transversal, aunque no tiene sus propiedades debido al elevado número de capas (más de 70). También se observó que los óxidos de grafeno estudiados, principalmente el más reciente GO22, tienen una distancia interplanar  $d_{002}$  de más del doble que la del grafito. Probablemente a consecuencia de la presencia de grupos funcionales O-H, detectados por técnica *Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier*. Esto entra en concordancia con que la longitud de defecto del GO20 y GO22 son de las menores, por lo que el número de impurezas en este material es mayor que en el resto, probablemente debida a estos grupos O-H hallados. También se logró estimar el bandgap del GO22 utilizando *Espectroscopía Óptica UV-Visible* y el método TAUC, obteniéndose un valor de  $E_g = 1,8\text{eV}$  para el caso en que las transiciones de electrones sean indirectas (lo cuál según las fuentes citadas es común en este tipo de materiales), mientras que en el caso de que fuesen directas este valor asciende a  $E_g = 4,02\text{eV}$ . Finalmente se obtuvieron imágenes del GO22 con *Microscopía Electrónica de Barrido*, lo que demostró su estructura de capas, algo esperado en un compuesto grafénico. Así mismo, con la técnica de *Espectroscopía de Energía Dispersa*, se demostró la gran presencia de oxígeno en los óxidos de grafeno y su baja presencia en el grafito. Sin embargo, el compuesto X mostró un porcentaje de oxígeno semejante al del rGO, lo que finalmente sugirió que se trata de un material semejante al grafito en cantidad de capas, y semejante al óxido de grafeno reducido por el área de las mismas y la presencia de oxígeno.

El número de capas solo pudo ser estimado por la técnica de Rayos-X, lo que arrojó que el número de capas en todos los casos es superior a cinco. Este número vuelve a los espectros Raman de los demás grafénicos, casi indistinguibles del espectro raman del Grafito, por lo que no se pudo estimar el número de capas por este medio. Una forma de resolver esto, sería utilizar grafenos bicapa o monocapa. En definitiva, de calidad superior.

Además de los resultados principales para los materiales grafénicos, se realizó una

caracterización estructural del ZnO en polvo y en nanohilos, el cual tiene una estructura hexagonal compacta. Se obtuvo que la altura de estos hexágonos es de  $c = (0,518 \pm 0,001)\text{nm}$  y un factor de empaquetamiento de  $\frac{c}{a} = (1,60 \pm 0,01)\text{nm}$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Venter, “Non-destructive characterization of materials and components with neutron and X-ray diffraction methods,” *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 115, págs. 925-930, oct. de 2015. doi: [10.17159/2411-9717/2015/v115n10a4](https://doi.org/10.17159/2411-9717/2015/v115n10a4).
- [2] D. Stefanescu, G. Alonso, P. Larranaga, E. Fuente y R. Suárez, “On the crystallization of graphite from liquid iron-carbon-silicon melts,” *Acta Materialia*, vol. 107, págs. 102-126, mar. de 2016. doi: [10.1016/j.actamat.2016.01.047](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.047).
- [3] W. Oelen. “Graphite Crystal.” (), dirección: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0>.
- [4] P. TEAM. “Graphene vs Graphite.” (), dirección: <https://psiberg.com/graphene-vs-graphite/>.
- [5] D. Zhao, X. Wang y D. Wu, “Enhanced Thermoelectric Properties of Graphene/Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> Composites,” *Crystals*, vol. 7, n.º 3, pág. 71, feb. de 2017. doi: [10.3390/cryst7030071](https://doi.org/10.3390/cryst7030071). dirección: <http://dx.doi.org/10.3390/cryst7030071>.
- [6] M. S. A. Bhuyan, M. N. Uddin, M. M. Islam, F. A. Bipasha y S. S. Hossain. “Synthesis of Graphene.” (2015).
- [7] X.-Y. Wang, A. Narita y K. Müllen, “Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes,” *Nature Reviews Chemistry*, vol. 2, pág. 0100, dic. de 2017. doi: [10.1038/s41570-017-0100](https://doi.org/10.1038/s41570-017-0100).
- [8] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, trad. por J. A. Peris y J. de la Rubia Pacheco. Editorial Reverté, 1995.
- [9] M. Bedzyk, *361: Crystallography and Diffraction*, n.d. dirección: <https://msecore.northwestern.edu/361/361text.xhtml>.
- [10] H. P. Klug y L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd. Wiley, 1974.
- [11] M. ( Cdang (original), *Miller Indices Cubes*, CC BY-SA 3.0 license, n.d. dirección: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Miller\\_Indices\\_Cubes.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Miller_Indices_Cubes.svg).
- [12] U. of Cambridge. “Production and Measurement of X-rays.” (), dirección: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/production.php>.
- [13] I. C. for Diffraction Data, *PDF Database*, PCPDFWIN v. 2.02, 1999.
- [14] b. o. w. o. U. Moxfyre. “Raman Energy Levels.” (), dirección: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Raman\\_energy\\_levels.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Raman_energy_levels.svg).

- [15] F. Rosenburg, E. Ionescu, N. Nicoloso y R. Riedel, “High-Temperature Raman Spectroscopy of Nano-Crystalline Carbon in Silicon Oxycarbide,” *Materials*, vol. 11, n.º 1, pág. 93, 2018. doi: [10.3390/ma11010093](https://doi.org/10.3390/ma11010093). dirección: <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/1/93>.
- [16] R. Trusovas, G. Raciukaitis, G. Niaura, J. Barkauskas y R. Pauliukaite, “Recent Advances in Laser Utilization in the Chemical Modification of Graphene Oxide and Its Applications,” *Advanced Optical Materials*, vol. 4, n/a-n/a, oct. de 2015. doi: [10.1002/adom.201500469](https://doi.org/10.1002/adom.201500469).
- [17] A. G. Marrani, R. Zanoni, R. Schrebler y E. A. Dalchiele, “Toward Graphene/Silicon Interface via Controlled Electrochemical Reduction of Graphene Oxide,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n.º 46, págs. 25 927-25 932, 2015. doi: [10.1021/acs.jpcc.5b08510](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08510).
- [18] J. McMurry, *Química Orgánica*. CENGAGE Learning, 2008, pág. 1224.
- [19] InstaNANO, *FTIR Functional Group Database Table with Search - InstaNANO*, <https://instanano.com/all/characterization/ftir/ftir-functional-group-search/>, Accessed on May 2, 2023, n.d.
- [20] W. Commons. “Band gap comparison.” (), dirección: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Band\\_gap\\_comparison.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Band_gap_comparison.svg).
- [21] S. Joseph, J. Agumba, F. Keheze y G. Katana, “Tuning the Band Gap Energy of Reduced Graphene Oxide Using Biopolymer Chitosan for High Power and Frequency Device Applications,” vol. 7, ene. de 2019.
- [22] T. Togashi et al., “Material-binding peptide application—ZnO crystal structure control by means of a ZnO-binding peptide,” *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 111, n.º 2, págs. 140-145, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2010.09.013>. dirección: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389172310003221>.
- [23] J.-C. Charlier, X. Gonze y J.-P. Michenaud, “Graphite interplanar bonding: electronic delocalization and van der Waals interaction,” *Europhysics letters*, vol. 28, n.º 6, pág. 403, 1994.
- [24] D. Parobek, G. Shenoy, F. Zhou, Z. Peng, M. Ward y H. Liu, “Synthesizing and Characterizing Graphene via Raman Spectroscopy: An Upper-Level Undergraduate Experiment That Exposes Students to Raman Spectroscopy and a 2D Nanomaterial,” *Journal of Chemical Education*, vol. 93, n.º 10, págs. 1798-1803, oct. de 2016. doi: [10.1021/acs.jchemed.6b00198](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00198). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00198>. dirección: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00198>.
- [25] J. Hodkiewicz. “Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy.” (), dirección: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D19505~.pdf>.

[26] OpenAI, *ChatGPT*, <https://openai.com/blog/dall-e-3/>, 2023.

Como ayuda en la corrección del código de Overleaf, para mejorar la eficiencia de la redacción se utilizó la inteligencia artificial:[26]

## APÉNDICE

### 4.1. Programas utilizados en MATLAB

Los siguientes elementos de MATLAB sirven para eliminar los efectos de fluorescencia en los espectrogramas de Rayos X, eliminar la banda  $K_{\beta}$  y si se desea también el ruido del instrumento. En caso de que esto último no sea deseable, se debe colocar cuando el script lo pida: "Factor de suavizado igual a cero.

La **FUNCIÓN** debe guardarse en un script de matlab con el nombre "corrijo". Posteriormente debe guardarse en una misma carpeta junto con el **PROGRAMA** y el archivo en formato .txt ASCII de los datos del difractograma directos de la máquina.

Este programa se elaboró a partir de otro suministrado por personal del Instituto de Física de Facultad de Ingeniería.

#### 4.1.0.1. FUNCIÓN

```
1
2 function [Theta, Ia1, Ia2] = corrijo(t,I)
3
4 %*****
5 %       Numerical MONOCHROMATOR 2      *
6 %       Iterative version              *
7 %       Extracts alpha-1 contribution  *
8 %       from alpha-1/alpha-2 XRD data  *
9 %*****
10
11 Niter=6;
12 %creating vectors and variables from data:
13 T = t*pi/360;
14 F = I;
15 N = length(T);
16 Tmin = min(T);
17 Tmax = max(T);
18 Tstep = (Tmax-Tmin)/(N-1);
19 %ThetaSTEP = Tstep*180/pi;
20
```

```

21 %useful parameters:
22 l1 = 1.5406;
23 l2 = 1.5444;
24
25 % l1 = 1.
26 % l2 = 1.789
27
28 alpha = l1/l2;
29 %alpha1/alpha2 ratio r:
30 r=2.0408;
31
32 %"FILTERING":
33 Ia1=F;
34 for n=1:Niter
35     for i=1:N
36         tt=asin(alpha*sin(T(i)));
37         dt=T(i)-tt;
38         di=round(dt/Tstep);
39         ii=i-di;
40         if ii>=1
41             Ia1(i)=F(i)-1/r*Ia1(ii);
42         else
43             Ia1(i)=F(i)*r/(1+r);
44         end
45     end
46 end
47 Ia2=F-Ia1;
48 Theta = t;
49
50 end

```

#### 4.1.1. PROGRAMA

```

1 % VERSION 2 procesador: ESTE SCRIPT JUNTO CON LA FUNCION
   "CORRIJO" FILTRA LA BANDA K ALPHA2 DEL COBRE Y
   ELIMINA LA LINEA BASE.
2 clc
3 clear all
4 close all
5 \%

```

```

6  \%% MENSAJE AL QUE USE ESTO: ESTE SCRIPT AGARRA LOS
    DATOS EN BRUTO DE XRD, LES FILTRA LA K-BETA Y LES
    QUITA LA
7  %% LINEA DE BASE
8
9  %%Â¿NO TOCAR LA FUNCION "CORRIJO"! SOLO LLENAR EJECUTAR
    EL SCRIPT CON LOS
10 %%DATOS Y LA FUNCION CORRIJO.m EN UNA MISMA CARPETA Y
    RELLENAR LO QUE VA
11 %%PIDIENDO
12
13 theta1=str2double(inputdlg('Angulo inicial(Â°)')); %
    angulo de arranque
14 theta2=str2double(inputdlg('Angulo final(Â°) '));
15 omega=str2double(inputdlg('Velocidad angular(Â°/s) '));
    %velocidad angular en grados
16 n=str2double(inputdlg('Factor de suavizado'));% factor
    de suavizado: JUGAR CON ESTO, ES EL FACTOR DEL COMANDO
    SMOOTH
17 WS=2;%Window Size esto dejarlo asi que queda bastante
    bien.
18 SS=1;
19 %
20 %
21 ing1=[theta1,theta2,omega,n]
22 ing=array2table(ing1,'VariableNames',{'theta1','theta2',
    'w','suavizado'});
23 f=figure('Name','Datos Ingresados','NumberTitle','off');
24 u=uitable(f,'Data',ing{:,:},'ColumnNames',ing.Properties
    .VariableNames)
25 f_size=get(f,'outerposition')
26 u.Position=f_size./2;
27
28 %estos renglones reconocen todos los archivos .txt y los
    enumera para
29 %automatizar
30 fil=struct2cell(dir('*.txt'));
31 nombres=char(fil(1,:));
32 respuesta=51:50+length(nombres(:,1));
33
34 for k=1:length(nombres(:,1));
35 r=questdlg(strcat(nombres(k,:)),...

```

```

36     '¿Quieres procesar este archivo con los datos
        ingresados?',...
37     'SI', 'NO', 'CANCELAR TODO', 'SI');
38     if r=='SI'
39         r(1)=1
40         respuesta(k)=r(1)
41     else
42         respuesta(k)=0
43     end
44 end
45
46 validos=nombres(find(respuesta==1),:);
47
48 %CREA CARPETAS DONDE VA A IR GUARDANDO DATOS CORREGIDOS
    Y DATOS VIEJOS;
49 mkdir(strcat('Datos_corregidos',num2str(n)))
50 mkdir('Datos_sin_corregir')
51
52 %for m=1:length(nombres(:,1))
53 for m=1:sum(respuesta)
54     S=validos(m,:);
55     A=importdata(S);
56
57     if class(A)=='double'
58         XRD=A;
59     else
60         XRD=A.data;
61     end
62
63     NTOT = length(XRD(:,3));
64     %%ESTOS SON LOS VALORES DE INTENSIDAD
65     I1 = XRD(1:NTOT,3);
66     %%ESTOS LOS VALORES DE 2THETA
67
68     dos_theta=theta1 + omega*XRD(1:NTOT,1);
69     dostheta=transpose(round(dos_theta,1));
70
71     %% LLEVO AL ORIGEN LAS INTENSIDADES
72     I1=I1-min(I1); %%ESTO LLEVA LOS 2THETA AL ORIGEN
73
74     if n>0

```

```

75     I_1 = smooth(dostheta,transpose(I1),n); % suaviza un
        poco, n = algo cuanto quieres suavizar
76     I1 = I_1;
77 end
78
79 %%FILTRO KLAMBDA 2
80 [Theta, Ia1, Ia2] = corrijo(dostheta,I1);
81
82 %%FINALMENTE SACO EL BACKGROUND
83 I_a1 = msbackadj(dos_theta,Ia1,'WindowSize',WS,'StepSize
        ',SS,'SHOWPLOT',1);% Para ver el gráfico, agregar:
        ", 'SHOWPLOT',1"
84 %IA1= datos ya arreglados
85 %IA2=datos en bruto
86 finS=find(S=='.')-1;
87 hold on
88 plot(dos_theta,I_a1,'k-')
89 text(max(dos_theta)/4+min(dos_theta),(max(I1)-min(I1))
        *2/3,S(1:finS))
90 hold off
91
92 %ACA CREA UNA CARPETA Y GUARDA LOS ARCHIVOS CORREGIDOS
        AHI
93 data=[dos_theta I_a1];
94
95 %Nombre del archivo corregido=SSS
96 SSS=strcat(S(1:finS),'_corr',num2str(n),'.txt');
97
98 save(SSS,'data','-ascii')
99
100 movefile(SSS,strcat(pwd,strcat('\Datos_corregidos',
        num2str(n))))
101 movefile(S,strcat(pwd,'\Datos_sin_corregir'))
102 end

```