

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

REPOTENCIACIÓN Y USO DEL SISTEMA VAN DER PAUW DEL
LABORATORIO DE MATERIA CONDENSADA

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

BRANDON ISRAEL IZA VILLA

brandon.iza@epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. LUIS FERNANDO PANTOJA SUÁREZ, PHD.

fernando.pantoja@epn.edu.ec

Quito, noviembre 2022

CERTIFICACIONES

Yo, Brandon Israel Iza Villa declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.



Brandon Israel Iza Villa

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Brandon Israel Iza Villa, bajo mi supervisión.



Ing. Luis Fernando Pantoja Suárez, PhD
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.



Brandon Israel Iza Villa



Ing. Luis Fernando Pantoja Suárez, PhD
DIRECTOR

DEDICATORIA

El presente trabajo está dedicado a mi familia, Rodrigo Iza y Jeannette Villa que a pesar de haber perdido su fe en este pobre inútil y descomedido se la dedico con mucho cariño. Así mismo a familiares y amigos que han formado parte de esta gran travesía, llena de altibajos, desvelos, malas noches, pero también de grandes logros y satisfacciones.

De manera muy especial a mi abuelito Jorge Iza que lamentablemente no se encuentra a mi lado para ver este logro conseguido.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis padres, tíos, abuelitos, primos por sus palabras de aliento y por mantener sus altas expectativas.

Agradezco a mis amigos de la facultad, Daniel López, Mateo Serrano y Alisson Herrera que me han brindado su apoyo incondicional, un sabio consejo, una palabra de aliento para no desmayar y sobre todo de su buen humor para afrontar los momentos más difíciles

Mi más sincero agradecimiento a la Ing. Verónica Sotomayor e Ing. Santiago Camacho por su valiosa contribución en el proceso de elaboración del proyecto. Al Ing. Fernando Pantoja por su voto de confianza y orientación para llevar a cabo de la mejor manera el presente trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|---|------|
| CERTIFICACIONES | I |
| DECLARACIÓN DE AUTORÍA | II |
| DEDICATORIA | III |
| AGRADECIMIENTO | IV |
| RESUMEN..... | VII |
| ABSTRACT | VIII |
| 1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO..... | 1 |
| 1.1 Objetivo general | 1 |
| 1.2 Objetivos específicos | 1 |
| 1.3 Alcance..... | 2 |
| 1.4 Marco teórico..... | 2 |
| Películas delgadas..... | 2 |
| Métodos de Deposición | 2 |
| Grafeno | 3 |
| Técnicas de Obtención | 6 |
| Grafeno Inducido por Láser | 7 |
| Técnicas de caracterización..... | 8 |
| Análisis Bibliométrico..... | 10 |
| 2 METODOLOGÍA | 16 |
| 2.1 Enfoque | 16 |
| 2.2 Planteamiento Diseño de Experimento (DOE) | 16 |
| 2.3 Obtención de aerogel..... | 17 |
| Materiales y Equipos | 17 |
| Procedimiento de formulación..... | 17 |
| 2.4 Obtención de películas delgadas..... | 19 |
| Materiales y Equipos | 19 |
| Procedimiento..... | 19 |
| 2.5 Obtención de grafeno inducido por láser (LIG) | 19 |
| 2.6 Caracterización del material | 22 |
| Espectroscopía Raman..... | 22 |
| Van der Pauw | 23 |
| 3 RESULTADOS , CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 25 |
| 3.1 Resultados | 25 |
| Análisis de resultados Espectroscopía Raman | 25 |

| | |
|--|----|
| Análisis de resultados Van der Pauw..... | 29 |
| 3.2 Conclusiones | 32 |
| 3.3 Recomendaciones | 32 |
| 4 REFERENCIAS I BIBLIOGRÁFICAS | 33 |
| 5 ANEXOS | 38 |
| ANEXO I | 39 |
| ANEXO II | 40 |
| ANEXO III | 41 |
| ANEXO IV | 48 |

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la obtención y caracterización de películas delgadas semiconductoras a partir de material orgánico procesado a través de la agitación magnética, congelación, calcinado en plancha calefactora y haciéndose incidir irradiación laser para la obtención de grafeno a diferentes condiciones y con diferentes formas geométricas. Los datos necesarios para la elaboración del material fueron obtenidos a partir de la recopilación de documentos y experimentos en laboratorios; dichos datos fueron utilizados para la elaboración del DOE (Design Of Experiment).

El material ha sido caracterizado mediante espectroscopia Raman y análisis Van der Pauw. Los resultado indican que el material resultante presenta las bandas características del grafeno, D,G y 2D, sin embargo existe la presencia de otras bandas que demuestran la existencia de defectos, como la presencia de óxido de grafeno, defectos del tipo sp^3 y la cantidad de capas, que para este caso es bicapa y multicapa. Con la resistencia obtenida se afirma que se trata de un material semiconductor donde la figura con mejores resultados es el cuadrado.

PALABRAS CLAVE: grafeno, espectroscopia, DOE, Van der Pauw, hibridado, semiconductor, óxido de grafeno

ABSTRACT

The objective of this work is to obtain and characterization of semiconductor thin films from organic material processed through magnetic damping, freezing, calcining on a hot plate and making laser irradiation affect to obtain graphene at different conditions and with different geometric shapes. The necessary data for the elaboration of the material were obtained from the compilation of documents and experiments in laboratories; these data were used to prepare the DOE (Design Of Experiment).

The material has been characterized by Raman spectroscopy and Van der Pauw analysis. The results indicate that the material continues to present the characteristics of graphene, D, G and 2D, however there is the presence of other bands that demonstrate the existence of defects, such as the presence of graphene oxide, sp^3 type defects and the amount of layers, which in this case is bilayer and multilayer. With the resistance obtained, it is affirmed that it is a semiconductor material where the figure with the best results is the square.

KEY WORDS: graphene, spectroscopy, DOE, Van der Pauw, hybridized, semiconductor, graphene oxide.

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

En un inicio las películas delgadas habían sido utilizadas para fines decorativos, pintar superficies, darle un acabado estético o simplemente protegerlas, sin embargo los avances científicos hicieron que éstas tomaran gran relevancia en diferentes áreas como: la química, la aeronáutica, la ingeniería, e incluso la industria alimenticia. Debido a su gran influencia en el diario vivir es necesario el uso o la aplicación de varias técnicas de caracterización, mismas que pueden brindar información acerca de sus propiedades físicas, químicas, eléctricas y mecánicas. Dichas películas pueden ser fabricadas a partir de metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas [1].

Una película delgada debe contar con las siguientes características o propiedades: espesor uniforme entre $0,1 \mu\text{m}$ - $300 \mu\text{m}$, debe ser químicamente estable para con el entorno en la que se la va a utilizar, debe tener una gran adherencia a la superficie donde será colocada y debe tener una baja densidad de imperfecciones [1].

El presente componente abarca las siguientes etapas, investigación y selección de los materiales, caracterización y evaluación de resultados. Para la primera etapa se investigará y seleccionará la mejor alternativa para la elaboración de películas tanto el material como la técnica con la que se la obtendrá, así también se definirá la técnica a la que será sometida la película para la obtención de grafeno. Para la segunda etapa las muestras resultantes serán sometidas a ensayos de espectroscopía Raman y Van der Pauw, para así determinar si el material obtenido presenta indicios de tener estructuras gráficas y para clasificarlo como un conductor, semiconductor o aislante. También se definirán las formas que tendrán las muestras para poder evaluar su comportamiento con respecto a la conductividad.

1.1 Objetivo general

Obtener y caracterizar películas delgadas utilizando el método Van der Pauw

1.2 Objetivos específicos

1. Seleccionar el material base para la obtención de las películas delgadas.
2. Definir el método de obtención de las películas delgadas.
3. Realizar los ensayos para determinar las propiedades de las muestras.

4. Analizar los resultados y establecer conclusiones para el presente trabajo.

1.3 Alcance

El presente trabajo busca llevar a cabo una investigación bibliográfica acerca de las películas delgadas, materias primas y métodos de producción, los métodos de caracterización, aplicaciones en la ingeniería, etc. Posterior a esto se determinará el material que se procesará para la obtención de las películas, de allí se seleccionará el método de obtención. Finalmente se realizarán los respectivos ensayos de caracterización (composición química y conductividad eléctrica).

1.4 Marco teórico

Películas delgadas

Una película se origina cuando ésta se desarrolla a partir de átomos o moléculas presentes en la superficie de un sustrato. Estas han sido empleadas en distintas áreas, forman parte de los materiales avanzados, pueden ser de distintas combinaciones, polímeros, moléculas orgánicas e inorgánicas, membranas, cerámicos, etc [2].

Las películas delgadas han sido utilizadas ampliamente como conductores o aislantes en circuitos y dispositivos eléctricos, recubrimientos ópticos, en el mundo de la electrónica están presentes en micro y nano escala, poseen espesores desde 1 a 100 [nm].

Las películas delgadas pueden ser sintetizadas a partir de diferentes métodos de deposición dependiendo del material, para esto existen métodos muy específicos como capas magnéticas, óxidos dieléctricos y ferromagnéticos, para circuitos semiconductores, polímeros, metales, óxidos metálicos, materiales orgánicos, nanotubos de carbono, etc [2].

Métodos de Deposición

Métodos físicos

a) Evaporación Térmica

El rayo molecular epitaxial (MBE) es un método que permite el desarrollo controlado capa por capa y debido a las condiciones de ultra alto vacío es posible la obtención de láminas muy limpias, ideales para llevar a cabo procesos de crecimiento. Este proceso es considerado de alto costo y que toma demasiado tiempo [2].

b) Depósito por láser pulsado (PLD)

Método de elaboración de películas delgadas a partir de superconductores como el YBaCuO (óxido de itrio, bario y cobre) se ha evidenciado que este método es apropiado sobre todo para depósitos de óxidos y otros materiales de múltiple composición. Presenta dificultades como: falta de constancia y uniformidad en los extremos de las películas debido a que pueden depositarse pequeñas gotas en el proceso; restricción a sustratos de pequeña escala.

c) Pulverización catódica (Magnetron sputtering)

Este proceso se lleva a cabo en una cámara de vacío, en la cual el material base que será depositado se ubica en el cátodo (potencial negativo) y el sustrato en el ánodo. La caída de potencial de cientos de volts en medio de las dos placas conduce a la producción de una descarga de plasma para presiones de $10^{-1} - 10^{-3}$ [mbar], y las partículas aceleradas se orientan hacia su objetivo dónde se depositan. Presenta como ventajas: un elevado rendimiento, manejo de bases o sustratos de gran tamaño, buena adherencia al sustrato, gran control en la composición al manejar condiciones de vacío [2].

Métodos Químicos

a) Depósito químico de vapor (CVD).

Para este procedimiento el desarrollo de la película se da a través de una reacción química entre los componentes, es decir, los precursores son transportados en forma de vapor hacia el sustrato. Las reacciones químicas que da origen a la película regularmente utilizan energía térmica desde el sustrato calentado pero también se puede inducir por luz o microondas. Las películas obtenidas son ultradelgadas ya que el método posibilita el desarrollo de capa por capa a escala atómica [2].

b) Depósito químico a partir de una disolución (CSD).

Este procedimiento abarca un amplio rango de técnicas de deposición así como de rutas químicas. Generalmente, el proceso comienza con la preparación de la disolución a partir de la cuál se elaborará el recubrimiento a partir de los precursores que compondrán la película, aparte de mezclar la disolución, en la preparación se debe incorporar estabilizantes para el proceso de hidrólisis parcial y reflujo [2].

Grafeno

El carbono presenta alotropía, es decir, tiene la propiedad de presentar más de una forma para un mismo estado. Presenta distintas propiedades físicas y químicas dependiendo de la forma en que se encuentren agrupados los átomos que integran sus moléculas [3].

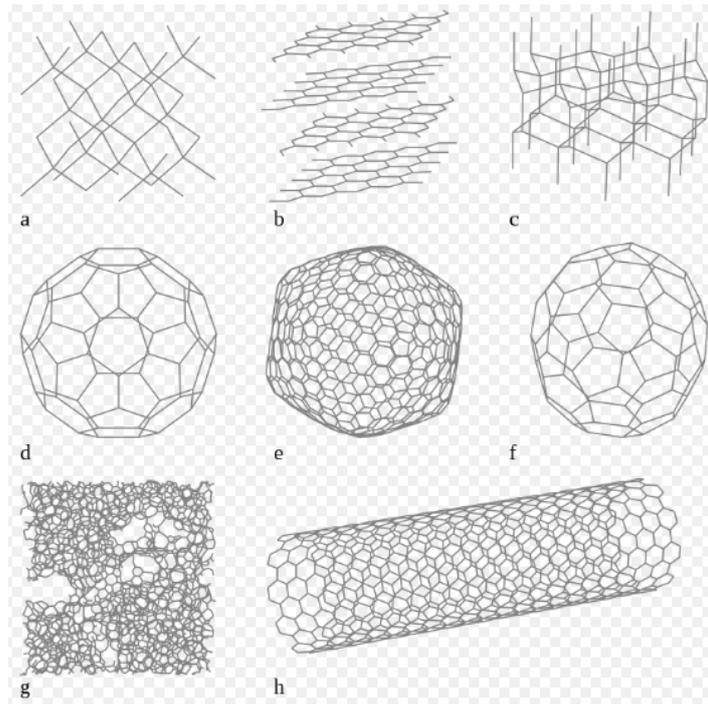


Figura 1.1. Alótropos del carbono: (a) Diamante. (b) Grafito. (c) Lonsdaleíta. (d) Buckminsterfulereno. (e) C540. (f) C70. (g) Carbono amorfo. (h) Nanotubo de carbono

(Fuente: [4])

Una de las formas alotrópicas del carbono es el grafeno, material cuya estructura molecular es la de un cristal bidimensional organizado en una red hexagonal (similar al panal de abeja), con el grosor de un átomo. Está configurado por átomos de carbono y enlaces covalentes que se generan a partir de la superposición de los híbridos sp^2 de los carbonos enlazados. Se destaca por ser ligero, transparente, dúctil, gran rigidez, gran capacidad de conducir electricidad y calor [3].

Estados del Grafeno

En el grafeno, cada átomo de carbono se encuentra entrelazado a otros tres átomos formando una estructura hexagonal. Es conocida como la unidad fundamental para el resto de elementos gráficos de más dimensiones.

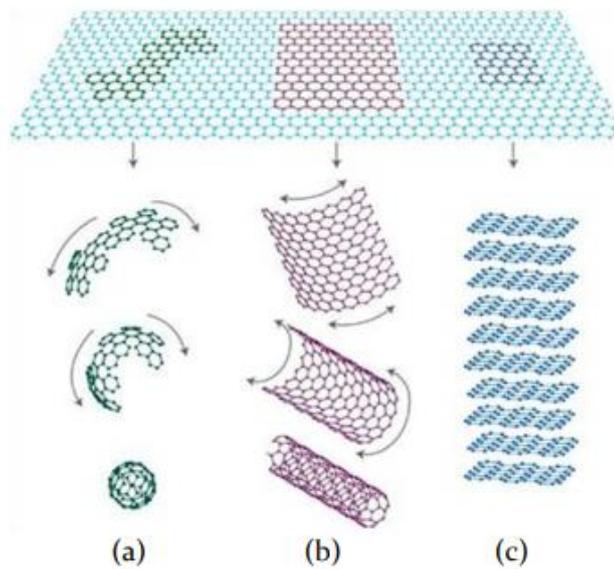


Figura 1.2 Elementos gráfiticos. (a) Fullerenos - 0D; (b) Nanotubos - 1D; (c) Grafito - 3D
(Fuente: [3])

- **Grafito**

El grafeno puede apilarse de manera consecutiva adquiriendo la forma de grafito tridimensional (3D). Está formado por un vasto sistema policíclico de anillos de benceno combinados que se organizan en capas, espaciadas entre sí 3,35Å. En realidad, la estructura del grafito puede ser considerado como un apilamiento de láminas de grafeno.

- **Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono no son más que una lámina de grafeno enrollada en sí misma en la dimensión 1D. Son moléculas cilíndricas con buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

Para los materiales de una dimensión (1D) dos de sus dimensiones están en el orden de los nanómetros, teniendo así una longitud variable que supera los 100 [nm].

- **Fullerenos**

Éstas son estructuras arqueadas de cero dimensiones (0D) las cuales presentan sus tres dimensiones en el orden de los nanómetros, por debajo de 100 [nm] [3].

Técnicas de Obtención

Para la producción de grafeno se han desarrollado varias técnicas y tecnologías, donde la principal diferencia con respecto al producto final es la composición, tamaño y número de capas. Éstos pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- **Métodos Bottom-up:** se basan en la obtención de grafeno partiendo de moléculas. Inmerso en estos procesos se encuentra el CVD (Chemical Vapor Deposition), la síntetización química y la descomposición térmica [5].
- **Métodos Top-down:** se basa en la obtención de grafeno a partir de un elemento o material que ya lo tenga, ejemplo el grafito. Inmerso en estos procesos está la exfoliación de grafito de forma química, líquida y micromecánica. Procesos donde existe un intercalamiento de capas [5].

Como resultado de los métodos de producción mencionados se obtiene un material con diferencias en su calidad, tamaño y número de capas, es decir, de distintas propiedades. Es por esto que cada proceso puede ser destinado a la producción a gran escala como a pequeña escala, lo que dará como resultado gran variedad con respecto a los precios de acuerdo a la magnitud de producción [5].



Figura 1.3 Precio de producción en masa vs Calidad de las láminas

(Fuente: [5])

Actualmente, existen varios métodos, pero ninguno puede ser considerado como “perfecto” debido a que generalmente aquellos que brindan láminas de elevada calidad no permiten una producción en masa a un precio “razonable”. Mientras que por otro lado aquellos que permiten una producción elevada de monoláminas presentan grafeno con mayor cantidad de defectos, desembocando así en malas propiedades [5].

Grafeno Inducido por Láser

El grafeno inducido por láser es una forma en tres dimensiones de grafeno, que consta de capas múltiples. El método se basa en la incidencia de un rayo láser sobre la superficie de un material donde se tiene presencia de carbono, para de esta forma dar paso a la obtención de grafeno, la técnica tiene como principio el proceso de carbonización, es decir, se produce un incremento en el nivel de carbono [6].

La formación de este grafeno ofrece la oportunidad de obtener una capa de material conductivo de alta precisión, fácil producción y bajo costo, este material ha manifestado la capacidad de formar parte de sensores y dispositivos de procesamiento y almacenamiento de datos [7].

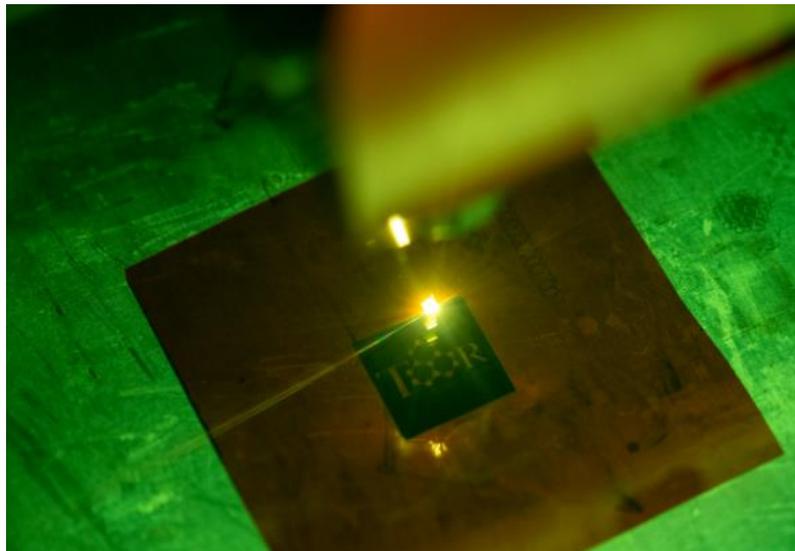


Figura 1.4 Grafeno inducido por láser (LIG)

(Fuente: [8])

En la actualidad es posible implementar una amplia variedad de patrones de grabado en el grafeno (LIG) en diferentes sustratos como: madera, papel, tela, productos alimenticios, etc. Señalando así que este proceso es versátil y beneficioso ya que los recursos utilizados son naturales y renovables [9].

Técnicas de caracterización

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica basada en la dispersión inelástica de luz por materia, y permite el estudio de la materia en sus estados líquido, sólido y gaseoso, tanto amorfos como cristalinos, y el tamaño mínimo de las muestras a analizar llega al orden de las micras. La dispersión Raman es utilizada para la obtención de información de la estructura y propiedades de las moléculas que componen un material, las transiciones vibracionales, la fuerza presente en los enlaces interatómicos e intermoleculares, resistencia mecánica y grado de cristalinidad presente en sólidos, composición de materia de multicomponentes, y los resultados de la presión y temperatura en transformaciones de fase [10].

La dispersión Raman resulta de las transiciones inducidas en átomos y moléculas que componen el medio dispersor, dichas transiciones pueden ser de tipo rotacional, vibracional, electrónica o una combinación entre éstas.

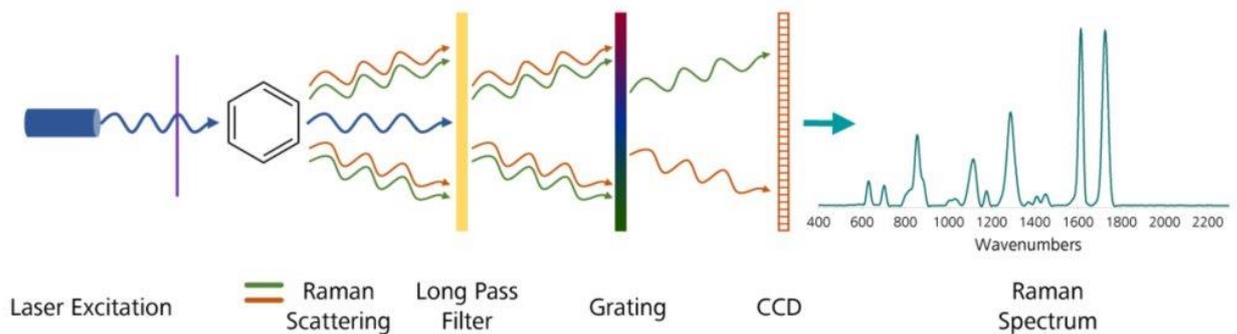


Figura 1.5. Proceso de caracterización Espectroscopía Raman

(Fuente: [11])

La dispersión Raman es colectada y dispersa, y los resultados se presentan como un espectro Raman, mismo que grafica la intensidad de la luz dispersada inelásticamente como una función del desplazamiento de la radiación incidente (desplazamiento Raman) con las unidades de número de onda (cm^{-1}). Las bandas presentes en el espectro corresponden a uno o más modos vibracionales del sólido. Las aplicaciones prácticas de la espectroscopía Raman residen en que el espectro resultante sirve como huella dactilar del material analizado [10].

Técnica Van der Pauw

El método de Van Der Pauw es utilizado para realizar mediciones de resistividad y de forma complementaria se adapta para llevar a cabo mediciones de efecto Hall, con las que es posible estimar la densidad de portadores de carga y movilidad. Es idóneo para la caracterización de películas delgadas. La técnica emplea cuatro contactos eléctricos que deben ir en los alrededores de la muestra [12]. Para el análisis de una muestra no se requiere de una forma geométrica en especial para la toma de medidas con la técnica Van der Pauw.

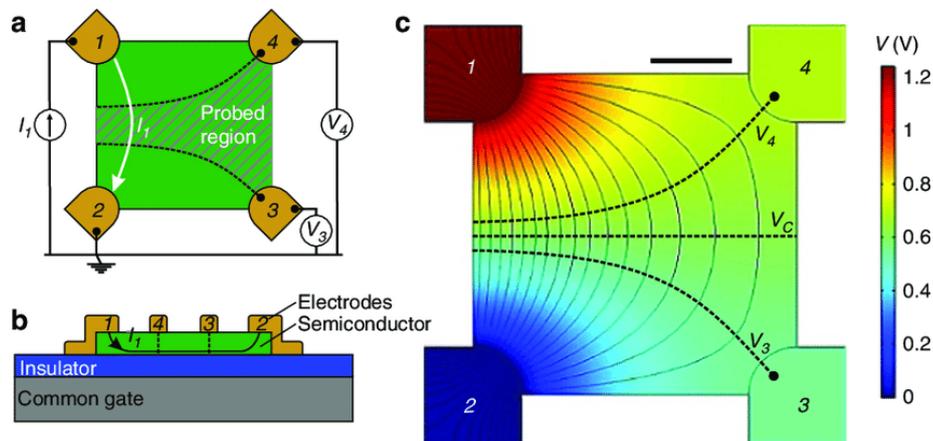


Figura 1.6. (a) Vista superior de un dispositivo Van der Pauw con una película semiconductor delgada de forma cuadrada. (b) Vista transversal de un dispositivo Van der Pauw fabricado con una compuerta y un aislador comunes. (c) Mapa de potencial y líneas de corriente de densidad de corriente en el dispositivo Van der Pauw en régimen lineal

(Fuente: [13])

Lo verdaderamente importante son los siguientes requerimientos para la muestra:

- Debe presentar forma plana y espesor uniforme.
- No presentar agujeros
- Debe ser homogénea e isotérmica.
- Los contactos deben ser colocados en los extremos de la muestra.
- El área de contacto debe ser al menos un orden de magnitud menor que la superficie [14].

En el caso de que el tamaño de la muestra sea muy pequeño y no se pueda satisfacer la última condición, para realizar la técnica de Van Der Pauw, es necesario utilizar factores de corrección geométricos, para tener en cuenta el tamaño finito de los contactos [12].

Análisis Bibliométrico

El propósito del análisis bibliométrico es evaluar los datos bibliométricos sobre la conductividad de películas delgadas. En ésta sección se recopila y sintetiza la información disponible hasta la actualidad sobre este tema. Mediante el desarrollo de mapas y conexiones entre registro o fuentes bibliométricas, se evalúa el progreso de la investigación, resultados de evaluaciones cuantitativas y cualitativas. Con respecto a este tema se tiene una abundante cantidad de manuscritos, papers, tesis, etc, por tal motivo es de gran importancia seleccionar una base de datos confiable. Como fuentes completas, objetivas y confiables se tiene Scopus y Web of Science. La fuente seleccionada es Scopus que maneja datos más actualizados y de gran impacto en la comunidad científica en comparación con la otra fuente ya mencionada. Se realizaron búsquedas de datos bibliométricos en Julio 19 de 2022, donde las palabras clave para la búsqueda fueron “conductividad de películas delgadas” con el objetivo de separar la mayor cantidad de datos bibliométricos.

Se utilizó el software VOSviewer (versión: 1.6.18) para un análisis más profundo de los datos obtenidos. VOSviewer es un software de código abierto disponible gratuitamente y se emplea comúnmente en una variedad de sectores, y es muy recomendada por académicos [15]. Los archivos RIS recuperados se importan a VOSviewer, que los examina en unos pocos pasos mientras aseguraba la uniformidad y consistencia de los datos. Las fuentes de publicación, la concurrencia de palabras clave, los escritores, los documentos y las ubicaciones se evalúan durante el análisis de VOSviewer. Los diversos aspectos, sus redes y la coocurrencia se ilustraron mediante la creación de mapas, mientras que sus valores estadísticos se muestran mediante la construcción de tablas.

Tendencia de publicación anual

La tendencia de publicación anual para las palabras “conductivity of thin layers” se muestra en la Figura 1.7. El primer artículo publicado fue en el año 1914, y se tiene 3325 artículos hasta el 2000. Posterior a esto se evidencia un incremento en la cantidad de publicaciones hasta el 2010 con 7864 publicaciones. Hasta el presente año 2022 se tiene un total de 17000 publicaciones. El año donde se evidenció el número máximo de publicaciones fue en 2020 con 923 publicaciones.

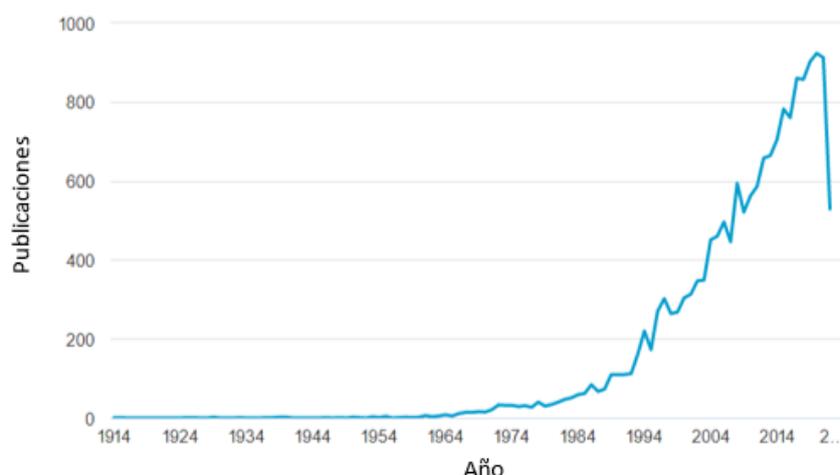


Figura 1.7. Tendencia de publicación anual del presente tema de estudio

(Fuente: Propia)

Mapeo según el área de investigación

Con ayuda de la base de datos se evidencia que en su mayoría las publicaciones tienen una tendencia hacia el área de Ciencia de los materiales con un 26.5% de las publicaciones, Física y Astronomía con un 23.8%, Áreas de Ingeniería con un 19.6%, seguida por el área de Química con el 10.8%. El resto de tendencias se encuentran en la Tabla 1.1, es necesario recalcar que una publicación puede estar enfocada a más de un área de investigación, ahí el porqué del número de publicaciones no coincide con el número global mencionado.

Tabla 1.1. Principales áreas de investigación

| Área de investigación | Publicaciones | % |
|----------------------------|---------------|------|
| Ciencia de los Materiales | 9881 | 26,5 |
| Física y Astronomía | 8875 | 23,8 |
| Ingeniería | 7303 | 19,6 |
| Química | 4021 | 10,8 |
| Ingeniería Química | 1915 | 5,1 |
| Energía | 1498 | 4 |
| Ciencias de la Computación | 812 | 2,2 |

| | | |
|---|------|-----|
| Ciencias de la Tierra y Planetarias | 690 | 1,8 |
| Matemáticas | 668 | 1,8 |
| Bioquímica, Genética y Biología Molecular | 522 | 1,4 |
| Otros | 1108 | 3 |

(Fuente: Propia)

Mapeo de autores

La cantidad de citas que recibe un investigador en una determinada disciplina se utiliza para cuantificar su influencia y relevancia en un tema en específico. En la **Tabla 1.2** se muestra los escritores que lideran las investigaciones en el tema, se muestra el número de publicaciones y citas.

Tabla 1.2. Autores con mínimo 20 publicaciones en el área de estudio

| # | Autor | Documentos | Citas |
|---|-----------------|------------|-------|
| 1 | Mehdi Asheghi | 42 | 7401 |
| 2 | Junsin Yi | 33 | 7268 |
| 3 | Patrick Hopkins | 29 | 9766 |
| 4 | Jean Bernéde | 28 | 7806 |
| 5 | Jaime Grunlan | 28 | 18057 |

(Fuente: Propia)

El autor más destacado es el Ph.D. Mehdi Asheghi, que cuenta con alrededor de 42 publicaciones, ha realizado investigaciones en el área de ingeniería térmica a nanoescala de dispositivos microelectrónicos. En la actualidad es profesor adjunto de Ingeniería Mecánica en la Universidad de Stanford, ha estado involucrado en más de diez importantes iniciativas de proyectos de investigación por NSF, Semiconductor Research Corporation (SRC), Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E) y la industria (Google, Intel, AMD, FORD, TOYOTA, etc). [16]

Así mismo otros autores destacados son, Junsin Yi, Patrick Hopkins, Jean Bernéde con 33, 29 y 28 publicaciones respectivamente.

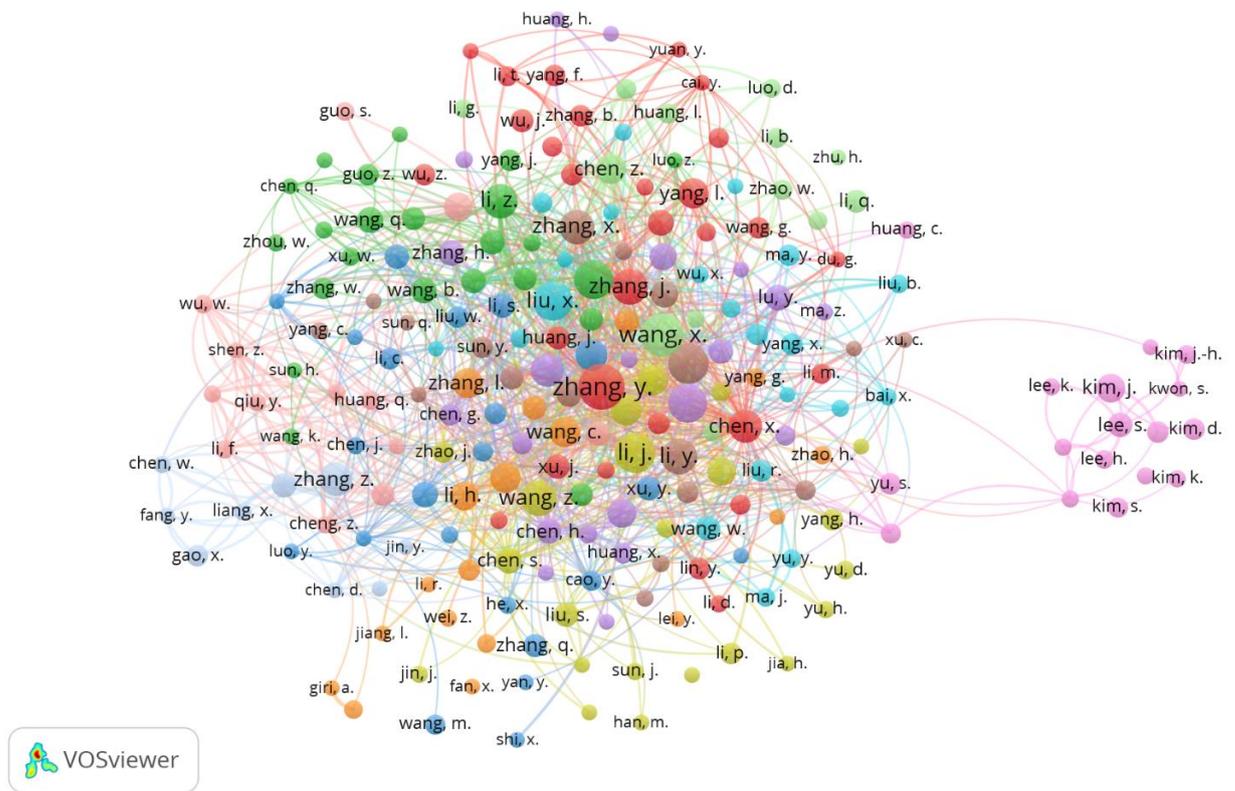


Figura 1.8. Mapeo científico de autores conectados basado en citas

(Fuente: Propia)

Mapeo de países

El mapeo científico se desarrolla con el objetivo de informar a los lectores sobre las ubicaciones donde el tema propuesto es considerado de gran relevancia o importancia en el avance tecnológico.

Según los datos bibliométricos obtenidos, se tiene que con la mayor cantidad de publicaciones se ubica en primer lugar Estados Unidos con 3517, China en segundo lugar con 2562, Alemania en tercer lugar con 1474, Japón en cuarto lugar con 1378, Korea del Sur en quinto lugar con 1255, por debajo de las 1000 publicaciones se encuentran Francia, India, Rusia, Reino Unido, estos datos están presentes en la **Figura 1.9.**

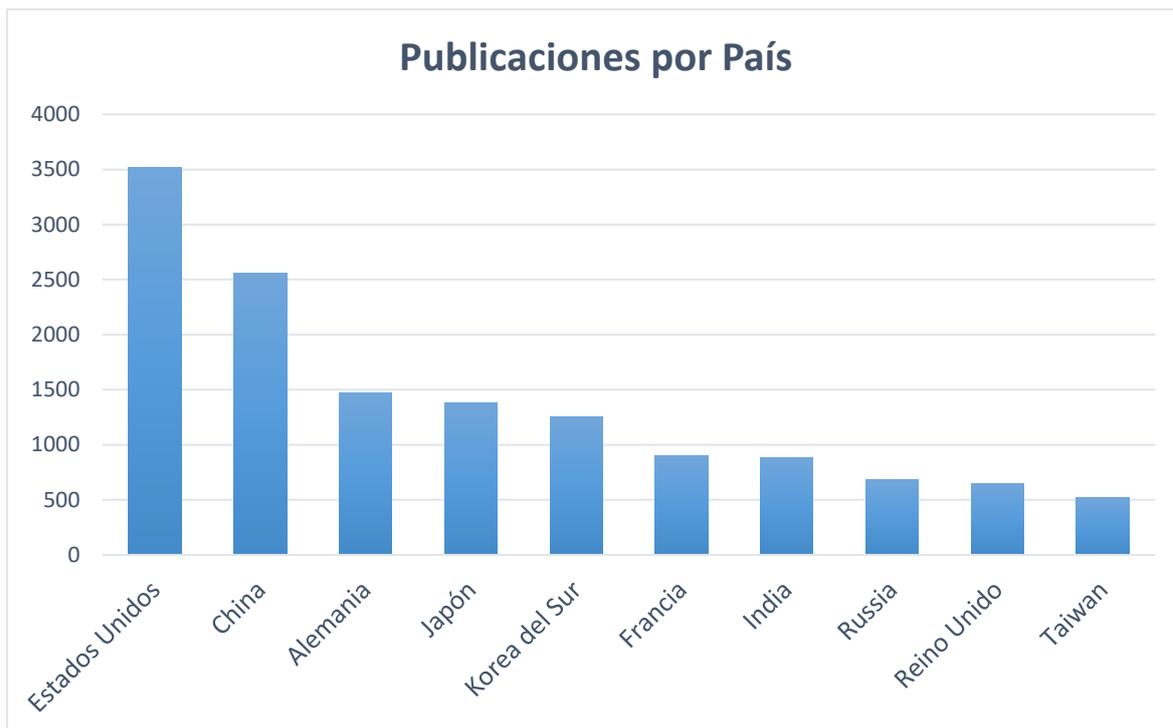


Figura 1.9. Principales países participantes sobre la base de publicaciones y citas

(Fuente: Propia)

Concurrencia de palabras clave

Las palabras clave o key words son de gran importancia ya que gracias a estas es posible identificar de forma inmediata el área o carácter investigativo de un artículo, paper, tesis, etc.

En la Figura 1.10 se pueden apreciar las palabras clave de artículos publicados en la plataforma Scopus, al buscar las palabras “conductividad de películas delgadas”. Entre estas se tiene: películas, conductividad térmica, conductividad eléctrica, dopaje de semiconductores, deposición de capas atómicas, súper capacitores, recubrimientos, etc.

2 METODOLOGÍA

2.1 Enfoque

El presente proyecto es de carácter experimental, donde se busca obtener grafeno inducido por láser partiendo de material orgánico combinado con grafito. Para el proceso de experimentación se realizó el diseño de experimento (DOE) donde se tiene la concentración de todos los componentes para en primera instancia obtener aerogel para ser congelado y secado, para luego ser calcinado en la prensa calefactora para finalmente ser inducido por láser a diferentes potencias con el fin de evaluar las propiedades obtenidas.

2.2 Planteamiento Diseño de Experimento (DOE)

Para iniciar con el proceso de obtención de aerogel se llevó a cabo el diseño de experimento (DOE) utilizando el software estadístico Minitab y teniendo como base los datos del trabajo “Synthesis of an aerogel with achira starch and sodium citrate”, mismo que utiliza las siguientes cantidades: almidón (8[g] – 10[g]), citrato (0[g] – 1[g]) y glicerina (0[g] – 5[g]) [17]. Como primera instancia se elaboró el DOE 1.0, presente en el ANEXO I, dónde se utilizaron las siguientes cantidades: almidón (6[g] – 9[g]), citrato (1[g] – 2[g]), glicerina (0[g] – 1[g]) y temperatura de preparación (40[°C] – 50[°C]). Como resultados se tiene el aerogel presente en la Figura 2.1, dónde el que presentó mejor aspecto superficial y uniformidad fue la muestra #12.

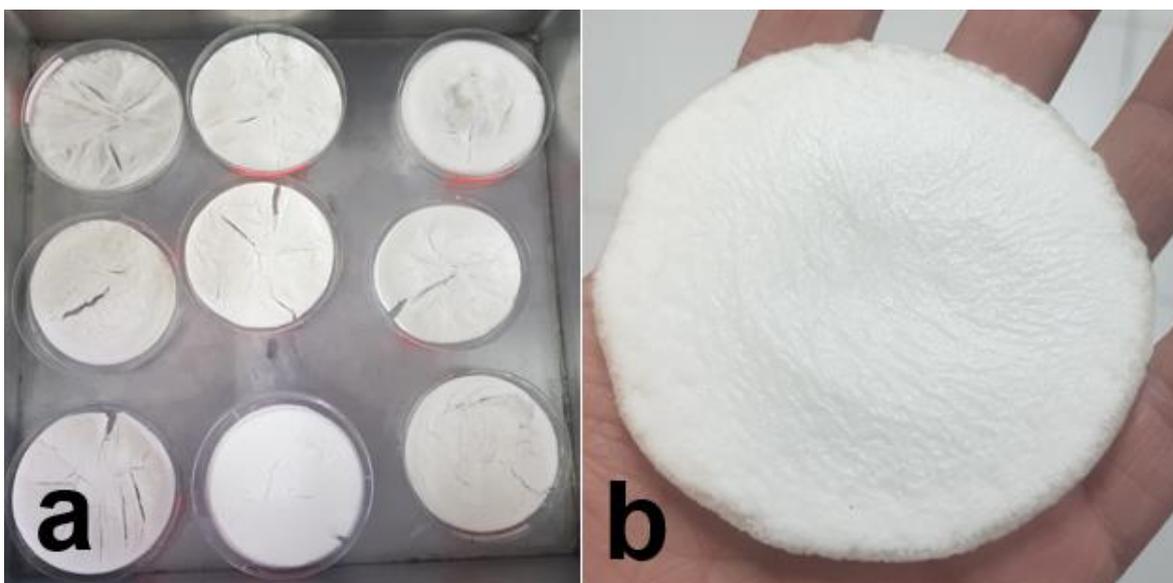


Figura 2.1. (a) Grupo de muestras obtenidas con el DOE 1.0 (b) Muestra #12, mejor aspecto y uniformidad

(Fuente: Propia)

Una vez se obtenida la muestra se la sometió a un proceso de quemado con ayuda de un mechero y un horno para luego ser grabado con el rayo láser (Figura 2.2). Tras no obtener buenos resultados se planteó el DOE 2.0 (ANEXO II), dónde se agregaría a la mezcla grafito (0[g] – 1[g]) y se mantendrían como fijas las cantidades de la mejor muestra obtenida en el DOE 1.0.



Figura 2.2. (a) Muestra calcinada en el horno a 230°C. (b) Muestras calcinadas con mechero. (c) Muestra #12 quemada con láser, la superficie negra fue un indicio de la obtención de grafeno

(Fuente: Propia)

2.3 Obtención de aerogel

Materiales y Equipos

- Agua destilada
- Citrato de sodio
- Grafito
- Almidón de atchira
- Glicerina
- Agitador magnético
- Vasos de precipitación
- Termómetro
- Pipetas plásticas
- Balanza digital

Procedimiento de formulación

Para la elaboración del aerogel se requiere de los componentes presentes en la Tabla 2.1. Inicialmente se coloca, agita y calienta el agua destilada hasta alcanzar los 50°C, se añade

el citrato de sodio, almidón, grafito y glicerina, en un intervalo de alrededor de 5 a 10 minutos entre cada componente. Posterior a esto la mezcla resultante fue colocada en una caja petri para ser congelada. Tras el proceso de congelación la muestra fue extraída y se la dejó secar hasta obtener un cuerpo completamente libre de líquido.

Tabla 2.1 Cantidades para la Formulación

| Componente | Porcentaje (%) |
|------------------|----------------|
| Agua destilada | 88,6 |
| Citrato de sodio | 0,98 |
| Grafito | 0,98 |
| Almidón | 8,89 |
| Glicerina | 0,55 |
| TOTAL | 100 |

(Fuente: Propia)

El proceso de elaboración del aerogel se encuentra ilustrado en la Figura 2.3

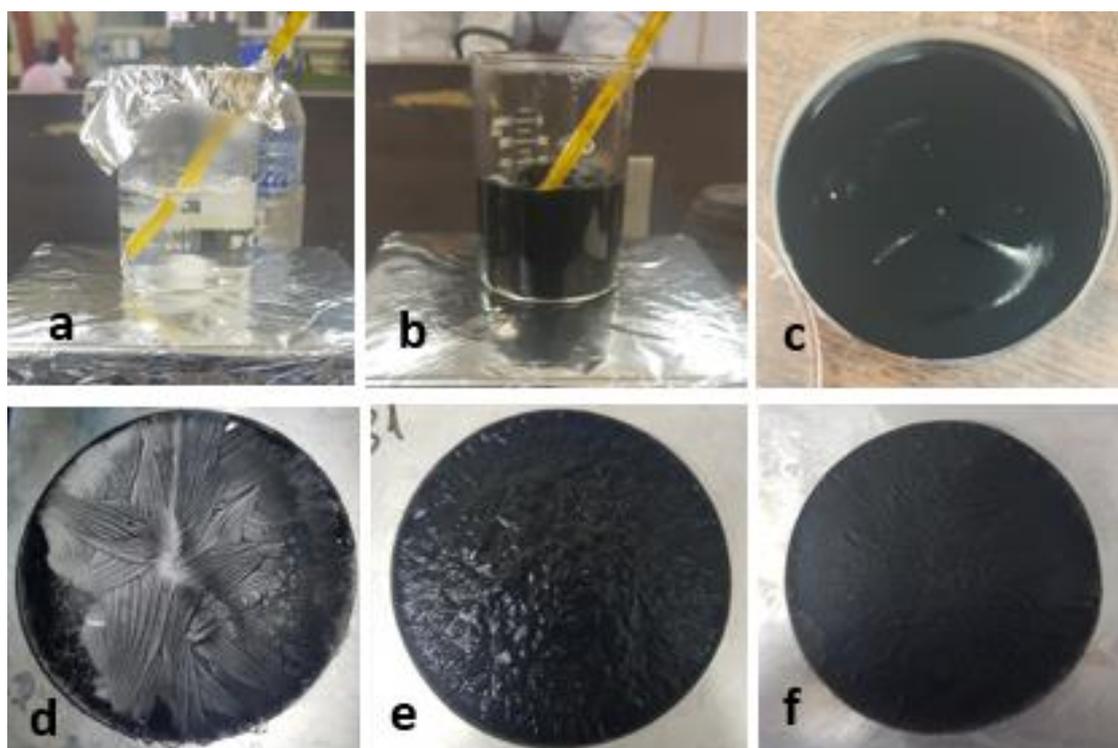


Figura 2.3. Proceso de preparación aerogel. (a) calentamiento y mezcla de los componentes. (b) Incorporación de grafito hasta su completa disolución. (c) Muestra cuajada colocada en caja Petri para congelación. (d) Muestra congelada. (e) Muestra en proceso de descongelación. (f) Muestra completamente libre de líquido.

(Fuente: Propia)

2.4 Obtención de películas delgadas

Materiales y Equipos

- Placas de aluminio
- Espátula
- Guantes
- Plancha calefactora

Procedimiento

Para las películas delgadas, una vez las muestras estuvieron completamente secas y libres de líquido, éstas fueron colocadas entre dos placas de aluminio para ser calcinadas y aplanadas en la plancha calefactora a una temperatura aproximada de 230 °C durante un periodo de 30 minutos, aplicando presión periódicamente hasta obtener el espesor deseado de 0.5 a 1 mm.

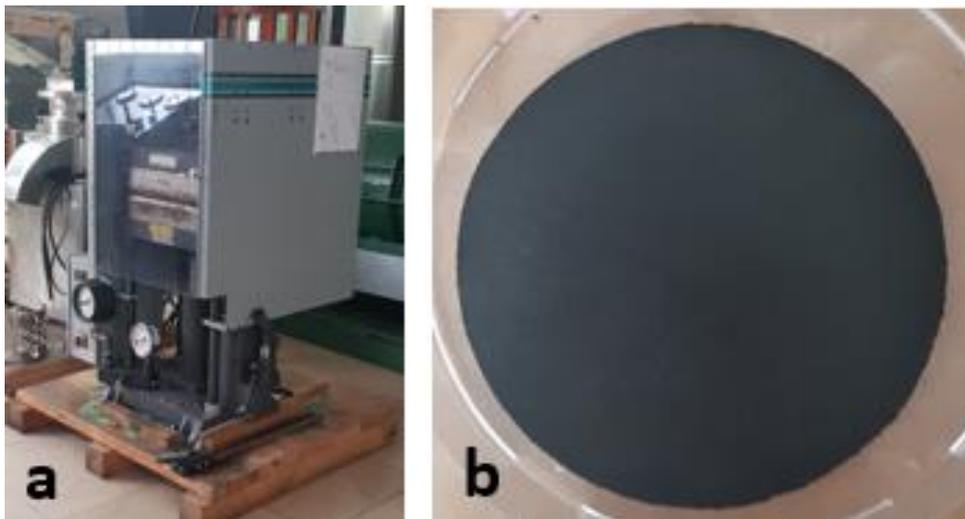


Figura 2.4. (a) Plancha calefactora. (b) Muestra aplanada y calcinada.

(Fuente: Propia)

2.5 Obtención de grafeno inducido por láser (LIG)

Para el grabado laser sobre las muestras calcinadas se utilizó como referencia lo mencionado en el artículo “Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward, Electronics on Cloth, Paper, and Food”, donde se indica que para materiales celulósicos es posible utilizar el 10% de la velocidad, el 2% de la potencia del láser y tres pases, si embargo hay que tener en cuenta que el láser utilizado es de dióxido de carbono con una

potencia y velocidad máxima de 75 [W] y 30 [cm/s] respectivamente [18]. Teniendo en cuenta estos parámetros, las características de los equipos en el laboratorio y resultados de varios procesos de experimentación se llegaron a establecer los parámetros presentes en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Parámetros fijos para grabado láser

| Parámetro | Valor |
|---------------------------------|------------|
| Altura de enfoque [mm] | 53 |
| Longitud de onda del láser [nm] | 445 |
| Velocidad del láser [mm /min] | 1000 |
| Número de líneas de grabado | 20 |
| Orientación líneas de grabado | horizontal |

(Fuente: Propia)

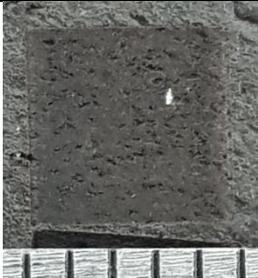
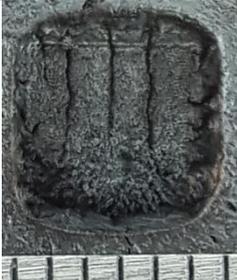


Figura 2.5. Proceso de grabado láser

(Fuente: Propia)

Tras el proceso de experimentación se observó que la potencia mínima a la que el láser generaba estructuras de grafeno es a 0,55 W, y por otro lado al superar los 4,4 W el láser traspasaba la esponja, como se observa en la Tabla 2.3. De esta manera el rango de trabajo seleccionado para mantener la integridad del material es de 0,8 W a 1,5 W.

Tabla 2.3. Parámetros de obtención de grafeno con potencia variable

| Potencia de grabado [W] | Imagen | Potencia de grabado [W] | Imagen |
|-------------------------|---|-------------------------|---|
| 0,275 |  | 2,75 |  |
| 0,55 |  | 3,30 |  |
| 1,10 |  | 3,85 |  |
| 1,65 |  | 4,40 |  |
| 2,20 |  | | |

(Fuente: Propia)

Una vez determinado los parámetros y rango de trabajo del láser, es posible experimentar con las figuras o formas que pueden ser grabadas, en este caso se experimentó con tres

de las cuatro formas que sugiere la norma ASTM F76-08 (2016) para llevar a cabo la medición de resistividad y coeficiente de Hall. [19]

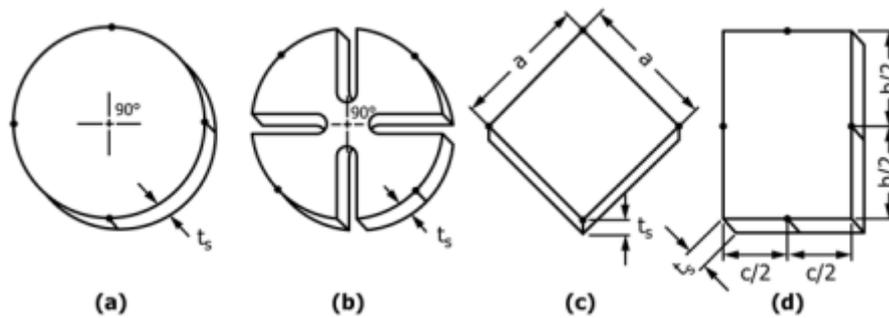


Figura 2.6. (a) Círculo. (b) Hoja de trébol. (c) Cuadrado. (d) Rectángulo.

(Fuente: [19])

2.6 Caracterización del material

Espectroscopía Raman

El ensayo se realizó en el Laboratorio de Nuevos Materiales (LANUM) perteneciente a la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica Nacional con el equipo Espectroscopio Raman marca: Horiba Scientific, modelo: Lab Ram Evolution.

El análisis de las muestras se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

- Longitud de onda del láser utilizado: 532 nm
- Rejilla de difracción utilizada: 600 gr/mm
- Potencia del láser: 50 mW
- Potencia del láser filtrada y utilizada: 10%
- Apertura confocal: 120 μm 25
- Lente objetiva utilizada: 50X – LWD
- Rango del número de onda utilizado: 100 cm^{-1} a 40000 cm^{-1}
- Resolución espectral: 0,35 cm^{-1}
- Tiempo de adquisición: 9s
- Acumulaciones: 36

El equipo permitió obtener los espectros Raman de cada una de las muestras, en estos espectros se pueden apreciar picos que representan bandas con las que es posible identificar calidad del material basado en carbono, en la Figura 2.7, se muestra uno de los espectros obtenidos de las muestras de LIG.

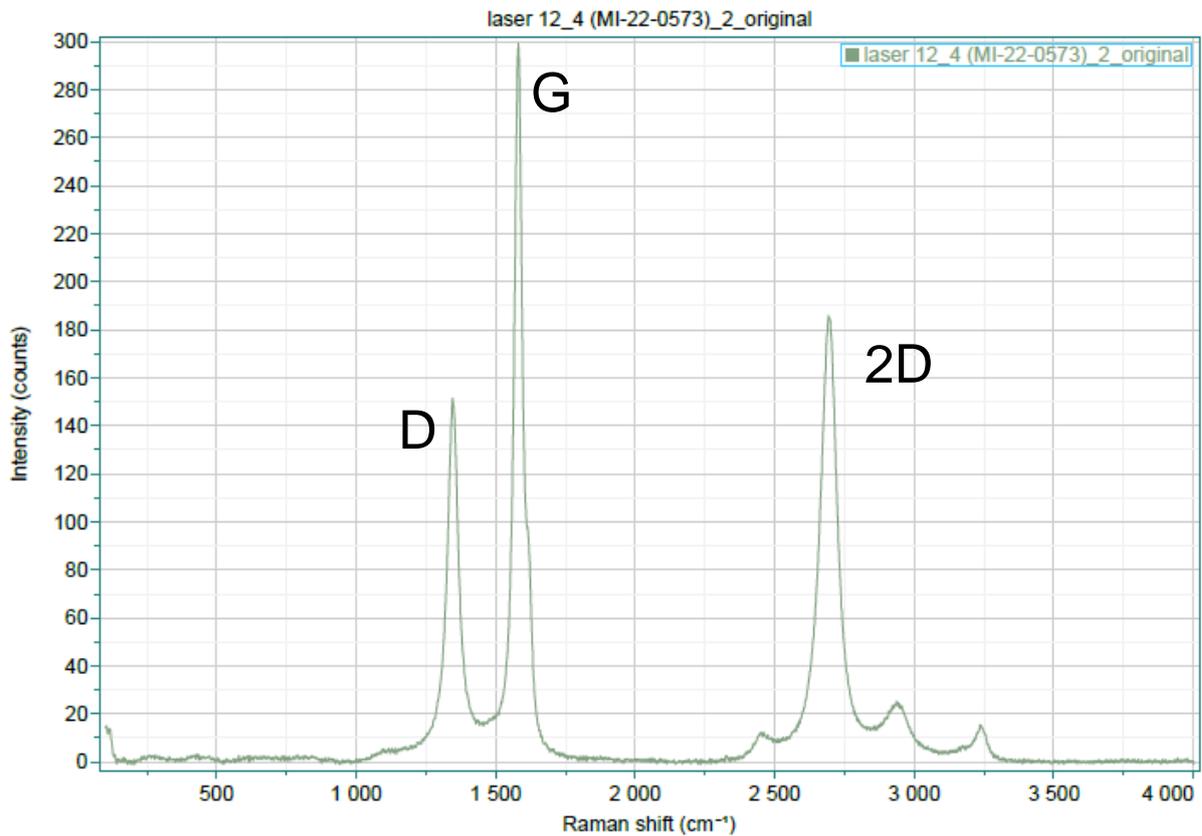


Figura 2.7. Espectroscopía Raman de muestra 12.4a, bandas D, G y 2D

(Fuente: LANUM, 2022)

Van der Pauw

El ensayo se realizó en el Laboratorio de Materia Condensada del departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional, con 2 fuentes de marca: KEITHLEY, modelo: 2450 SourceMeter, el software utilizado fue KickStart Instrument Control Software y un equipo de 4 puntas.

Las condiciones para las fuentes fueron:

- Voltaje: 0 V – 2 V
- Corriente: -4 mA – 4 mA
- Precisión Básica: 0,04%

El ensayo cuantifica la resistencia entre 4 puntos de la muestra, midiendo el voltaje de salida según 8 posibles combinaciones, dicha resistencia se calcula a partir de las siguientes ecuaciones:

$$R_h = \frac{R_{2134} + R_{1243} + R_{4312} + R_{3421}}{4}$$

Ecuación 2.1. Resistencia combinaciones en horizontal

$$R_v = \frac{R_{3241} + R_{2314} + R_{4132} + R_{1423}}{4}$$

Ecuación 2.2. Resistencia combinaciones en vertical

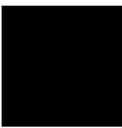
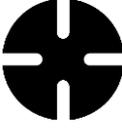
Estas resistencias resultantes son reemplazadas en la ecuación de Van der Pauw:

$$e^{(-\pi R_h/R_s)} + e^{(-\pi R_v/R_s)} = 1$$

Ecuación 2.3. Ecuación de Van der Pauw

Dónde tras obtener el valor R_s es posible determinar si el material evaluado responde a las características de un conductor, semiconductor o aislante. Estos resultados se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Resultados de Resistencia según la forma de la muestra

| Muestra | | Rs [Ω /sq] |
|---|---------------------|--------------------|
| Forma | Dimensión [mm x mm] | |
|  | 10 x 10 | 15,325 |
| | 20 x 20 | 31,214 |
| | 25 x 25 | 64,413 |
|  | 10 x 10 | 24,579 |
| | 20 x 20 | 34,995 |
| | 25 x 25 | 42,738 |
|  | 10 x 10 | 18,646 |
| | 20 x 20 | 33,938 |
| | 25 x 25 | 43,010 |

(Fuente: Propia)

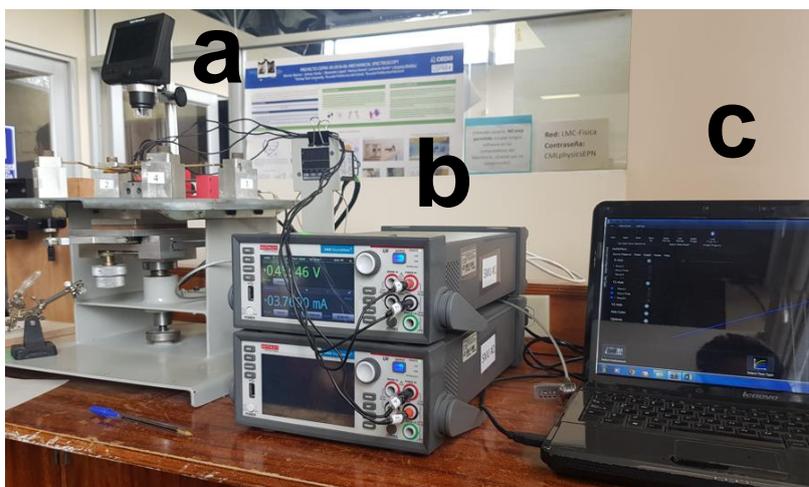


Figura 2.8. Equipos del Laboratorio de Materia Condensada. (a) Equipo Van der Pauw. (b) Fuentes SMU Keithley. (c) ordenador con el software KickStart

(Fuente: Propia)

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

Análisis de resultados Espectroscopía Raman

Para un idóneo procesamiento e interpretación de los resultados obtenidos fue necesario llevar a cabo la deconvolución de los espectros Raman. Proceso que inició con la recopilación de datos originales obtenidos del ensayo de caracterización, dichos resultados son procesados en el software OriginPro versión 2016.

En primer lugar los datos son importados al programa, donde son ordenados en dos columnas, que representan el eje x e y, donde el primero indica el desplazamiento Raman y el segundo la intensidad de los espectros. Se procede a normalizar la intensidad de los espectros (eje y) para poder trabajar en una escala común (0,1) y menos distorsionada, se realizó la gráfica con el comando *plot* y con ayuda de la herramienta *zoom* se seleccionó la primera mitad del espectro con el fin de ampliar y mejorar la selección de los picos. Para la selección de picos se emplea el comando *Peak analyzer*, donde se seleccionó la opción *Fit Peaks (pro)*, se definió la *Baseline Mode* como constante, finalmente se procedió a la selección de los picos de interés. Para el caso de los picos se tiene como referencia que para las bandas D, G, D', 2D se realiza un análisis Lorentziano, mientras que para la banda A se realiza un análisis Gaussiano [20]. Ver ANEXO IV

Como resultado del procedimiento previamente mencionado se obtuvieron los siguientes espectros de la muestra 12.4a.

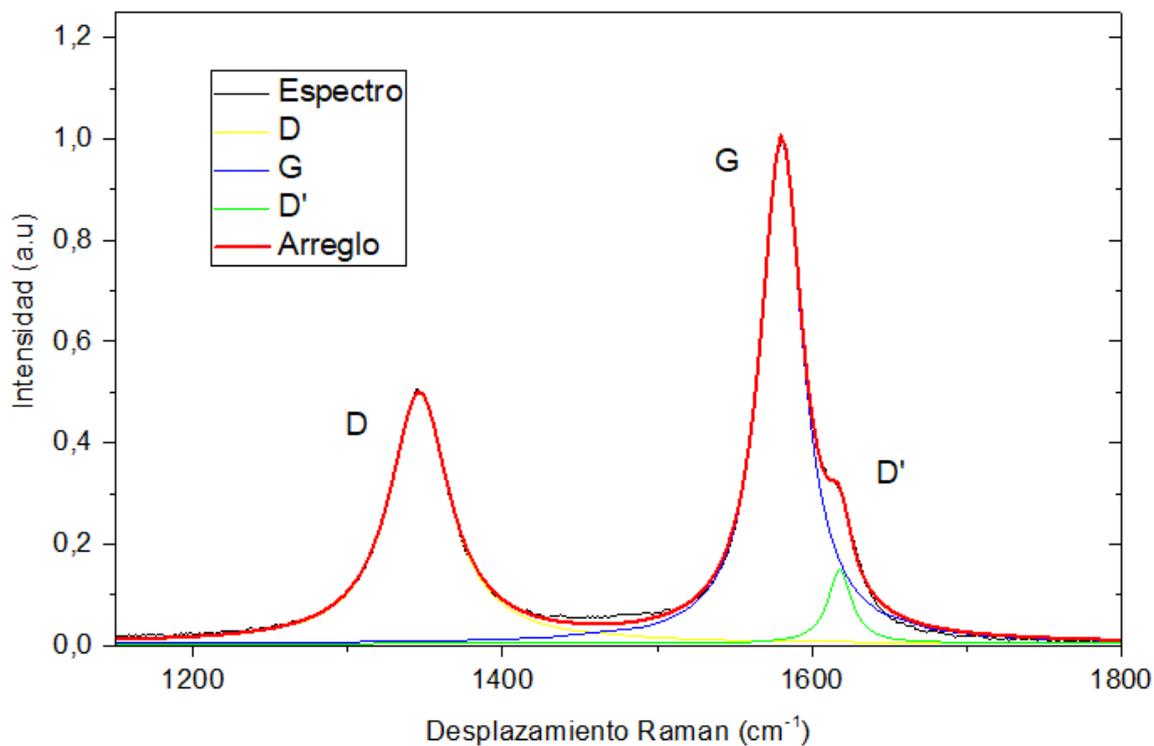


Figura 3.1. Espectro de la muestra 12.4a-1

(Fuente: Propia)

| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-----------|-----------|----------|------------|--------------|------------|
| 1 | Banda D | 35,07342 | 46,72357 | 0,49301 | 1346,29814 | 38,97005 |
| 2 | Banda G | 50,71063 | 33,29044 | 0,99176 | 1580,38079 | 56,34454 |
| 3 | Banda D' | 4,21691 | 18,6892 | 0,14554 | 1617,93844 | 4,68541 |

Figura 3.2. Resultados de análisis de picos muestra 12.4a -1

(Fuente: Propia)

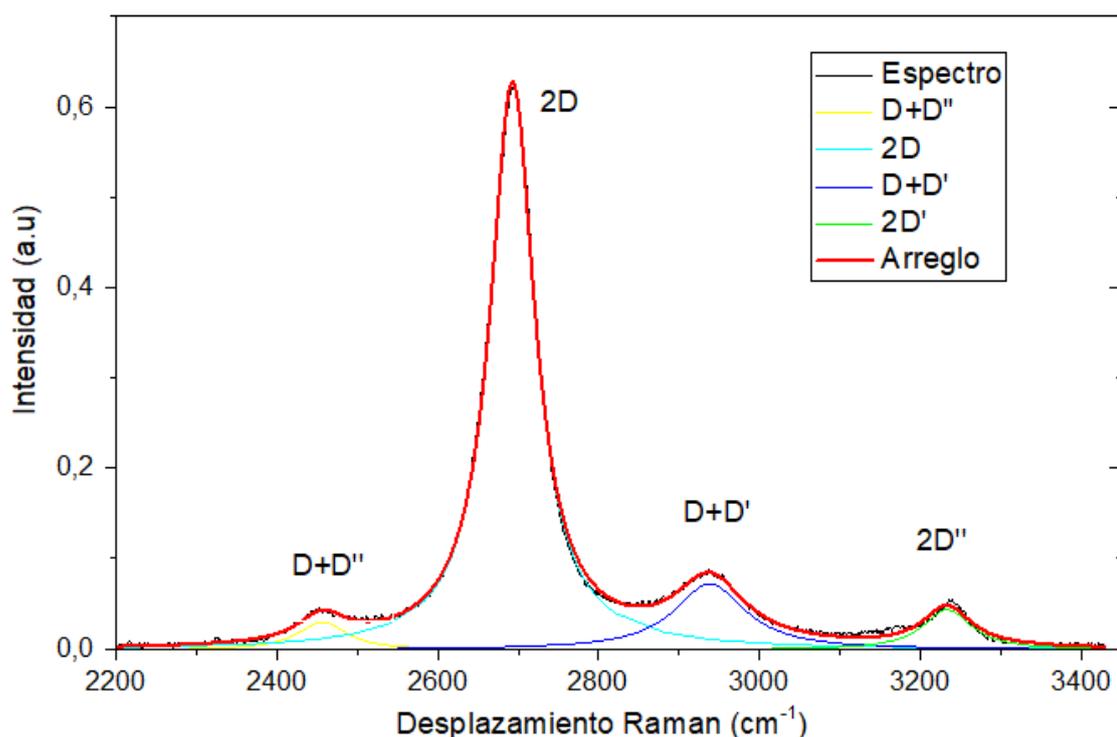


Figura 3.3. Espectro de la muestra 12.4a-2

(Fuente: Propia)

| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-------------|-----------|-----------|------------|--------------|------------|
| 4 | Banda D+D'' | 3,37484 | 74,39975 | 0,03066 | 2456,72356 | 4,03006 |
| 5 | Banda 2D | 63,87954 | 67,5206 | 0,62505 | 2692,87067 | 76,28174 |
| 6 | Banda D+D' | 11,69849 | 108,26101 | 0,07305 | 2938,0012 | 13,96975 |
| 7 | Banda 2D' | 4,78872 | 73,97305 | 0,04435 | 3232,95715 | 5,71845 |

Figura 3.4. Resultados de análisis de picos muestra 12.4a -2

(Fuente: Propia)

Al analizar las Figura 3.1 y Figura 3.3 se observó la presencia de las bandas características del grafeno, D, G Y 2D con las cuales es posible destacar que el material efectivamente presenta átomos de carbono unidos a través de enlaces sp^2 , presenta defectos debido a la presencia de la banda D, entre los que se puede tener vacancias, límites de grano y los bordes presentes en las capas [21]. Así mismo se tiene tres bandas, D+D'', D+D' y 2D', que según la literatura son denominadas como subbandas de la banda 2D, sello característico del grafeno multicapa [22].

Para la caracterización de los defectos presentes en el material se procedió a calcular las relaciones entre las intensidades de las bandas D, G, D' y 2D, a partir de las cuales es posible extraer una amplia cantidad de información.

La primera y más conocida relación es entre la banda D y G, misma que se encuentra ligada con la calidad del material, es decir, la concentración de defectos presentes en el material [23]. Para el caso de esta relación se tiene que si se encuentra entre 0,67 -1,4, indica la formación de óxido de grafeno, pero si se encuentra entre 0,91 -1,9 se tiene la presencia de óxido de grafeno reducido [24].

La Segunda relación es entre las bandas 2D y G, ésta se relaciona con el número de láminas de grafeno presentes en el material [25], es decir una, dos, tres y múltiples capas siendo las relaciones 1,6, 0,8, 0,3 y 0,07, respectivamente [26].

En la tercera relación se tiene a las bandas D y D' que permite diferenciar los tipos de defectos presentes, para el primero la relación debe ser mayor a 7, indica la presencia de átomos de carbono hibridado sp^3 ; para el segundo la relación debe ser menor a 7, indica la existencia de vacancias; y finalmente la tercera donde la relación se encuentra entre 0,54 y 3,4, indica defectos en los bordes y entre los límites de grano [27] [28] [29].

Tabla 3.1. Datos obtenidos de Raman

| | | D | G | D' | D+ D'' | 2D | D+ D'' | 2D' | I _D /I _G | I _D /I _{D'} | I _{2D} /I _G |
|----------------------|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| MUESTRA 12.4a | Posición [cm ⁻¹] | 1346,29 | 1580,38 | 1617,93 | 2456,72 | 2692,87 | 2938,00 | 3232,95 | 0,49 | 3,50 | 0,63 |
| | Intensidad [a.u] | 0,493 | 0,991 | 0,145 | 0,030 | 0,625 | 0,073 | 0,044 | | | |
| | FWHM [cm ⁻¹] | 46,72 | 33,29 | 18,68 | 74,39 | 67,52 | 108,26 | 73,97 | | | |
| MUESTRA 12.4b | Posición [cm ⁻¹] | 1352,48 | 1591,99 | 1615,92 | 2484,50 | 2699,67 | 2938,46 | 3232,70 | 0,75 | 5,04 | 0,72 |
| | Intensidad [a.u] | 0,717 | 0,952 | 0,142 | 0,043 | 0,691 | 0,146 | 0,050 | | | |
| | FWHM [cm ⁻¹] | 79,07 | 62,80 | 18,82 | 184,94 | 88,21 | 188,73 | 107,97 | | | |
| MUESTRA 12.4c | Posición [cm ⁻¹] | 1342,93 | 1577,05 | 1614,97 | 2467,58 | 2694,29 | 2935,22 | 3221,98 | 0,58 | 4,07 | 0,60 |
| | Intensidad [a.u] | 0,570 | 0,974 | 0,140 | 0,033 | 0,587 | 0,062 | 0,033 | | | |
| | FWHM [cm ⁻¹] | 52,92 | 36,56 | 19,68 | 148,50 | 65,24 | 186,68 | 129,32 | | | |
| MUESTRA 12.4d | Posición [cm ⁻¹] | 1343,23 | 1576,63 | 1615,30 | 2471,03 | 2687,54 | 2923,27 | 3244,57 | 0,59 | 3,93 | 0,692 |
| | Intensidad [a.u] | 0,571 | 0,953 | 0,145 | 0,062 | 0,660 | 0,085 | 0,0169 | | | |
| | FWHM [cm ⁻¹] | 64,68 | 46,20 | 23,77 | 218,39 | 78,46 | 141,74 | 61,19 | | | |

(Fuente: Propia)

Se obtuvo como resultado que la muestra con menor y mayor cantidad de defectos fue 12.a y 12.d respectivamente, lo que demuestra que se obtienen estructuras de mejor calidad a una potencia de 1.1 [W] con una velocidad constante de 1000 mm/min y un desenfoque de 53 [mm]. Con respecto a la relación I_{2D}/I_G todas las muestras presentan valores menores a 0,8, lo que indica presencia de dos, tres y múltiples capas. Para la relación I_D/I_G indica la formación de óxido de grafeno. Finalmente para la relación $I_D/I_{D'}$ todas las muestras presentan valores menores a 7 y mayores a 3,4, por lo tanto los efectos que prevalecen en las estructuras obtenidas son de tipo sp^3 .

Análisis de resultados Van der Pauw

Para la clasificación de un material como conductor, semiconductor o aislante es necesario tener en cuenta los valores de resistencia R: para el caso de conductores $R < 10^{-5} \Omega$, para semiconductores $10^{-5} \Omega < R < 10^6 \Omega$ y finalmente para aislantes $R > 10^6 \Omega$ [30]. Con los

valores de resistencia resultantes de la Tabla 2.4 se determinó que para las muestras donde se realizó la forma de cuadrado, círculo y trébol su valor máximo y mínimo de resistencia fue de $64,41 \Omega/\text{sq} - 15,32 \Omega/\text{sq}$, $42,73 \Omega/\text{sq} - 24,57 \Omega/\text{sq}$ y $43,01 \Omega/\text{sq} - 18,64 \Omega/\text{sq}$ respectivamente. Con éstos resultados se dedujo que el material (esponja) va a mantenerse en el rango de semiconductor, conforme se incremente el tamaño de la forma grabada incrementará la resistencia superficial.

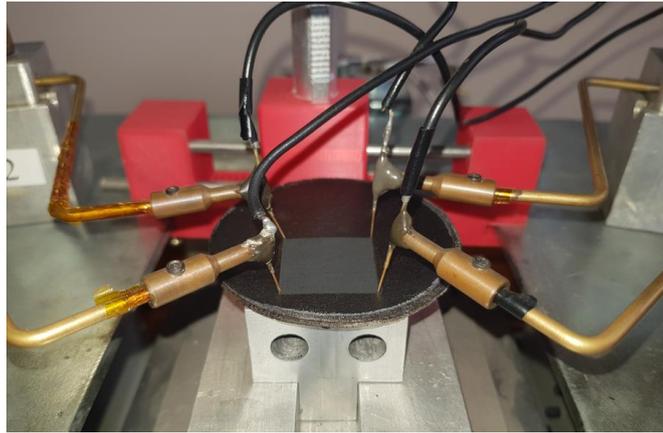


Figura 3.5. Ensayo Van der Pauw para muestra cuadrada

(Fuente: Propia)

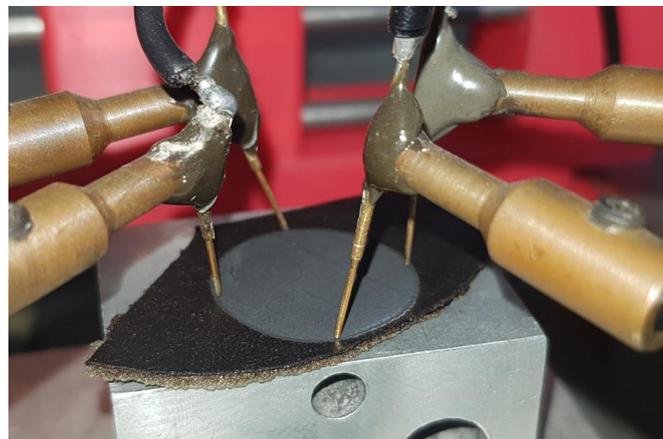


Figura 3.6. Ensayo Van der Pauw para muestra circular

(Fuente: Propia)

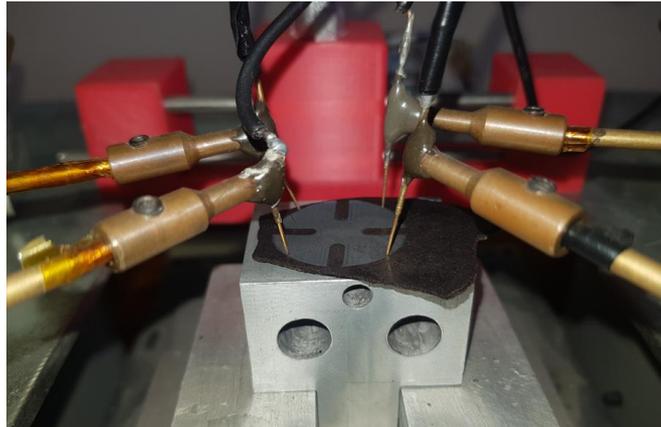


Figura 3.7. Ensayo Van der Pauw para muestra de trébol

(Fuente: Propia)

Estos resultados presentan una gran relación y concordancia con los resultados del paper “Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food” donde de igual manera se utilizó la técnica LIG para la obtención de grafeno sobre una rodaja de pan, coco, papa, etc. En los materiales mencionados existe la presencia de las bandas características del grafeno, D ~ 1350, 2D ~ 2700 y G ~ 1500, así mismo existe una similar porosidad en el grafeno obtenido, pero con la diferencia que presenta una mayor conductividad que las muestras obtenidas en este trabajo.

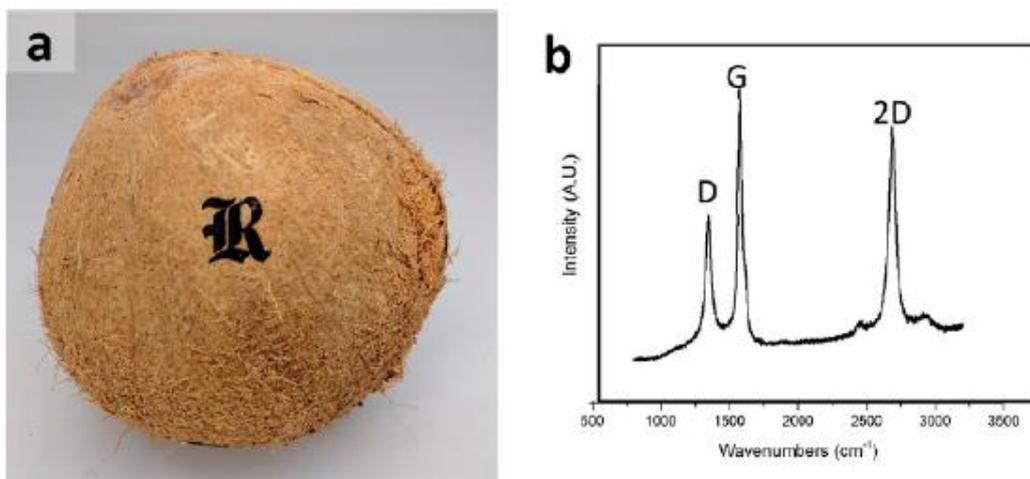


Figura 3.8. (a) Imagen de LIG estampado una "R" en un coco (2cm de altura). (b) Espectro Raman de LIG derivado de coco grabado con láser dos pasos a 10S y 5P (velocidad y potencia respectivamente)

(Fuente: [18])

3.2 Conclusiones

En el presente trabajo se obtuvo y caracterizó satisfactoriamente las películas delgadas a través del proceso LIG y mediante el ensayo Van der Pauw, como resultado de este proceso se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El material base seleccionado para la obtención de las películas delgadas fue almidón de atchira, combinado con una pequeña cantidad de grafito con el objetivo de facilitar la formación de grafeno. Así mismo el método utilizado para su procesamiento fue la agitación magnética obteniendo así una mezcla homogénea para luego ser congelada, secada, aplanada, calcinada y grabada por láser.
- Tras llevar a cabo el ensayo de caracterización espectroscopía Raman se tiene que, en el material final (esponja seca quemada pasada por el láser) existe presencia de bandas características del grafeno como son: D, G y 2D, mismas que definen la calidad del material basado en carbono dependiendo de las condiciones a las que fue sintetizado.
- Con ayuda de las relaciones entre intensidades de las bandas es posible establecer la calidad del material obtenido. Para el caso de la relación I_D/I_G existe presencia de átomos de carbono hibridado sp^3 ; para I_{2D}/I_G indica que el material resultante es bicapa; para I_D/I_G se evidencia la formación de óxido de grafeno en cuanto se termina de incidir el láser.
- Tras llevar a cabo el ensayo de conductividad en el equipo Van der Pauw se llega a la conclusión que el material obtenido presenta una resistencia superficial característica de un semiconductor, conforme la figura grabada sobre el material sea más pequeña existirá mayor uniformidad con respecto a la conductividad. Teniendo esto en cuenta la figura que presenta mejores resultados fue el cuadrado, esto puede deberse a que en el momento que se empieza a grabar el círculo y el trébol al existir pequeñas áreas de grabado se produce vibración en la mesa del láser, creando así inestabilidad en la potencia de incidencia.

3.3 Recomendaciones

- Para el proceso de grabado en el láser se recomienda mejorar la constancia de la potencia de una pasada a otra, esto podría mejorar la conductividad sobre toda la superficie del material, es decir, sería posible obtener un material isotrópico.

- Se recomienda mejorar el proceso de aplanamiento y quemado del material, ya que al no presentar un espesor constante y uniforme en el momento cuando se hace incidir el láser habrá zonas más gruesas impidiendo tener una superficie uniformemente quemada.
- Para la obtención de posiblemente mejores resultados se recomienda utilizar varios desenfoques, así como la alternativa de experimentar con varios pasos de grabado a diferentes potencias.
- Se recomienda llevar a cabo un proceso de caracterización en el ensayo SEM para poder apreciar de mejor forma el estado superficial del material obtenido.
- Debido a la alta capacidad de oxidación del material obtenido se recomienda buscar alternativas para evitar este proceso ya que el material es relativamente barato y fácil de obtener.
- Se recomienda mejorar el sistema de posicionamiento del sistema Van der Pauw para no afectar la integridad superficial del material a ensayar.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Martínez Pérez, «FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS TRANSPARENTES DE ÓXIDOS DE ESTAÑO, CIRCONIO Y ZINC,» Julio 2005. [En línea]. Available: https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/1784/435_2005_CICATA-LEGARIA_DOCTORADO_tesis_48.pdf?sequence=1&isAllowed=y#:~:text=Es%20sumamente%20conocida%20la%20importancia,sensores%2C%20catalizadores%2C%20etc...

- [2] N. -. Futuro, «Películas delgadas,» Marzo 2018. [En línea]. Available: <https://nanocienciainforma.wordpress.com/aplicaciones/peliculas-delgadas/>. [Último acceso: 30 Enero 2023].
- [3] I. Paz Ortega, «EL GRAFENO POSIBILIDADES DEL GRAFENO EN LA ARQUITECTURA,» 16 Enero 2018. [En línea]. Available: https://oa.upm.es/49708/1/TFG_Paz_Ortega_Irene.pdf. [Último acceso: 30 Enero 2023].
- [4] Wikipedia, «Alótropos del carbono,» 5 Febrero 2023. [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Al%C3%B3tropos_del_carbono.
- [5] Applynano, «MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL GRAFENO,» Julio 2020. [En línea]. Available: <https://applynano.com/metodos-de-obtencion-del-grafeno/>. [Último acceso: 30 Enero 2023].
- [6] N. Dixit y S. Singh, «Laser-Induced Graphene (LIG) as a Smart and Sustainable Material to Restrain Pandemics and Endemics: A Perspective,» Febrero 2022. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/358274045_Laser-Induced_Graphene_LIG_as_a_Smart_and_Sustainable_Material_to_Restrain_Pandemics_and_Endemics_A_Perspective.
- [7] Z. Zhang, M. Song, J. Hao, K. Wu, C. Li y C. Hu, «Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates,» *Carbon*, vol. 127, pp. 287-296, 2018.
- [8] V. Lee, « Sonidos de síntesis: análisis acústico en tiempo real de láseres inducidos por grafeno,» *Materiales funcionales avanzados*, 2022. [En línea]. Available: <https://www.onunoticias.mx/cuando-el-grafeno-habla-los-cientificos-ahora-pueden-escuchar/>.
- [9] R. Ye, Y. Chyan, J. Zhang, Y. Li, X. Han, C. Kittrell y J. Tour, «Laser-Induced Graphene Formation on Wood,» *Advanced Materials*, vol. 29, nº 37, 2017.
- [10] R. M. Romero Gómez, «“Síntesis de Grafeno Derivado Químicamente mediante la Reducción Química de Óxido de Grafeno”,» 22 Septiembre 2015. [En línea]. Available:

<https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/811/3/TMIPICYTR6S52015.pdf>. [Último acceso: 30 Enero 2023].

- [11] Metrohm, «Preguntas frecuentes (FAQ) sobre la espectroscopia Raman: teoría y uso,» 19 Septiembre 2022. [En línea]. Available: https://www.metrohm.com/es_ar/discover/blog/20-21/frequently-asked-questions--faq--about-raman-spectroscopy--theor.html.
- [12] J. J. Melo Quintero, «Design and Construction of a Measurement System of Hall Effect DC and AC,» Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2011.
- [13] C. Rolin, E. Kang, J. Lee y J. Genoe, «Charge carrier mobility in thin films of organic semiconductors by the gated van der Pauw method,» Abril 2017. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/figure/The-gated-van-der-Pauw-method-a-Top-view-of-a-van-der-Pauw-device-with-square-shaped_fig4_316052617.
- [14] Y. Villadiego y J. Hoyos García, «DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA AUTOMATIZADO PARA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE MATERIALES,» Universidad de Córdoba, 2020. [En línea]. Available: <https://repositorio.unicordoba.edu.co/bitstream/handle/ucordoba/3297/HoyosGarciaJorge-MirandaVilladiegoYeimeth.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [15] U. Abierto, «VOSviewer,» 18 Febrero 2020. [En línea]. Available: <https://universoabierto.org/2020/02/18/vosviewer-es-una-herramienta-de-software-para-construir-y-visualizar-redes-bibliometricas/>. [Último acceso: 21 Julio 2022].
- [16] I. Xplore, «Mehdi Asheghi,» [En línea]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/author/37284875000>. [Último acceso: 21 Julio 2022].
- [17] S. Camacho, S. Ayo y V. Carpio, «Synthesis of an aerogel with achira starch and sodium citrate,» 2021. [En línea].
- [18] Y. Chyan, R. Ye, Y. Li, S. Pratap, C. Arnusch y J. Tour, «Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food,» *ACS NANO*, vol. III, n° 12, pp. 2176-2183, 2018.
- [19] ASTM, *Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors*, Montgomery: West Conshohocken, 2016.

- [20] L. F. Pantoja Suárez, «Carbon nanotubes grown on stainless steel for supercapacitor,» Barcelona: Universidad de Barcelona, 2019.
- [21] M. Sharma, S. Rani, D. Pathak, R. Bhatia y R. Kumar, «Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects,» *Carbon*, nº 184, pp. 437-444, 2021.
- [22] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth y A. Geim, «Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,» 2006. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [23] T. Lee, F. Mas'ud, M. Jong Kim y H. Rho, «Spatially resolved Raman spectroscopy of defects, strains, and strain fluctuations in domain structures of monolayer graphene.,» *Scientific Reports*, 2017.
- [24] A. Wróblewska, A. Dużyńska, J. Judek, L. Stobiński, K. Żerańska, A. Gertych y M. Zdrojek, «Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping,» 2017.
- [25] P. Rawat, R. Srivastava, G. Dixit y K. Asokan, «Structural, functional and magnetic ordering modifications in graphene oxide and graphite by 100 MeV gold ion irradiation,» *Vacuum*, vol. 182, 2020.
- [26] P. Songkeaw, K. Onlaor, T. Thiwawong y B. Tunhoo, «Reduced graphene oxide thin film prepared by electrostatic spray deposition technique.,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 226, pp. 302-308, 2019.
- [27] M. Morsin, S. Isaak y Y. Yusof, «Characterization of Defect Induced Multilayer Graphene,» *International Journal of Electrical and Computer Engineering*, vol. 7, pp. 1452-1458, 2017.
- [28] A. Lobach, V. Kazakov, N. Spitsyna, S. Baskakov, N. Dremova y Y. Shul'ga, «Comparative study of graphene aerogels synthesized using sol-gel method by reducing graphene oxide suspension,» *High Energy Chemistry*, vol. 51, pp. 269-276, 2017.

- [29] A. Rao, A. Raj y B. Manoj, «Extraction and characterization of preformed mixed phase graphene sheets from graphitized sub-bituminous coal,» *Asian J Chem*, vol. 29, pp. 2425-2428, 2017.
- [30] J. Fernández, «Resistencia Eléctrica,» [En línea]. Available: <https://www.fisicalab.com/apartado/resistencia-electrica-conductor>.
- [31] P. De La Peña, A. Santos , M. Armero y E. Jiménez, «Nanotechnology in architecture: graphene,» *Dyna*, vol. 92, nº 5, pp. 1-5, Septiembre 2017.

5 ANEXOS

ANEXO I. Diseño de Experimento 1.0

ANEXO II. Diseño de Experimento 2.0

ANEXO III. Informe de resultados espectroscopía Raman emitido por el LANUM

ANEXO IV. Informes de deconvolución de bandas, mediante OriginPro

ANEXO I

| # | Almidón [g] | Citrato [g] | Glicerina [g] | Agua Destilada | Temperatura preparación [°C] |
|----|-------------|-------------|---------------|----------------|------------------------------|
| 1 | 9 | 2 | 1 | 88,9 | 40 |
| 2 | 9 | 2 | 0,5 | 88,9 | 50 |
| 3 | 6 | 2 | 0,5 | 91,7 | 40 |
| 4 | 6 | 1 | 1 | 92,9 | 50 |
| 5 | 6 | 2 | 0,5 | 91,9 | 40 |
| 6 | 9 | 2 | 1 | 88,7 | 50 |
| 7 | 9 | 2 | 1 | 88,7 | 40 |
| 8 | 6 | 1 | 0,5 | 92,9 | 40 |
| 9 | 9 | 1 | 0,5 | 89,9 | 50 |
| 10 | 6 | 1 | 0,5 | 92,7 | 40 |
| 11 | 9 | 1 | 1 | 89,7 | 50 |
| 12 | 9 | 1 | 1 | 89,7 | 50 |
| 13 | 6 | 1 | 0,5 | 92,7 | 50 |
| 14 | 9 | 1 | 1 | 89,9 | 40 |
| 15 | 6 | 2 | 0,5 | 91,9 | 50 |
| 16 | 6 | 2 | 1 | 91,7 | 50 |

ANEXO II

| # | Almidón [g] | Citrato [g] | Grafito [g] | Glicerina [g] | Agua Destilada | Temperatura preparación [°C] |
|---|----------------|----------------|----------------|------------------|-------------------|------------------------------------|
| 1 | 9 | 1 | 0,5 | 0,5 | 89,7 | 50 |
| 2 | 9 | 1 | 1 | 1 | 89,7 | 50 |
| 3 | 9 | 1 | 1 | 0,5 | 89,7 | 50 |
| 4 | 9 | 1 | 0,5 | 1 | 89,7 | 50 |

ANEXO III



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL LABORATORIO DE NUEVOS MATERIALES (LANUM)

Campus Politécnico "José Rubén Drellana Ricaurte" • Calle Isabela Católica S/N y Alfredo Mena Caamaño
RUC: 1760005620001 • Tel.: (00593-2) 2976300 Ext.: 3000
Apartado 17-01-2759 • E-mail: lanum.fim@epn.edu.ec • Quito – Ecuador



INFORME DE RESULTADOS No. II-2022-050

Solicitud de trabajo: LANUM-2022 ST.044

Quito, 02 de diciembre de 2022

DATOS DE LA EMPRESA/INSTITUCIÓN SOLICITANTE Solicitado por:

Fernando Pantoja, Ph.D.

Empresa / Institución: EPN-DMT

Teléfono: 2976-300 ext. 5859

Dirección: Ladrón de Guevara E11-253

E-Mail: fernando.pantoja@epn.edu.ec

Identificación de la(s) muestra(s) (cliente):

Para espectroscopía Raman:

- "Esponja seca"
- "esponja quemada"
- "1450/165"
- "Láser 12.8"
- "Láser 12.4"
- "1200/190"

Descripción de la(s) muestra(s):

Esponjas carbonizadas por acción láser

LABORATORIO

Fecha de ingreso al Laboratorio:

15/11/ 2022

Identificación de la(s) muestra(s) (código LANUM):

- MI-22-0569 para "Esponja seca"



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL LABORATORIO DE NUEVOS MATERIALES (LANUM)

Campus Politécnico "José Rubén Orellana Ricaurte" • Calle Isabela Católica S/N y Alfredo Mena Caamaño

RUC: 1760005620001 • Tel.: (00593-2) 2976300 Ext.: 3000

Apartado 17-01-2759 • E-mail: lanum.fim@epn.edu.ec • Quito – Ecuador



- MI-22-0570 para "Esponja quemada"
- MI-22-0571 para "1450/165"
- MI-22-0572 para "Láser 12.8"
- MI-22-0573 para "Láser 12.4"
- MI-22-0574 para "1200/190"

Fecha en que se realizaron los ensayos:

16/11/ 2022 y 17/11/2022

Área del laboratorio donde se realizó el ensayo: Área de análisis

Condiciones ambientales:

En la tabla 1 se presentan las condiciones ambientales corregidas en los días que se hicieron los ensayos.

Tabla 1. Condiciones ambientales en las fechas que se ejecutaron los ensayos de espectroscopía Raman.

| Id. Muestra | Fecha | Temperatura inicial (°C) | Temperatura final (°C) | Humedad inicial (% HR) | Humedad final (% HR) |
|---|--------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| "Esponja seca"; "Esponja quemada"; "1450/165" MI-22-0569; MI-22-0570 y MI-22-0571 | 16/11/2022 | 20,7 | 19,7 | 55,4 | 55,7 |
| "Láser 12.8"; "Láser 12.4" y "1200/190" MI-22-0572; MI-22-0573 y MI-22-0574 | 17/11/2022 | 19,6 | 19,6 | 60,7 | 61,1 |

EQUIPOS UTILIZADOS

- Termohigrómetro marca ELITECH, modelo RCW-800 wifi con una apreciación de 0,1 °C y 0,1 %HR.
- Espectrofotómetro Raman marca: Horiba Scientific, modelo: Lab Ram Evolution.

Para Espectroscopía Raman:



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL LABORATORIO DE NUEVOS MATERIALES (LANUM)

Campus Politécnico "José Rubén Dorellana Ricaurte" • Calle Isabela Católica S/N y Alfredo Mena Caamaño
RUC: 1760005620001 • Tel.: (00593-2) 2976300 Ext.: 3000
Apartado 17-01-2759 • E-mail: lanum.fim@epn.edu.ec • Quito – Ecuador



Para el análisis de las muestras se procedió a tomar los espectros en dos puntos al azar de las de acuerdo con indicaciones del representante del solicitante.

Para el análisis de las muestras se utilizaron las siguientes condiciones:

- Longitud de onda del láser utilizado: 532 nm
- Rejilla de difracción utilizada: 600 gr/mm
- Potencia del láser: 50 mW
- Potencia del láser filtrada y utilizada: 25% y 50%
- Apertura confocal: 180 μm
- Lente objetiva utilizada: 50X – LWD
- Rango del número de onda utilizado: 100 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}
- Resolución espectral: 0,35 cm^{-1}
- Tiempo de adquisición: 9 s
- Acumulaciones: 36

En las figuras de la 1 a la 6 se presentan los espectros Raman más representativos de las muestras analizadas.

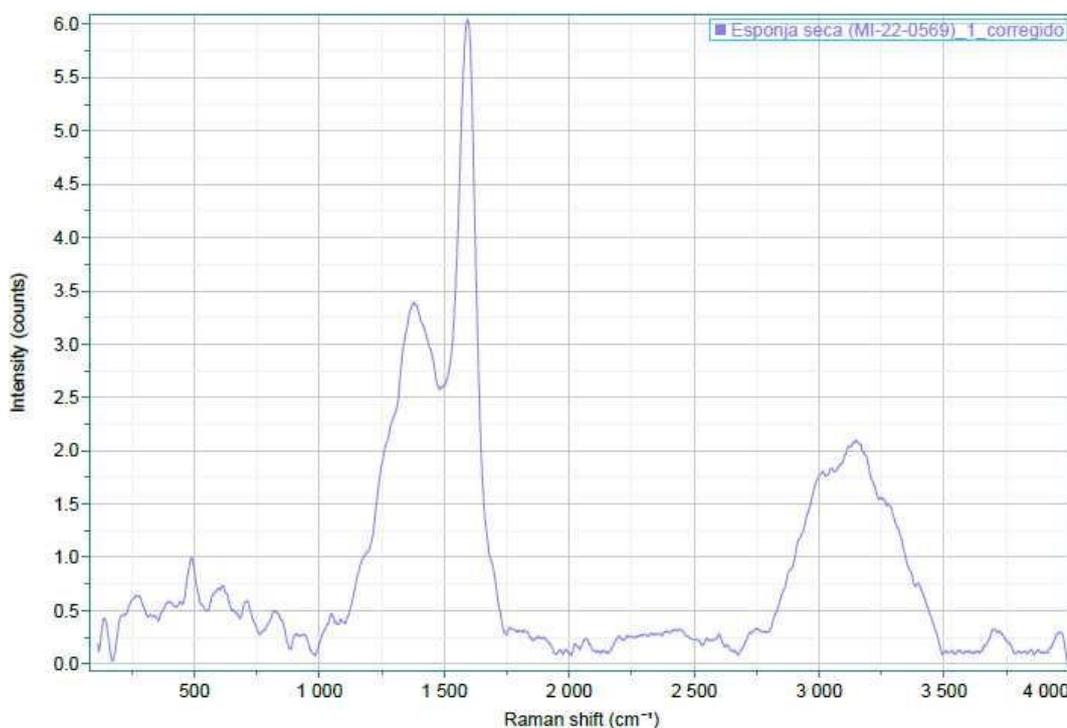


Figura 1. Primer espectro Raman de la muestra “Esponja seca” (MI-22-0569)



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL LABORATORIO DE NUEVOS MATERIALES (LANUM)

Campus Politécnico "José Rubén Drellana Ricaurte" • Calle Isabela Católica S/N y Alfredo Mena Caamaño
RUC: 1760005620001 • Tel.: (00593-2) 2976300 Ext.: 3000
Apartado 17-01-2759 • E-mail: lanum.fim@epn.edu.ec • Quito – Ecuador

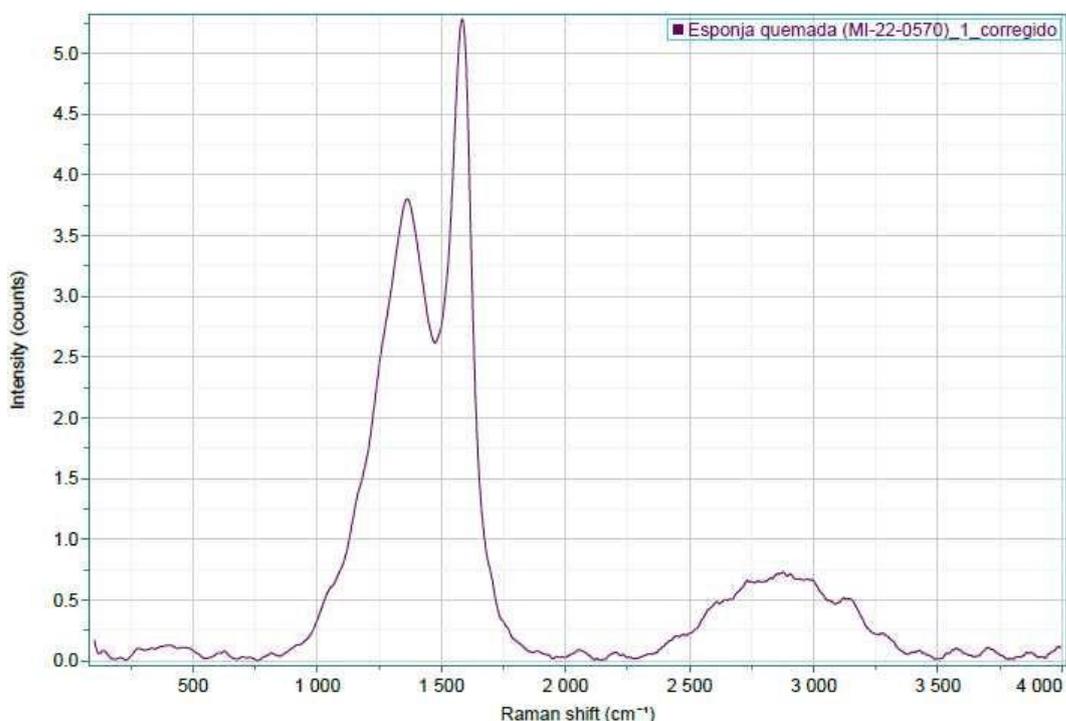


Figura 2. Espectro Raman de la muestra “Esponja quemada” (MI-22-0570)

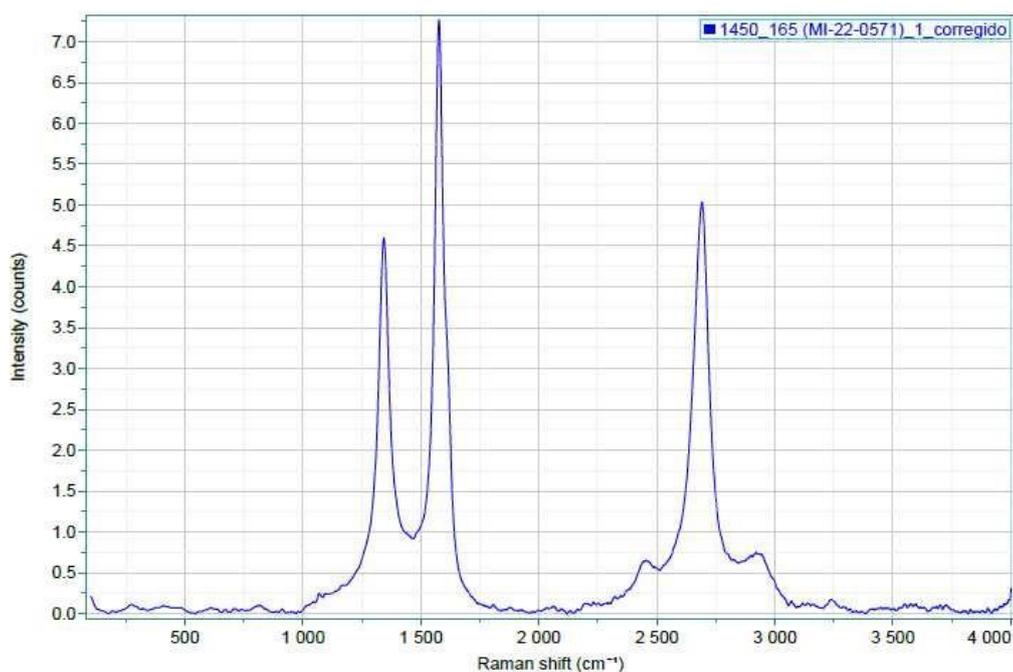


Figura 3. Espectro Raman de la muestra “1450/165” (MI-22-0571)



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

LABORATORIO DE NUEVOS MATERIALES (LANUM)

Campus Politécnico "José Rubén Orellana Ricaurte" • Calle Isabela Católica S/N y Alfredo Mena Caamaño
RUC: 1760005620001 • Tel.: (00593-2) 2976300 Ext.: 3000
Apartado 17-01-2759 • E-mail: lanum.fim@epn.edu.ec • Quito – Ecuador

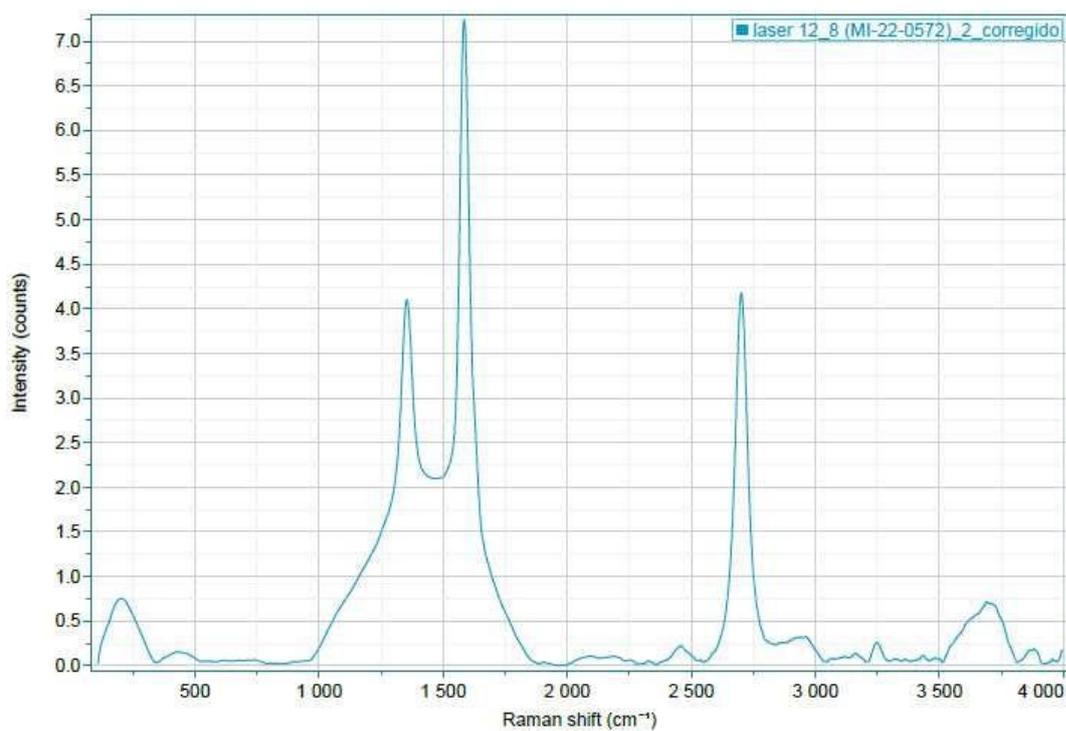


Figura 4. Espectro Raman de la muestra “Láser 12.8” (MI-22-0572)



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
LABORATORIO DE NUEVOS MATERIALES (LANUM)

Campus Politécnico "José Rubén Orellana Ricaurte" • Calle Isabela Católica S/N y Alfredo Mena Caamaño
RUC: 1760005620001 • Tel.: (00593-2) 2976300 Ext.: 3000
Apartado 17-01-2759 • E-mail: lanum.fim@epn.edu.ec • Quito – Ecuador

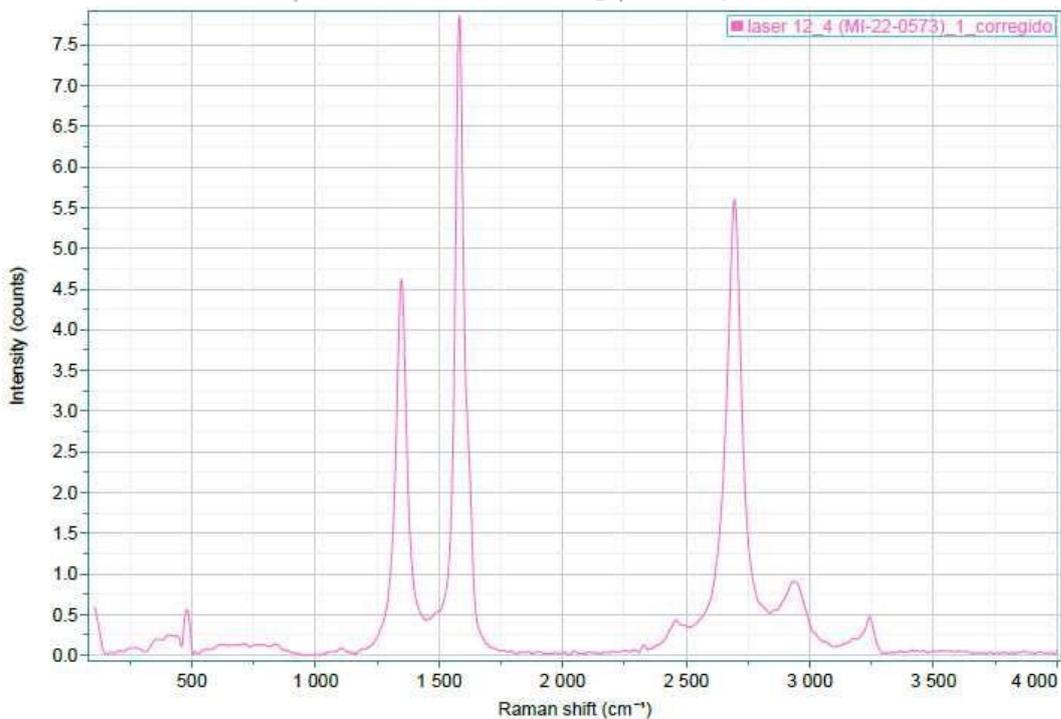


Figura 5. Espectro Raman de la muestra "Láser 12.4" (MI-22-0573)

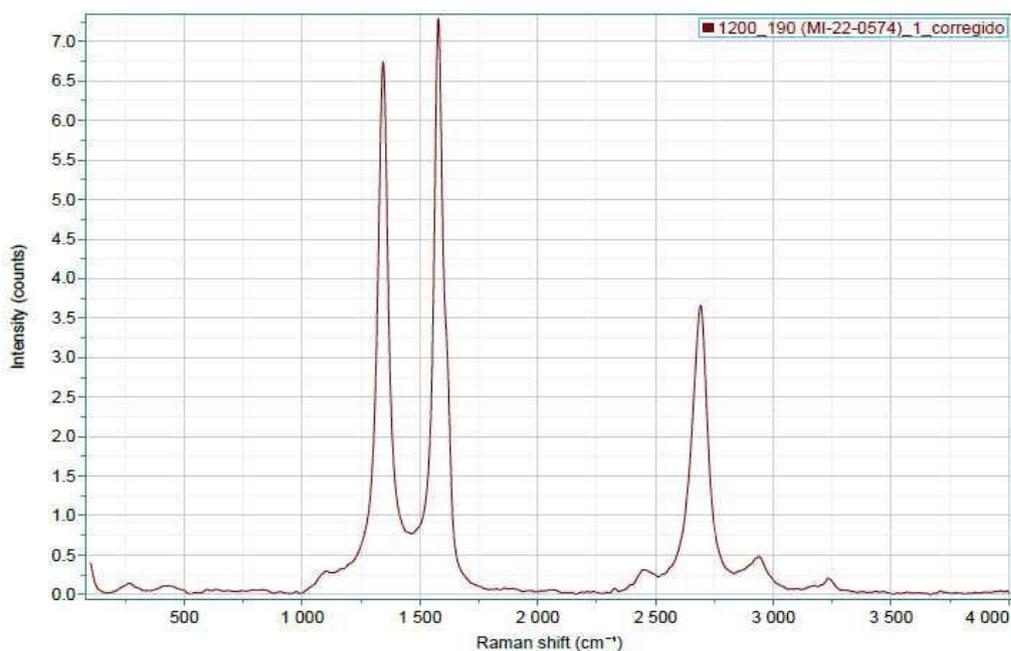


Figura 6. Espectros Raman del mapeo de la muestra "1200/190" (MI-22-0574)



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
LABORATORIO DE NUEVOS MATERIALES (LANUM)

Campus Politécnico "José Rubén Drellana Ricaurte" • Calle Isabela Católica S/N y Alfredo Mena Caamaño
RUC: 1760005620001 • Tel.: (00593-2) 2976300 Ext.: 3000
Apartado 17-01-2759 • E-mail: lanum.fim@epn.edu.ec • Quito – Ecuador



“El cliente puede hacer uso académico de los resultados presentados en este informe, así como de los respaldos entregados en formato digital para su tratamiento”.

Los resultados de espectroscopía Raman fueron enviados al correo del solicitante el 22/11/2022

NOTA: ESTOS RESULTADOS ESTÁN RELACIONADOS ÚNICAMENTE A LA(S) MUESTRA(S) SOMETIDA(S) A ENSAYO

NOTA DE DESCARGO DE RESPONSABILIDAD: En caso de que las muestras entregadas no cumplieran con las especificaciones solicitadas por el LANUM (dimensiones, cantidad de muestra), y a pesar de eso el cliente diera su consentimiento para la realización de análisis, el LANUM no se responsabiliza si los resultados son afectados debido a estas desviaciones (no cumplimiento de especificaciones)

Realizado por:

Ing. Orlando Campaña
Analista Técnico

Revisado y aprobado por:

Ing. Karina Lagos
Responsable Técnica (S)

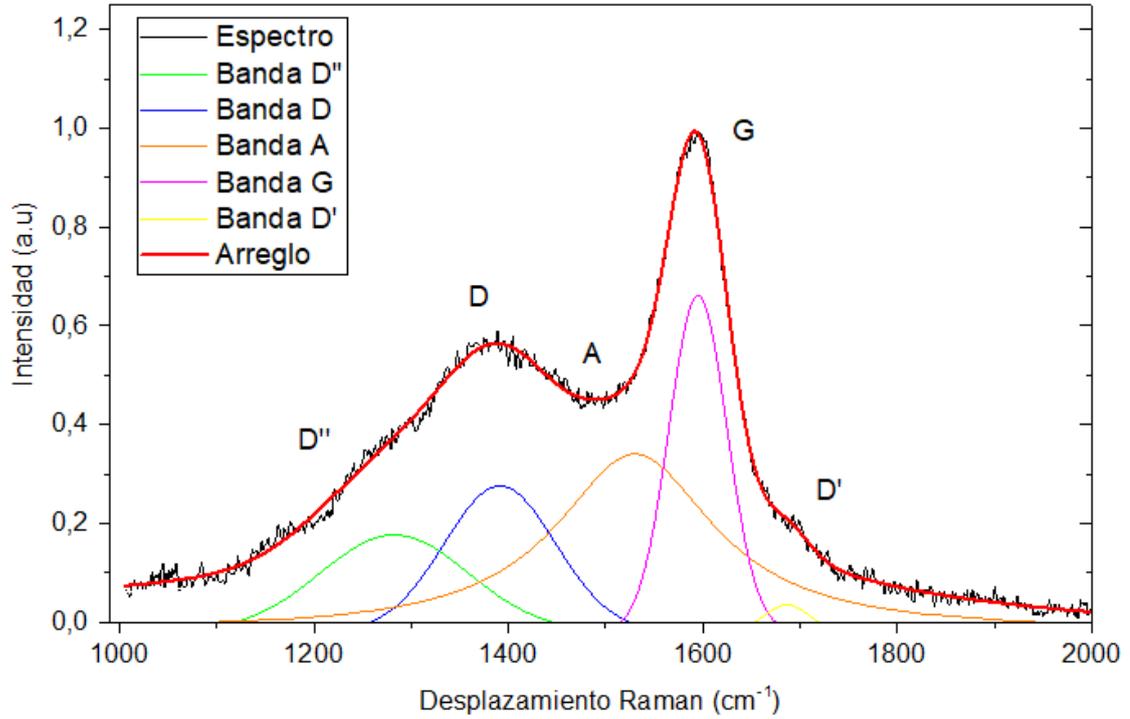
Autorizado por:

Paulina Romero, Ph.D.
Coordinadora del Laboratorio

ANEXO IV

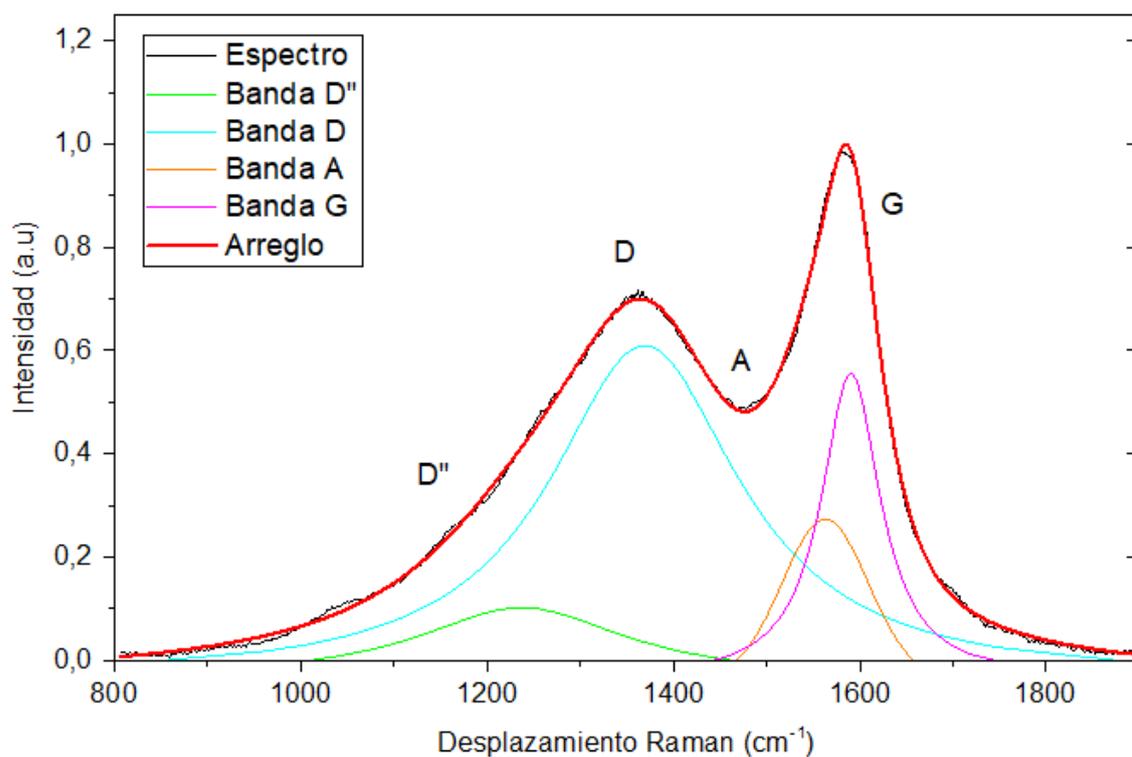
Informes de deconvolución de bandas, mediante Origin Pro

Esponja Seca



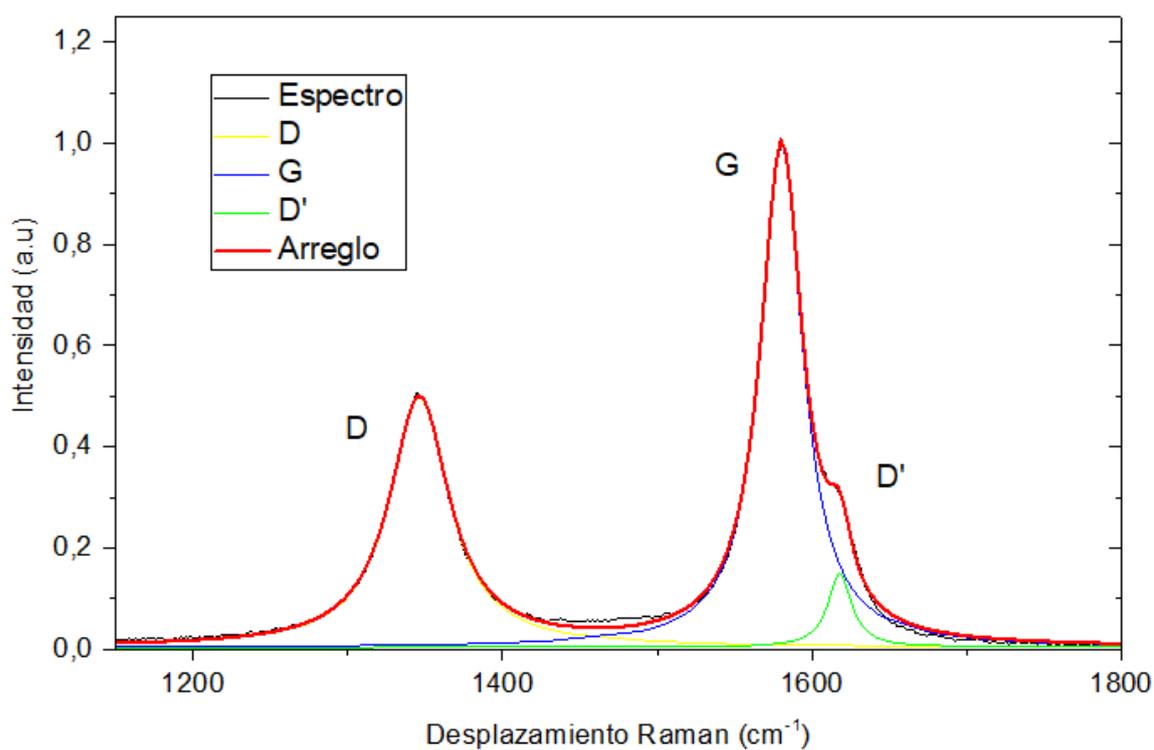
| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-----------|-----------|-----------|------------|--------------|------------|
| 1 | Banda D'' | 37,4567 | 179,1013 | 0,1965 | 1282,65161 | 12,21117 |
| 2 | Banda D | 42,36063 | 134,77422 | 0,29527 | 1391,39046 | 13,80988 |
| 3 | Banda A | 98,35517 | 198,82431 | 0,35973 | 1530,24569 | 32,06452 |
| 4 | Banda G | 51,02793 | 70,36487 | 0,68127 | 1595,1617 | 16,63549 |
| 5 | Banda D' | 3,15411 | 54,25672 | 0,05461 | 1686,65856 | 1,02826 |

Esponja Quemada

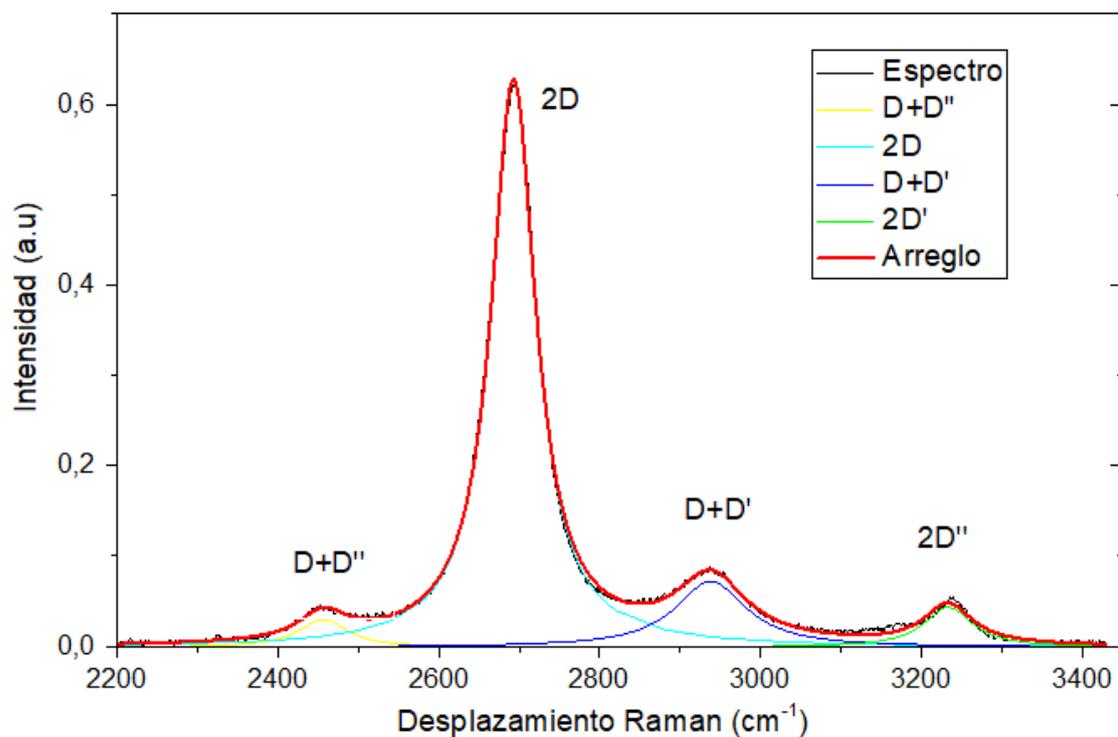


| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-----------|-----------|-----------|------------|--------------|------------|
| 1 | Banda D' | 50,93296 | 275,06999 | 0,13928 | 1237,11903 | 13,55739 |
| 2 | Banda D | 220,26799 | 248,719 | 0,64745 | 1369,00684 | 58,63118 |
| 3 | Banda A | 35,88142 | 108,59119 | 0,31042 | 1562,87013 | 9,55096 |
| 4 | Banda G | 68,60168 | 76,98464 | 0,59339 | 1590,49762 | 18,26047 |

Muestra 12.4 a

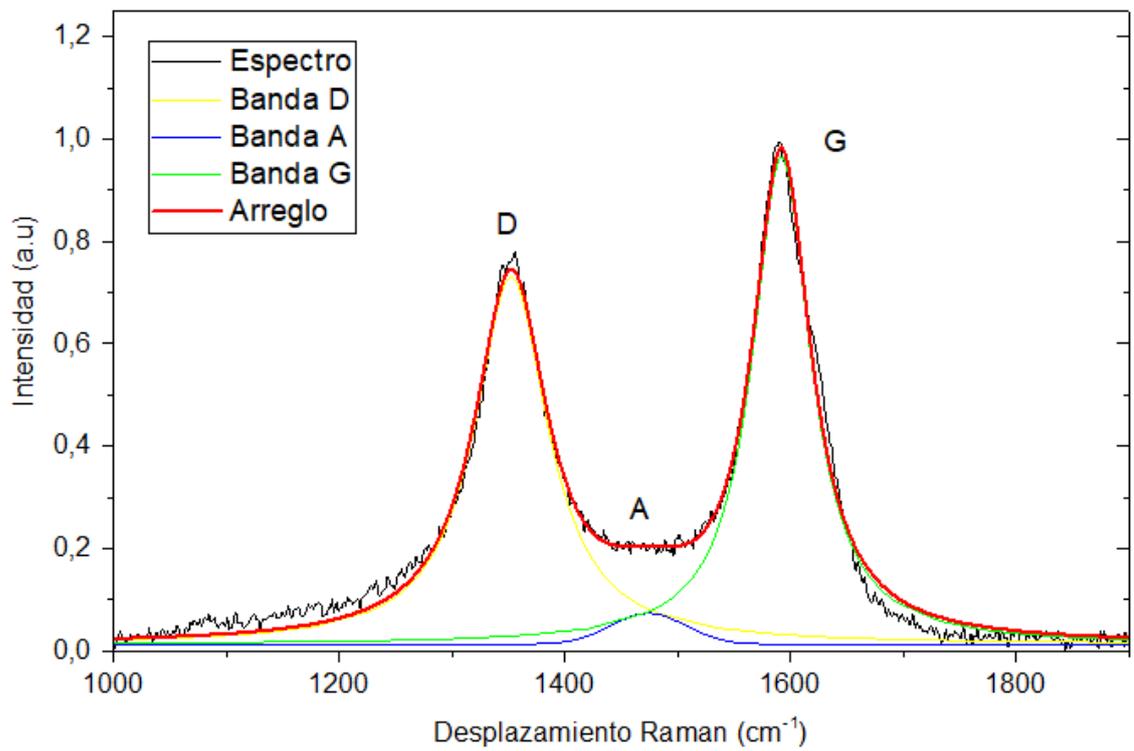


| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-----------|-----------|----------|------------|--------------|------------|
| 1 | Banda D | 35,07342 | 46,72357 | 0,49301 | 1346,29814 | 38,97005 |
| 2 | Banda G | 50,71063 | 33,29044 | 0,99176 | 1580,38079 | 56,34454 |
| 3 | Banda D' | 4,21691 | 18,6892 | 0,14554 | 1617,93844 | 4,68541 |

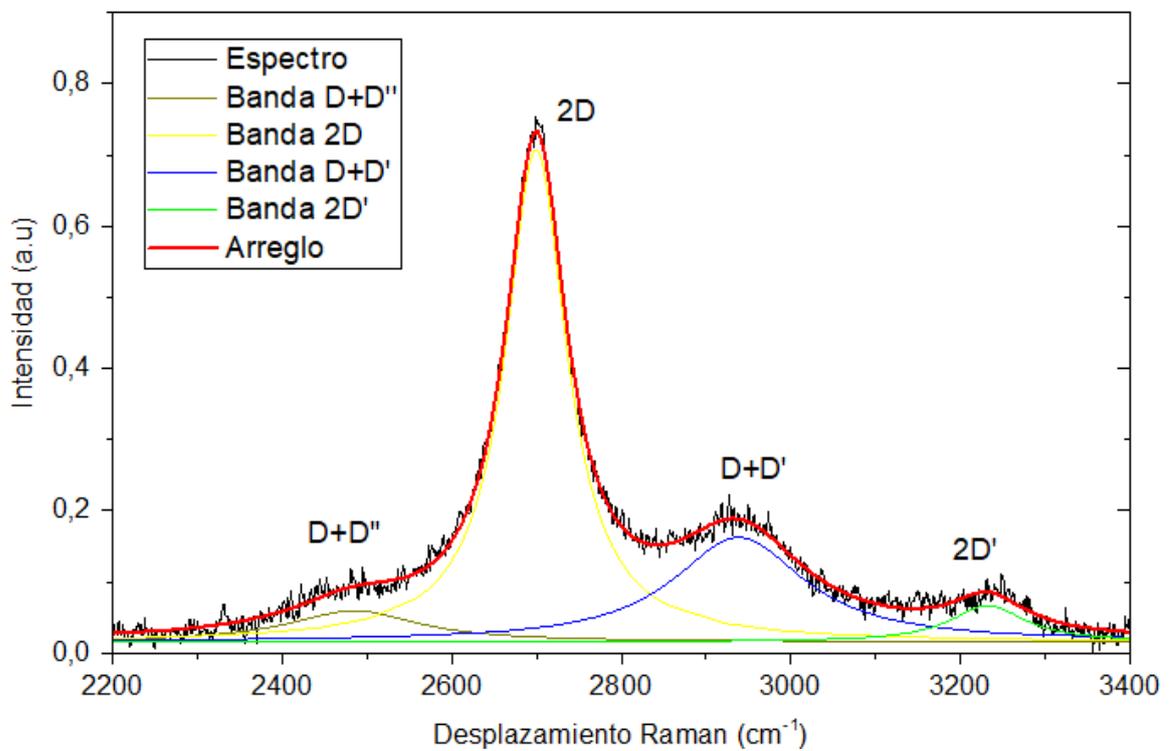


| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-------------|-----------|-----------|------------|--------------|------------|
| 4 | Banda D+D'' | 3,37484 | 74,39975 | 0,03066 | 2456,72356 | 4,03006 |
| 5 | Banda 2D | 63,87954 | 67,5206 | 0,62505 | 2692,87067 | 76,28174 |
| 6 | Banda D+D' | 11,69849 | 108,26101 | 0,07305 | 2938,0012 | 13,96975 |
| 7 | Banda 2D' | 4,78872 | 73,97305 | 0,04435 | 3232,95715 | 5,71845 |

Muestra 12.4 b

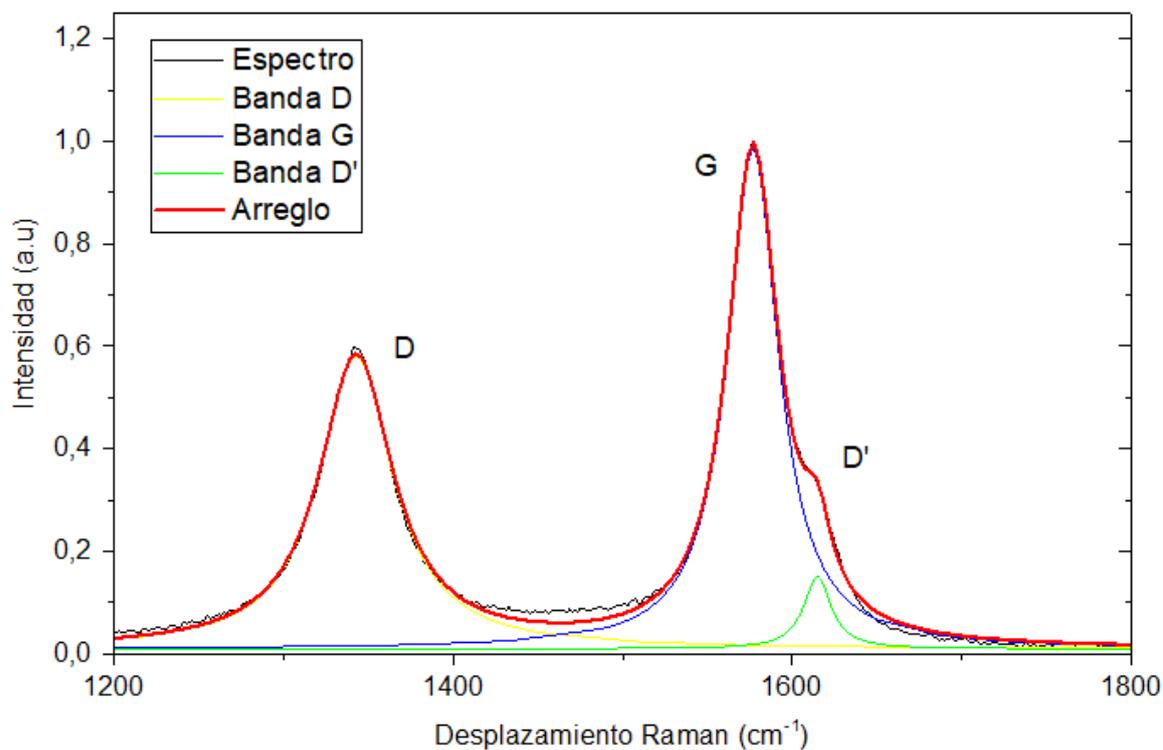


| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-----------|-----------|----------|------------|--------------|------------|
| 1 | Banda D | 84,39145 | 79,07699 | 0,71799 | 1352,48656 | 46,99773 |
| 2 | Banda A | 5,0333 | 78,11531 | 0,06053 | 1474,13403 | 2,80305 |
| 3 | Banda G | 90,1402 | 62,80691 | 0,95261 | 1591,99048 | 50,19922 |

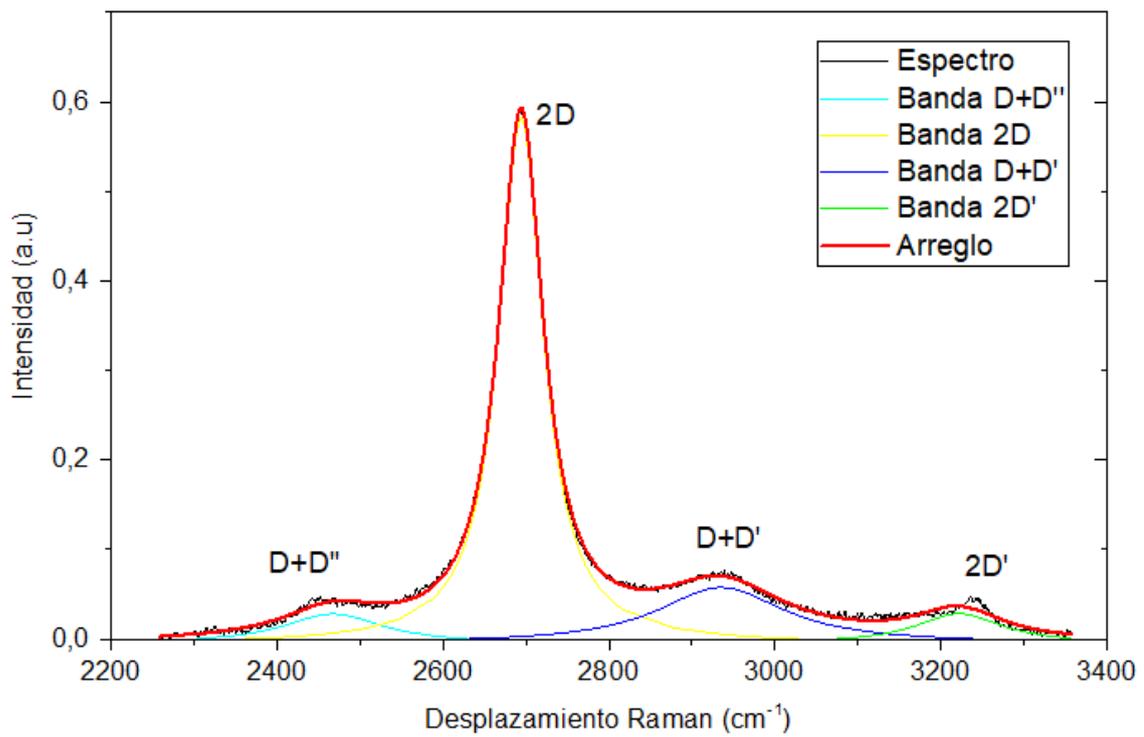


| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-------------|-----------|-----------|------------|--------------|------------|
| 4 | Banda D+D'' | 11,49304 | 184,94158 | 0,04382 | 2484,502 | 7,58514 |
| 5 | Banda 2D | 92,11895 | 88,21789 | 0,69172 | 2699,67149 | 60,79639 |
| 6 | Banda D+D' | 39,88005 | 188,73636 | 0,14692 | 2938,46349 | 26,31991 |
| 7 | Banda 2D' | 8,02839 | 107,97176 | 0,05097 | 3232,70561 | 5,29855 |

Muestra 12.4 c

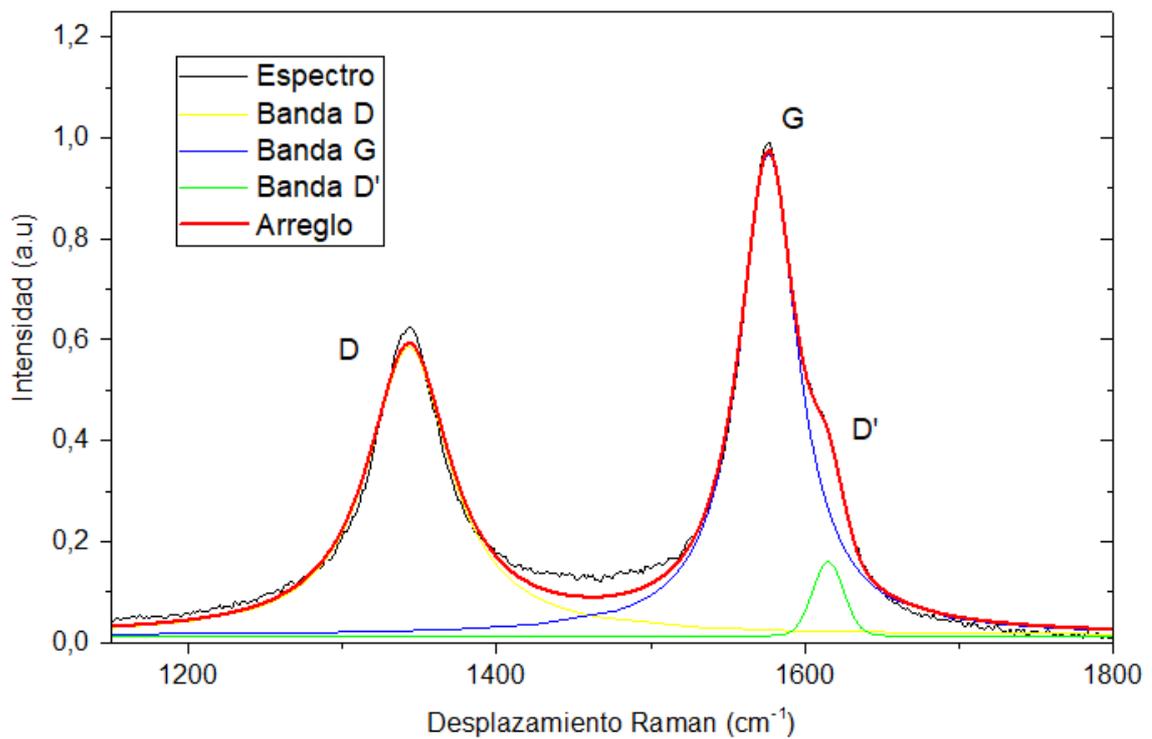


| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-----------|-----------|----------|------------|--------------|------------|
| 1 | Banda D | 45,6346 | 52,92434 | 0,57035 | 1342,93516 | 43,64135 |
| 2 | Banda G | 54,64225 | 36,56973 | 0,97421 | 1577,05876 | 52,25555 |
| 3 | Banda D' | 4,2905 | 19,68645 | 0,14058 | 1614,97686 | 4,1031 |

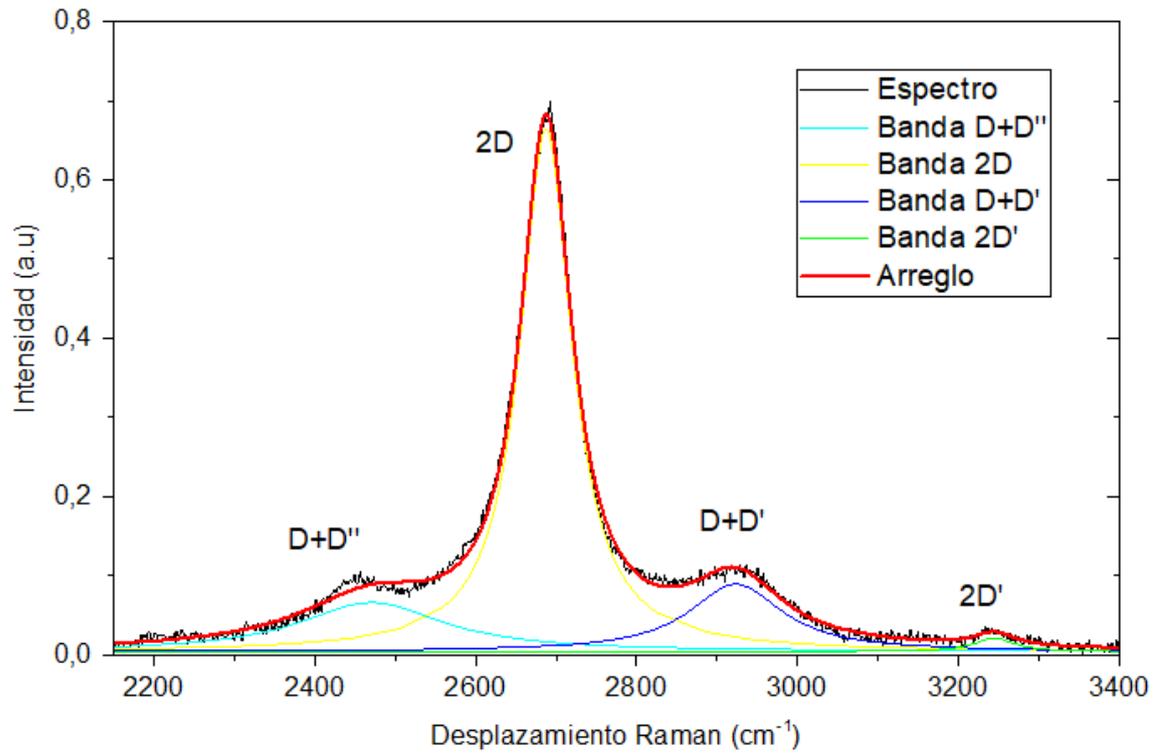


| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-------------|-----------|-----------|------------|--------------|------------|
| 4 | Banda D+D'' | 6,71073 | 148,50464 | 0,03327 | 2467,58886 | 7,74853 |
| 5 | Banda 2D | 57,79768 | 65,24781 | 0,58709 | 2694,29506 | 66,73597 |
| 6 | Banda D+D' | 16,38634 | 186,68948 | 0,06299 | 2935,22783 | 18,92045 |
| 7 | Banda 2D' | 5,71175 | 129,32276 | 0,03358 | 3221,98461 | 6,59506 |

Muestra 12.4 d



| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-----------|-----------|----------|------------|--------------|------------|
| 1 | Banda D | 55,38819 | 64,68385 | 0,57124 | 1343,23648 | 43,87297 |
| 2 | Banda G | 67,17042 | 46,20337 | 0,95371 | 1576,63205 | 53,20567 |
| 3 | Banda D' | 3,68813 | 23,77283 | 0,14575 | 1615,3074 | 2,92137 |



| Peak Index | Peak Type | Area Intg | FWHM | Max Height | Center Grvty | Area IntgP |
|------------|-------------|-----------|-----------|------------|--------------|------------|
| 4 | Banda D+D'' | 18,66239 | 218,39441 | 0,06211 | 2471,03305 | 16,06514 |
| 5 | Banda 2D | 78,35319 | 78,46161 | 0,66053 | 2687,54058 | 67,44873 |
| 6 | Banda D+D' | 17,62437 | 141,74698 | 0,08521 | 2923,26998 | 15,17157 |
| 7 | Banda 2D' | 1,52708 | 61,19057 | 0,01691 | 3244,57588 | 1,31456 |