



# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**



## **FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**TEMA:**

**“ANÁLISIS DE LOS EFECTOS CAUSADOS POR IRRADIACIÓN  
DE UN HAZ DE ELECTRONES DE 1 A 10 keV SOBRE PELÍCULAS  
DE GRAFENO”**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE  
MAGISTER EN MATERIALES**

**KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE**  
karla.moyano@epn.edu.ec

**DIRECTOR: ESTEBAN FELIPE IRRIBARRA CAZAR Ph.D.**  
esteban.irribarra@epn.edu.ec

**Marzo de 2023**

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por **KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUIHPE**, bajo mi supervisión.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Esteban Iribarra', is written above a horizontal line.

Esteban Iribarra

**DIRECTOR DE PROYECTO**

## DECLARACIÓN

Yo, **Karla Estefanía Moyano Quishpe**, declaro bajo juramento que el trabajo 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.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.



Karla Estefanía Moyano Quishpe

## **DEDICATORIA**

A mi madre, quien me ha apoyado de manera incondicional durante el desarrollo de mi proyecto, y por alimentar desde siempre el amor por la investigación científica.

## **AGRADECIMIENTO**

Al Dr. Esteban Iribarra, director del presente trabajo de titulación, por el apoyo y la confianza brindada durante el desarrollo del proyecto.

Al proyecto PIGR-19-13 por el apoyo económico, y a sus miembros quienes aportaron con importantes ideas.

Al laboratorio de materia condensada, especialmente al Dr. Cristian Santacruz por apoyar con sus ideas durante la ejecución de la parte experimental.

A la universidad Yachay Tech, especialmente al Dr. Carlos Reinoso por la apertura brindada en su laboratorio para la caracterización de las muestras, indispensable para el desarrollo del proyecto. Además, por el importante aporte intelectual realizado.

A mis queridos compañeros del Laboratorio: a Estefanía, con quien hemos optimizado varios procesos en el laboratorio; a José, quien aportó con sus ideas y diseños; y especialmente a Steven, quien aportó de manera importante en el desarrollo de los experimentos de irradiación con la pistola de electrones.

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
INTRODUCCIÓN .....	1
Pregunta de Investigación.....	3
Objetivo general .....	3
Objetivos específicos .....	3
Hipótesis.....	4
Difusión de resultados.....	4
1. MARCO TEÓRICO.....	5
1.1. Grafeno.....	5
1.1.1. Propiedades electrónicas del grafeno .....	7
1.1.2. Propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas .....	10
1.1.3. Métodos de obtención de grafeno.....	12
1.1.4. Defectos del grafeno .....	14
1.1.5. Aplicaciones del grafeno .....	17
1.2. Películas delgadas.....	18
1.3. Irradiación de grafeno con haces de electrones .....	19
1.3.1. Haz de electrones de la pistola de electrones EGG-3101C.....	19
1.4. Concentración de grafeno en solución .....	20
1.5. Caracterización del grafeno.....	21
1.5.1. Espectroscopia UV-Vis .....	21
1.5.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier .....	22
1.5.3. Espectroscopia Raman .....	23
1.5.4. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .....	23
1.5.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	24
1.5.6. Resistencia Laminar .....	24
2. MATERIALES Y MÉTODOS .....	26
2.1. Síntesis de grafeno .....	26
2.2. Irradiación.....	26
2.3. Concentración de grafeno en solución.....	28
2.4. Caracterización.....	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	30
3.1. Concentración del grafeno en solución.....	30
3.2. Características del grafeno sintetizado .....	30
3.2.1. Espectroscopia UV-Vis de la solución de grafeno .....	30

3.2.2.	Microscopía de Fuerza Atómica .....	31
3.2.3.	Espectroscopia Raman .....	31
3.3.	Características del grafeno irradiado.....	32
3.3.1.	Resistencia laminar .....	32
3.3.3.	Espectroscopia Raman .....	35
3.3.4.	Espectroscopia XPS.....	37
4.	CONCLUSIONES.....	40
	Referencias Bibliográficas .....	41
	Anexos .....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Estructura del grafeno: (a) Grafeno monocapa. (b) Grafeno de pocas capas. (c) Grafeno con defectos de vacancia. (d) Grafeno dopado. (e) Óxido de grafeno. (f) Óxido de grafeno reducido. ....	5
<b>Figura 1.2.</b> Configuración electrónica del carbono: (a) en estado excitado, (b) hibridación $sp^2$ con los orbitales s, $p_x$ y $p_y$ . ....	6
<b>Figura 1.3.</b> Enlace covalente $\sigma$ y formación del orbital $\pi$ . ....	7
<b>Figura 1.4.</b> Vectores base $a_1$ y $a_2$ en la red hexagonal del grafeno. Red de Bravais... 8	
<b>Figura 1.5.</b> Bandas electrónicas $\pi$ y $\pi^*$ . Relación de dispersión lineal cerca de los puntos $K^+$ y $K^-$ en la zona de Brillouin da lugar a los conos de Dirac. 10	
<b>Figura 1.6.</b> Propiedades electrónicas del grafito: (a) simple hexagonal (apilamiento AAA), (b) grafito de tipo Bernal (apilamiento ABAB), y (c) grafito romboédrico (apilamiento ABC).....	11
<b>Figura 1.7.</b> Defectos puntuales: (a) Defecto Stone-Wales, (b) vacancia.....	15
<b>Figura 1.8.</b> (a) Límite de grano en el grafeno. (b) Modelo de defectos extendidos de tipo pentágono-octágono-pentágono (585) dentro del grafeno .....	16
<b>Figura 1.9.</b> Estructura de los bordes del grafeno: (a) Borde en zigzag. (b) Borde en forma de sillón. ....	17
<b>Figura 1.10.</b> Pistola de electrones EGG-3101C acoplada a una cámara de vacío .....	20
<b>Figura 1.11.</b> Componentes de la balanza QCM200.....	21
<b>Figura 1.12.</b> Configuraciones de los contactos de voltaje y corriente para la aplicación del método Van der Pauw. ....	25
<b>Figura 2.1.</b> Distribución espacial experimental del haz de electrones medido con una copa de Faraday conectada a un amperímetro Keithley 2400: (a) Eje horizontal. (b) Eje vertical. (c) perfil bidimensional del haz respecto a la densidad de corriente. ....	27
<b>Figura 3.1.</b> Espectro de absorbancia del grafeno en el rango ultravioleta y visible.....	31
<b>Figura 3.2.</b> Micrografía AFM de la solución de grafeno. ....	31
<b>Figura 3.3.</b> Espectro Raman del grafito y del grafeno obtenido por exfoliación electroquímica.....	32
<b>Figura 3.4.</b> (a) Porcentaje de variación de la resistencia laminar con respecto al cambio de energía. (b) Resistencia laminar de las muestras antes y después de la irradiación. ....	33
<b>Figura 3.5.</b> Espectros FT-IR mediante transmitancia de las películas antes y después de la irradiación a 6 keV con los grupos funcionales más relevantes. ....	35



<b>Figura 3.6.</b> Relación $I_D/I_G$ con respecto a la energía de irradiación.....	36
<b>Figura 3.7.</b> (a) Tipos de defectos presentes en las películas delgadas. (b) Zoom de la figura (a).....	36
<b>Figura 3.8.</b> Espectro XPS de las muestras irradiadas a 0 keV, 1 keV, 6 keV y 10 keV. (a) Espectros del grafeno irradiado a diferentes energías. (b) FWHM de O1s para diferentes energías de irradiación. (c) Ajuste de C1s para las muestras irradiadas a diferentes energías. ....	38

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Propiedades del grafeno.....	6
--	---

## RESUMEN

Los materiales basados en grafeno son ampliamente estudiados en la actualidad debido a las propiedades únicas que poseen. En el presente trabajo de investigación se sintetizó óxido de grafeno mediante la exfoliación electroquímica de láminas de grafito. Con el material obtenido, se elaboraron películas delgadas sobre vidrio y se irradiaron con un haz de electrones variando la energía desde 0.5 keV a 10 keV. Se observó una reducción de la resistencia laminar en las películas irradiadas cuando la energía de los electrones aumenta. De esta manera, se obtuvo una reducción máxima de 17.28 % de la resistencia laminar cuando se irradió una muestra con 10 keV durante 30 min. La relación  $I_D/I_{D'}$  estuvo por debajo de 3.5 para todos los espectros Raman antes y después de la irradiación, lo que mostró la existencia de defectos de borde presentes en el óxido de grafeno. Mientras que, en la mayoría de los casos, la relación  $I_D/I_G$  se reduce cuando se aumenta la energía de irradiación. Por otro lado, los espectros FTIR y XPS mostraron una reducción de los grupos funcionales oxigenados después de la irradiación. Los resultados sugieren que existe una reducción del óxido del grafeno después de la irradiación con el haz de electrones, lo que aumenta la conductividad del material.

**Palabras clave:** espectro Raman, irradiación por haz de electrones, óxido de grafeno, películas delgadas, resistencia laminar.

## ABSTRACT

Graphene-based materials are currently widely studied due to their unique properties. In the present research work, graphene oxide was synthesized by electrochemical exfoliation of graphite sheets. With the obtained material, thin films were made on glass and irradiated with an electron beam varying the energy from 0.5 keV to 10 keV. A reduction in sheet resistance was observed in the irradiated films when the energy of the electrons increased. In this way, a maximum reduction of 17.28 % of the sheet resistance was obtained when a sample was irradiated with 10 keV for 30 min. The ID/ID' ratio was below 3.5 for all Raman spectra before and after irradiation, which showed the existence of edge defects present in graphene oxide. Whereas, in most cases, the ID/IG ratio is reduced when the irradiation energy is increased. On the other hand, FTIR and XPS spectra showed a reduction of oxygenated functional groups after irradiation. The results suggest that there is a reduction of graphene oxide after irradiation with the electron beam, which increases the conduction of the material.

**Keywords:** Raman spectrum, electron beam irradiation, graphene oxide, thin films, sheet resistance.

# **“ANÁLISIS DE LOS EFECTOS CAUSADOS POR IRRADIACIÓN DE UN HAZ DE ELECTRONES DE 1 A 10 keV SOBRE PELÍCULAS DE GRAFENO”**

## **INTRODUCCIÓN**

El grafeno es uno de los materiales más estudiados en la actualidad debido a su versatilidad para ser utilizado en múltiples aplicaciones [1], [2]. La composición química está basada en un arreglo hexagonal bidimensional de carbonos  $sp^2$ , al igual que el grafito, la diferencia radica en que el número de capas unidas por enlaces van der Waals en el grafeno es mínima y puede llegar a ser monocapa, mientras que en el grafito el número de capas es elevado [3], [4]. La síntesis del grafeno incluye métodos top-down y bottom-up, que inciden en la estructura de la red cristalina del producto final [3], [5]. Esta estructura puede ser modificada al incluir otros elementos mediante reacciones químicas. También se cree que el efecto de la radiación por haz de electrones produce modificaciones químicas [6].

El haz de electrones se obtiene mediante una pistola de electrones, similar a la que contiene un microscopio electrónico. La irradiación de una muestra de grafeno con un haz de electrones puede provocar cambios en la hibridación de los carbonos, defectos en la red bidimensional, que dependen de varias condiciones como la energía utilizada y el tiempo de irradiación, lo que se traduce en vacancias que pueden ser utilizadas para atrapar moléculas de interés [7], o pueden ser ocupados por radicales que funcionalizan el grafeno, de tal manera que adquiere nuevas propiedades físicas y químicas [8], [9]. Los cambios estructurales mencionados no siempre son deseables o se requiere una cantidad específica de los mismos, esto es estudiado mediante la ingeniería de defectos [10]. El grafeno modificado es aplicable a diferentes campos como la biología, biomedicina, bioingeniería e industria [7], [9], [11].

Por otra parte, existen técnicas de caracterización de grafeno que ocupan irradiación por haz de electrones, tales como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), o espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), que pueden causar modificaciones en los materiales que están siendo analizados. Por lo tanto, se requiere analizar las condiciones límites con las cuales las características del grafeno no se ven afectadas por la naturaleza de la técnica de caracterización [6], [9], [12], [13]. Es importante estudiar los efectos de la

irradiación de electrones con energías relativamente bajas, de 1 a 10 keV, para estimar un posible daño en los materiales.

El estudio de los cambios que se producen en la estructura molecular del grafeno debido a la irradiación de electrones, puede permitir predecir los defectos provocados por las técnicas de caracterización que se basan en este principio [6]. Como se mencionó anteriormente, aunque las modificaciones del grafeno provocadas durante la caracterización, pueden ser no deseadas, la irradiación controlada puede modificar sus propiedades electrónicas con la finalidad de ser utilizado en diferentes aplicaciones como celdas solares, súper capacitores y materiales multifuncionales [6], [9].

La irradiación del grafeno con un haz de electrones muestra cambios en la estructura de la red, por lo general hay variación de la relación  $I_D/I_G$  del espectro Raman del grafeno [6], [8], [13], [14]. Además, se han observado modificaciones de las características intensidad-voltaje (I-V) de películas de óxido de grafeno [9], reducción del contenido de oxígeno en el óxido de grafeno [7], modificaciones en la red del grafeno [13], [15], modificaciones en la movilidad y la resistividad eléctrica [14], [16], modificaciones del ruido 1/f en dispositivos basados en grafeno [17] y para modificar las propiedades eléctricas en el óxido de grafeno reducido [18]. Es necesario estudiar estos cambios, con la finalidad de controlar las características del grafeno para que pueda ser usado con diferentes propósitos. La variable independiente dentro de este estudio será la energía del haz incidente, mientras se mantienen constantes los parámetros ambientales, de vacío y de corriente.

En el presente trabajo se utilizarán diferentes técnicas para caracterizar las películas de óxido de grafeno antes y después de ser irradiadas, con la finalidad de establecer los efectos provocados por la incidencia del haz de electrones. La determinación de la concentración del óxido de grafeno se realizará mediante una microbalanza de cristal de cuarzo. La caracterización por espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) permitirá determinar la longitud de onda en la que se ubica la banda característica del material obtenido. Mientras que, el análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) determinará la morfología del óxido de grafeno. La aplicación de Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR) tiene como objetivo observar la estructura molecular del grafeno. Se usará espectroscopía Raman como complemento de FTIR para determinar los defectos en la red cristalina. Se aplicará también el método de Van der Pauw para conocer las propiedades electrónicas de las películas delgadas. Por último, se realizará un análisis de la composición elemental de las

películas delgadas mediante XPS, que permitirá conocer los átomos presentes y las proporciones de los mismos [3], [4]. Estos métodos de caracterización permitirán establecer los cambios en la estructura y propiedades físicas y químicas del grafeno después de la irradiación con el haz de electrones.

## **Pregunta de Investigación**

¿Cuáles son las modificaciones en la estructura del grafeno que provoca la irradiación con haz de electrones?

## **Objetivo general**

Analizar los efectos por irradiación de un haz de electrones sobre películas de grafeno en un rango de energías entre 1 y 10 keV.

## **Objetivos específicos**

- Obtener grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito.
- Elaborar películas delgadas de grafeno sobre un sustrato dieléctrico.
- Diseñar un esquema experimental para irradiar las películas de grafeno con un haz de electrones con energías entre 1 y 10 keV.
- Determinar los cambios físicos y químicos sobre películas de grafeno producidos por la irradiación con haz de electrones mediante técnicas de caracterización.
- Definir el tipo de defectos existentes en las películas de grafeno para cada energía de irradiación mediante técnicas de caracterización.

## **Hipótesis**

La irradiación por haz de electrones provoca modificaciones en la estructura del grafeno depositado sobre un material dieléctrico.

## **Difusión de resultados**

Los resultados de la presente investigación se presentaron en varias conferencias y se realizó la publicación de un artículo, como se describe a continuación:

- Participación en el XVII Encuentro de Física octubre, 2021 de la EPN.
- Ponencia en el III Congreso Internacional de Física, mayo 2022 de la ESPOCH.
- Participación en la 51° Conferencia Internacional sobre la Física de la Interacción de Partículas Cargadas con Cristales, mayo 2022 Rusia.
- Participación en las Jornadas Jóvenes en la Ciencia EPN, agosto 2022.
- Publicación del artículo "Chemical and electrical modifications of few-layer Graphene films via sub-10 keV electron beam irradiation" en la Journal of Vacuum Science & Technology B, marzo 2023.

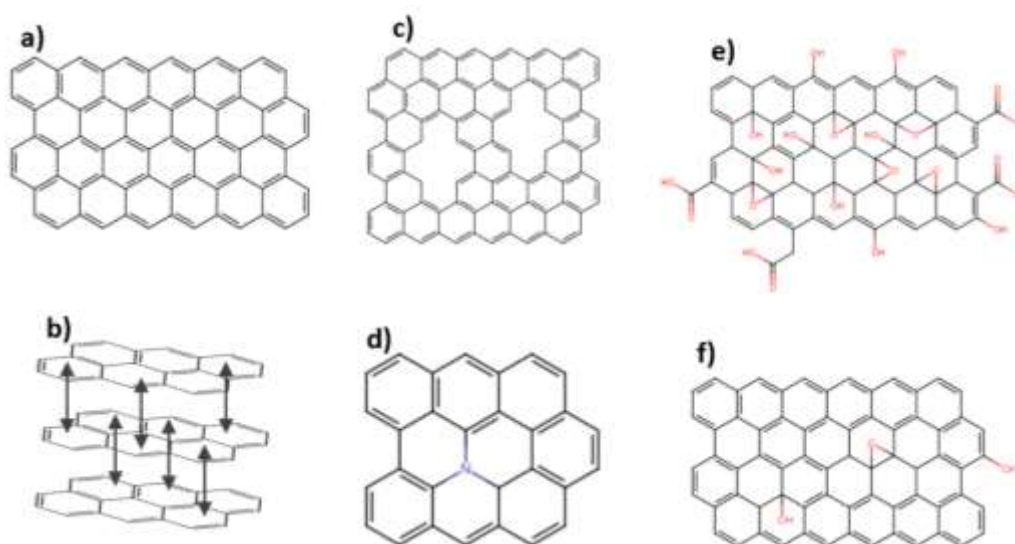


# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1. Grafeno

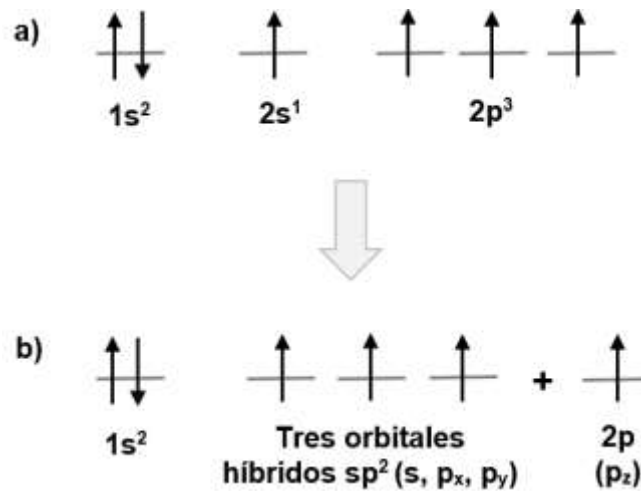
Los nanomateriales han tomado relevancia en las últimas décadas por las características que poseen, específicamente, permiten una mayor funcionalidad en un espacio determinado. Además, los materiales en escala nanométrica presentan propiedades diferentes a los materiales a gran escala [2]. Con estas bases se han desarrollado investigaciones científicas y aplicaciones tecnológicas tales como dispositivos electrónicos, aplicaciones biológicas, celdas fotoelectroquímicas, entre otros [19]. En esta clasificación se encuentra el grafeno, que es ampliamente estudiado por sus excepcionales cualidades ópticas, eléctricas, térmicas, químicas y mecánicas, [20].

El grafeno, en su definición más estricta, es una red bidimensional formada por átomos de carbono dispuestos en arreglos hexagonales infinitos a manera de panal de abeja, como se muestra en la Figura 1.1 (a). Una nanohoja de grafeno se puede plegar y apilar formando otras estructuras que tienen carbono como único componente, tales como el grafito, nanotubos de carbono y fullerenos [4], [10].



**Figura 1.1.** Estructura del grafeno: (a) Grafeno monocapa. (b) Grafeno de pocas capas. (c) Grafeno con defectos de vacancia. (d) Grafeno dopado. (e) Óxido de grafeno. (f) Óxido de grafeno reducido.

Cada carbono dentro del grafeno mantiene 3 enlaces covalentes  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ , debido a la hibridación  $sp^2$  de sus orbitales de valencia (Figura 1.2 (a) y (b)). La longitud de este enlace C-C es de alrededor de 1.42 Å. Los enlaces fuertes  $\sigma$  interactúan entre átomos de carbono dentro del plano de una capa en particular, determinando la estabilidad energética y las propiedades elásticas. Mientras que los enlaces  $\pi$  proporcionan la interacción débil entre capas adyacentes en el caso de estructuras multicapa [10], [21].



**Figura 1.2.** Configuración electrónica del carbono: (a) en estado excitado, (b) hibridación  $sp^2$  con los orbitales s,  $p_x$  y  $p_y$ .

En efecto, así como en las demás estructuras del carbono, las propiedades del grafeno son únicas, además de impresionantes (Tabla 1.1) debido a la naturaleza de sus enlaces [10], [21]. Destacan su dureza mecánica, alta conductividad térmica, alta conductividad electrónica y es prácticamente transparente a la luz blanca [3], [4], [10], [21].

**Tabla 1.1.** Propiedades del grafeno.

Propiedad	Detalle
Transmitancia	97.7%
Movilidad electrónica	200 000 $cm^2/Vs$
Banda prohibida	0-0.25 eV
Conductividad térmica	5 000 W/mK
Superficie específica	2 630 $m^2/g$
Módulo de Young	1 TPa

Tensión de rotura	42 N/m
-------------------	--------

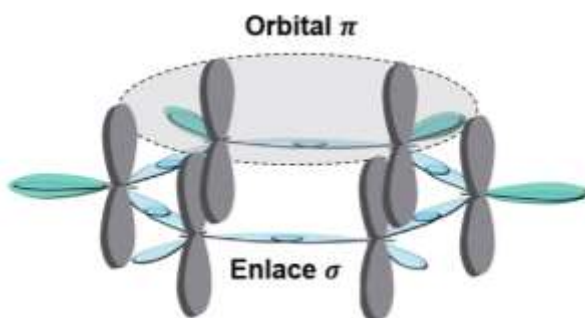
(Fuente: [4], [21])

Debido a las propiedades que posee, el grafeno es un material de gran interés para la comunidad científica y es de importancia para el desarrollo tecnológico [21]. Sin embargo, los métodos de síntesis de grafeno no permiten producir grafeno prístino a gran escala [22]. Por esta razón se han desarrollado varias técnicas con las que se logra obtener mayor cantidad de grafeno, pero sacrificando la calidad del mismo [23].

Dependiendo del método de obtención, en el grafeno pueden aparecer variaciones con respecto a la estructura original. De este modo se puede obtener grafeno de pocas capas (menor a 10 capas), como se ilustra en la Figura 1.1 (b). También pueden aparecer vacancias en medio de la red o en los bordes (Figura 1.1 (c)). A la vez estas vacancias pueden ser ocupadas por algún átomo diferente del carbono (Figura 1.1 (d)), obteniendo grafeno dopado. Es común que por la naturaleza de los métodos de síntesis de grafeno, las vacancias generadas en el proceso sean ocupadas por grupos funcionales que contienen oxígeno, obteniendo óxido de grafeno (Figura 1.1 (e)) u óxido de grafeno reducido (Figura 1.1 (f)) [10], [21].

### 1.1.1. Propiedades electrónicas del grafeno

Es particularmente relevante el análisis de las propiedades electrónicas del grafeno debido a que a partir de estas se derivan todas las propiedades mencionadas. Cabe destacar que los orbitales  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$  forman los orbitales híbridos  $\sigma$  enlazante y  $\sigma^*$  antienlazante en el plano de la nanohoja de grafeno. El orbital  $p_z$  se encuentra perpendicular al plano, formando los orbitales  $\pi$  enlazante y  $\pi^*$  antienlazante a partir de la interacción lateral con sus orbitales vecinos (Figura 1.3) [10].



**Figura 1.3.** Enlace covalente  $\sigma$  y formación del orbital  $\pi$ .

(Adaptación de: [24])

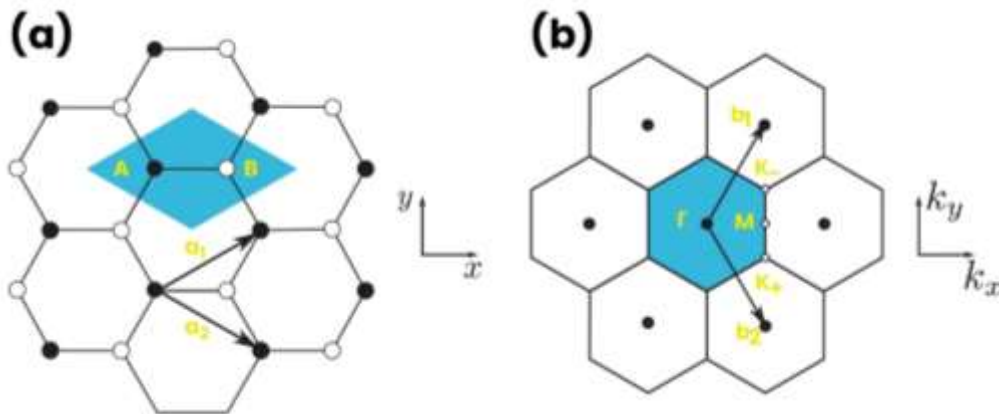
La diferencia de la energía de las bandas  $\sigma$  y  $\sigma^*$  es mayor a 12 eV, por lo que su contribución a las propiedades electrónicas no se toma en cuenta. Por otro lado, los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  producen bandas de valencia y conducción, que describen las excitaciones de baja energía del grafeno alrededor de la energía de Fermi [10].

La estructura hexagonal del grafeno puede ser representada por una red triangular de Bravais con 2 átomos por celda unitaria y vectores primitivos (Figura 1.4 (a)). En la que los átomos de carbono están localizados en los vértices y los vectores base  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  están definidos por la ecuación 1.1 [25].

$$\vec{a}_1 = \frac{a_{cc}}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a_{cc}}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad \text{Ecuación 1.1.}$$

Donde  $a_{cc} = 1.42 \text{ \AA}$  corresponde a la distancia C-C dentro del grafeno. Por otro lado, para obtener los vectores primitivos de la red recíproca (Figura 1.4 (b)),  $\vec{b}_1$  y  $\vec{b}_2$ , se hace uso de la condición  $\vec{a}_i * \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , donde  $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$  y  $\delta_{ij} = 0$  si  $i \neq j$ . Entonces los vectores se obtienen mediante la ecuación 1.2 [10].

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_{cc}}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_{cc}}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{Ecuación 1.2}$$



**Figura 1.4.** Vectores base  $a_1$  y  $a_2$  en la red hexagonal del grafeno. Red de Bravais.

(Adaptación de: [10] )

Esta zona de Brillouin se constituye como una celda de tipo Wigner-Seitz de la red recíproca. La celda tiene una forma hexagonal, por lo tanto, tiene seis esquinas de las cuales dos no son equivalentes,  $K_+$  y  $K_-$ . Estos son los denominados puntos de Dirac. Un punto adicional de alta simetría se indica con la M en la Figura 1.4 (b). Las posiciones en el espacio recíproco de los tres puntos están dadas por la ecuación 1.3 [10], [25].

$$\vec{K}_+ = \frac{2\pi}{3a_{cc}} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right), \vec{K}_- = \frac{2\pi}{3a_{cc}} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \vec{M} = \frac{2\pi}{3a_{cc}} (1,0) \quad \text{Ecuación 1.3}$$

En el grafeno, las bandas de valencia y de conducción convergen en los puntos de Dirac, como se aprecia en la Figura 1.5, por lo que es considerado como un semiconductor. Se puede entender la relación de dispersión considerando únicamente la interacción de los electrones más cercanos, mediante la ecuación 1.4 [10].

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{3k_x a_{cc}}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y a_{cc}}{2} + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3}k_y a_{cc}}{2}} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Donde  $t$  es aproximadamente 2.8 eV. El signo negativo en la ecuación se aplica a la banda de valencia y el signo positivo corresponde a la banda de conducción. Cerca de los puntos de Dirac la dispersión puede ser obtenida con la ecuación 1.5 [10], [25].

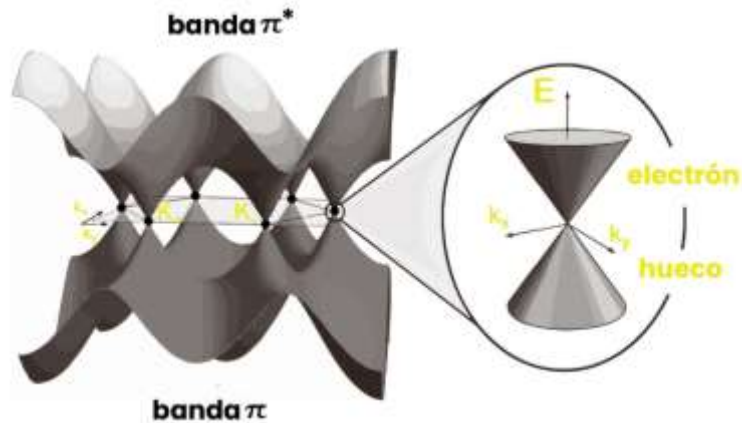
$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm \hbar v_F |\vec{q}| \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Donde

$\vec{q}$ : momento relativo medido

$\hbar$ : constante de Planck normalizada

$$v_F = \frac{3ta_{cc}}{2\hbar} = 1 \times 10^6 \text{ m/s: velocidad de Fermi}$$



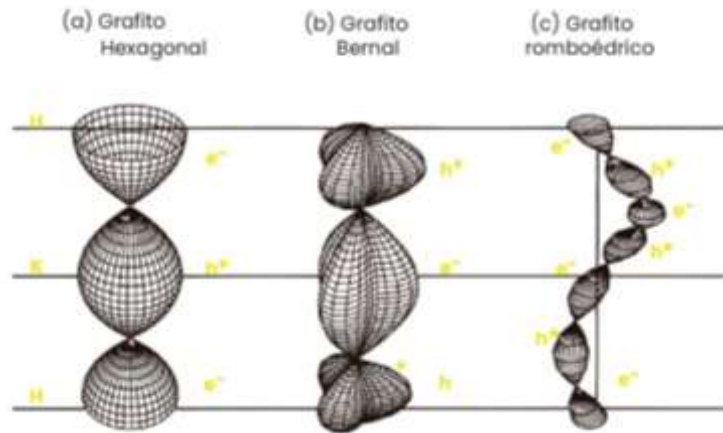
**Figura 1.5.** Bandas electrónicas  $\pi$  y  $\pi^*$ . Relación de dispersión lineal cerca de los puntos  $K_+$  y  $K_-$  en la zona de Brillouin da lugar a los conos de Dirac.

(Adaptación de: [10])

### 1.1.2. Propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas

Cabe mencionar que las propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas son diferentes al grafeno monocapa, debido a la interacción débil del tipo Van der Waals de los orbitales  $\pi$  entre las diferentes capas. En este caso, la celda unitaria se puede definir con dos capas de grafeno trasladadas entre sí por una distancia de 1.42 Å [25], [26].

Los modelos gráfiticos Bernal (Figura 1.6 (b)) y romboédrico (Figura 1.6 (c)) demuestran que la superficie de Fermi depende de la geometría del apilamiento de las capas y del número de capas cuando se comparan con un grafito hexagonal ideal (Figura 1.6 (a)). Por lo tanto, las propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas se encuentran intermedias entre el grafito y el grafeno [10].



**Figura 1.6.** Propiedades electrónicas del grafito: (a) simple hexagonal (apilamiento AAA), (b) grafito de tipo Bernal (apilamiento ABAB), y (c) grafito romboédrico (apilamiento ABC).

(Adaptación de: [10])

En el caso específico del grafeno bicapa la relación de dispersión presenta una forma parabólica ( $E \propto k^2$ ) y la brecha de energía ( $E_{gap}$ ) entre la banda de conducción y valencia es  $\sim 3 \text{ meV}$ . Por otro lado, el grafeno tricapa presenta un apilamiento Bernal o uno romboédrico, que cambia las propiedades electrónicas [10].

En el primer caso, la estructura de estas bandas se caracteriza por el cruce de bandas en la vecindad del nivel de Fermi. Las bandas simétricas presentan una dispersión cuasilineal con una brecha energética de  $\sim 12 \text{ meV}$  [26].

Para el apilamiento romboédrico, se tiene una dispersión cúbica ( $E \propto k^3$ ) que exhibe un punto de cruce entre las bandas de valencia y conducción, ubicadas a lo largo del eje  $K - M$  [10]. La dispersión del grafeno casi sin masa es limitada con un brecha de  $\sim 18 \text{ meV}$ . La velocidad de grupo varía entre  $1.9 \times 10^5 \text{ m/s}$  y  $2.6 \times 10^5 \text{ m/s}$ . Entonces, para  $N$  capas de grafeno se tiene  $\sim 2^{(N-2)}$  posibles arreglos por lo que la dispersión del arreglo tendrá una energía cinética menor proporcional a  $k^N$ . Por lo tanto, la conducción disminuye conforme el número de capas aumenta [26].

### **1.1.3. Métodos de obtención de grafeno**

La síntesis de grafeno de pocas capas con el menor número de defectos posibles es una tarea desafiante, y conlleva a utilizar métodos que no permiten la escalabilidad. Sin embargo, se han desarrollado múltiples investigaciones que permiten obtener grafeno en mayor cantidad según la aplicación para la que sea requerido. De este modo, los métodos de producción de grafeno se han clasificado en dos grandes grupos: Bottom-Up (BU) y Top-Down (TD) [4], [27], [28].

#### **Métodos Bottom-Up**

Para este tipo de enfoques, se utilizan fuentes alternativas de carbono para sintetizar grafeno [27]. Son útiles para obtener películas delgadas de grafeno mediante el crecimiento en varios sustratos. Sin embargo, involucran altas temperaturas y se pueden tener más defectos que con otros métodos [27].

#### **Deposición química en fase vapor (CVD)**

Para aplicar este método se requiere un hidrocarburo como precursor. Al utilizar un catalizador se crea una atmósfera de reacción con una temperatura cercana a su punto de fusión. El grafeno se forma en la superficie del catalizador. Aunque este proceso requiere gran cantidad de energía y es costoso, se obtiene grafeno de gran calidad [28]. Entre los catalizadores utilizados se encuentran varios metales como el hierro, en el que utilizando CVD a temperaturas relativamente bajas, se hace crecer grafeno a partir de acetileno [29]. Las aleaciones metálicas también son ampliamente usadas para este fin, entre las que se encuentra la de Cu-Ni donde se hace crecer grafeno a partir de fuentes de carbono a gran escala [30], [31].

#### **Crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio**

Este proceso se da mediante la sublimación de silicio a partir de una superficie de carburo de silicio (SiC) monocristalino, en donde el exceso de átomos de carbono se grafitiza. Se requiere temperaturas por encima de los 1000 °C y condiciones de ultra alto vacío (UHV), lo que dificulta la producción de grafeno a gran escala [27], [32], [33]. Sin embargo, se obtiene grafeno de gran tamaño, pureza elevada, propiedades



uniformes y pocos defectos [27]. En las investigaciones en torno a esta técnica, se ha utilizado ampliamente SiC en fase hexagonal, pero actualmente se han realizado estudios de la fase cúbica [34]. Por lo general, el grafeno se forma sobre SiC a temperaturas elevadas y, la calidad del grafeno depende de las condiciones atmosféricas y de vacío [35].

## **Métodos Top-Down**

Estos métodos de obtención usan como materia prima el grafito. Consiste en dividir el grafito al superar las fuerzas de van der Waals que mantienen unidas a las capas, para obtener nanohojas de grafeno individuales [27]. Sin embargo, tienen bajos rendimientos y el proceso involucra varias etapas [27].

### **Exfoliación mecánica**

La exfoliación mecánica es el primer método usado para obtener grafeno. Geim y Novoselov en 2004 obtuvieron láminas de grafeno pegando cinta adhesiva sobre la superficie de grafito pirolítico [36]. La calidad del material es alta y casi no contiene defectos. Sin embargo, se producen láminas con diferentes espesores, por lo que este método permite obtener material únicamente para fines de investigación [27], [28].

### **Exfoliación electroquímica de grafito**

La naturaleza de este método implica el uso de grafito como ánodo de sacrificio y una solución electrolítica [27]. Entre los electrolitos utilizados se pueden incluir surfactantes y soluciones de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), que evitan la aglomeración del grafeno obtenido [37]. Los grupos hidrófobos interactúan con los orbitales  $\pi$  del grafeno y los grupos hidrofílicos estabilizan las láminas en el agua [38].

A pesar de las ventajas, los surfactantes pueden ser difíciles de eliminar, afectando las propiedades del grafeno. Por otro lado, el ácido sulfúrico puede ser removido con mayor facilidad, pero es necesario utilizar hidróxido de potasio (KOH) para reducir la oxidación que produce sobre el grafeno [39]. De cualquier modo, este método produce nanohojas de diferentes espesores, por lo que es necesario aplicar un proceso de

centrifugación para separar el grafeno de pocas capas [27]. Entre las ventajas de este método se tiene la escalabilidad y el bajo costo de producción [4].

El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es ampliamente utilizado como electrolito para exfoliar grafito, obteniendo tintas de grafeno que son utilizadas para la elaboración de películas conductoras [38]. Sin embargo, se reporta la síntesis de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito, con otros electrolitos no convencionales como poli(4-estirenosulfonato de sodio), teniendo una alta eficiencia en la síntesis [37].

### **Exfoliación de grafito en fase líquida**

En este método se exfolia polvos de grafito directamente dentro de un solvente adecuado, sometiendo esta dispersión a un baño ultrasónico [40]. Durante la sonicación, se presentan fuerzas de cizallamiento y cavitación debido al colapso de las burbujas formadas por las fluctuaciones de presión sobre el grafito, que inducen la exfoliación [40]. Una vez terminada la exfoliación, es necesario conservar la estabilidad de la solución equilibrando las fuerzas atractivas entre nanohojas de grafeno para evitar aglomeraciones. Esto se logra a través de un solvente compatible con el grafeno y los posibles grupos funcionales que pueda tener después debido a la naturaleza del método de obtención [20].

Este método se puede utilizar para producir grafeno a gran escala a partir de grafito [41]. En investigaciones anteriores se obtuvo nanohojas de grafeno con un mínimo de defectos, que pueden ser utilizadas en materiales compuestos, además de aplicaciones en materiales conductores [41], [42].

#### **1.1.4. Defectos del grafeno**

Cualquier alteración en la estructura del grafeno se considera como un defecto, debido a que cambia el comportamiento antes establecido. Sin embargo, la ingeniería controlada de defectos en materiales basados en carbono sp<sup>2</sup> ayuda a mejorar las propiedades de estos materiales [43]. Con base en esto, las propiedades electrónicas de los materiales basados en grafeno pueden promoverse mediante modificaciones químicas que incluyen sustitución, dopaje molecular y funcionalización para diferentes aplicaciones [10], [44]. Por otro lado, se pueden ajustar estas propiedades mediante el uso de iones o irradiación con haz de electrones para crear defectos puntuales [10],

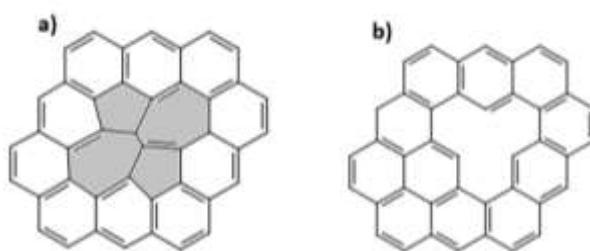
[45]. Con estas técnicas se ha obtenido defectos en grafeno prístino, así como el mejoramiento de las propiedades electrónicas en RGO [6], [18].

Existen varios tipos de defectos, ilustrados de manera general en la Figura 1.1, que afectan de manera diferente en el comportamiento del grafeno. Los más importantes se detallan a continuación.

### Defectos estructurales puntuales

Este tipo de defectos dentro del grafeno existen en varias formas geométricas. Por ejemplo, el defecto Stone-Wales de la Figura 1.7(a) es bastante común, se presenta con una rotación de  $90^\circ$  de un enlace carbono-carbono dando lugar a la formación de dos heptágonos conectados con dos pentágonos [10], [46], [47].

Las vacancias son espacios en los que faltan carbonos para formar los hexágonos dentro de la red del grafeno. Por lo tanto, se tienen tres átomos de carbono con un enlace insaturado, dos de los cuales forman un enlace covalente débil. Esto da lugar a un reordenamiento pentagonal llamado distorsión de Jahn-Teller (Figura 1.7(b)) [10]. Mientras el tercer átomo se mueve fuera del plano, modificando la simetría de la red de grafeno [48]. Las vacantes individuales migran dentro del plano hasta que se estabilizan cuando se recombinan con otra, transformándose en defectos de divacancia con la combinación de diferentes formas geométricas [10].



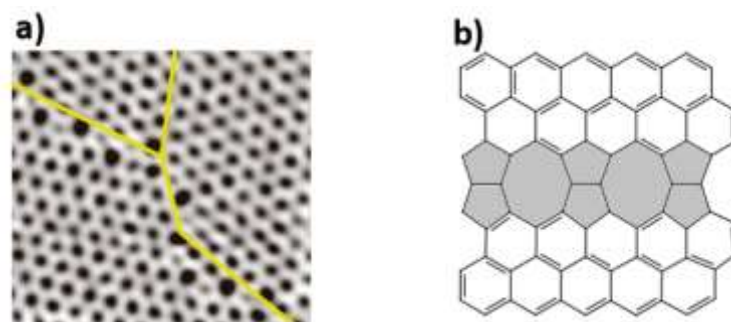
**Figura 1.7.** Defectos puntuales: (a) Defecto Stone-Wales, (b) vacancia.

### Límites de grano y defectos extendidos

Generalmente, el grafeno monocapa es un material policristalino debido a los métodos de síntesis utilizados en la actualidad. La policristalinidad hace inherente la presencia de defectos topológicos dentro del material, tales como los límites de grano y las

dislocaciones [10]. La literatura menciona que los límites de grano en el grafeno afectan sus propiedades físicas, sin embargo, cambios mayores se tienen debido a la disposición atómica. Mediante imágenes a escala atómica, se ha determinado que la mayor parte de los granos se unen a través de pares de pentágono-heptágono (Figura 1.8(a)) [49]. Además, se observó que los límites de grano afectan negativamente la resistencia mecánica del grafeno, pero no alteran en gran medida sus propiedades eléctricas [10].

Mediante predicciones teóricas, usando cálculos *ab initio*, se determinó que los límites de grano con configuraciones simétricas de gran ángulo son energéticamente favorables [10]. Mientras que hay gran estabilidad en configuraciones de ángulo pequeño debido a la deformación fuera del plano. De este modo, la disposición de los límites de grano influye en el transporte electrónico dentro de la red. En consecuencia, por medio de la ingeniería de límites de grano se puede tener el control de las propiedades electrónicas del grafeno para aplicaciones en dispositivos electrónicos [50], [51].

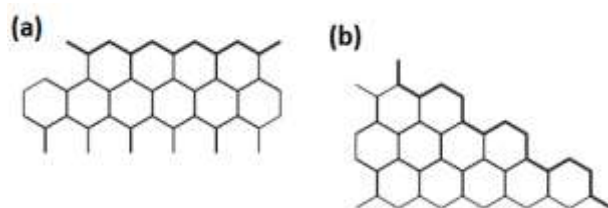


**Figura 1.8.** (a) Límite de grano en el grafeno. (b) Modelo de defectos extendidos de tipo pentágono-octágono-pentágono (585) dentro del grafeno (Fuente: [10])

Los defectos extendidos, por otra parte, se pueden obtener cultivando grafeno en sitios huecos triples no equivalentes. Logrando el control de la distribución de carga a escala nanométrica sin carbonos insaturados. Se forman defectos topológicos que contiene dos pentágonos y un octágono (Figura 1.8 (b)) que se repiten periódicamente en una línea de dislocación. Sin embargo, la forma final de los defectos está determinada por los parámetros de red del grafeno, la cinética de la síntesis y la interacción con el sustrato [10], [52].

## Defectos estructurales en los bordes del grafeno

Se han establecido dos geometrías de borde estándar en zigzag (Figura 1.9 (a)) y en forma de sillón (Figura 1.9 (b)) [53], [54]. La estructura atómica de los bordes influye en las propiedades electrónicas, mecánicas y químicas de los materiales basados en grafeno. Por esta razón es importante el control de la forma de los bordes [10], [53]. Sin embargo, poco se considera sistemas de borde relajados hacia otras geometrías que no sean las convencionales [10], [53].



**Figura 1.9.** Estructura de los bordes del grafeno: (a) Borde en zigzag. (b) Borde en forma de sillón.

### 1.1.5. Aplicaciones del grafeno

Debido a las múltiples características del grafeno, se han establecido potenciales aplicaciones, que dependen del tipo de grafeno con el que se cuenta. A continuación, se detallan algunas de las aplicaciones que se pretende dar a este material.

#### Aplicaciones biomédicas

La funcionalización de grafeno con nanopartículas permite la interacción con una amplia gama de especies orgánicas e inorgánicas, que ofrecen propiedades únicas para aplicaciones como administración de fármacos, diagnóstico por imagen, biosensores y la ingeniería de tejidos [55], [56], [57]. El control del tamaño y la forma de las nanopartículas es clave para el flujo del material en sistemas biológicos [56]. Quizá el escenario más prometedor para el uso de estos materiales es en el tratamiento del cáncer, mediante una entrega focalizada de quimioterapia [56].

## **Aplicaciones energéticas**

Actualmente se ha creado la necesidad de desarrollar fuentes de energía sostenible y renovable como alternativa a los combustibles fósiles. Sin embargo, fuentes como el sol o el viento no están disponibles de forma continua, creando la necesidad de almacenar esta energía mediante dispositivos como baterías y condensadores. Alrededor de esta temática se han realizado estudios que utilizan materiales derivados del grafeno para optimizar el almacenamiento de energía [21], [56].

## **Aplicaciones electrónicas**

El grafeno tiene potencial para ser utilizado en aplicaciones que involucran el procesamiento de información ultrarrápido y, también en aplicaciones que requieren estructuras electrónicas transparentes o flexibles. De igual manera, los fabricantes de chips han mostrado gran interés en investigaciones relacionadas con el grafeno, considerándolo como alternativa al silicio. En el campo de la optoelectrónica, se estima el desarrollo de semiconductores NP de materiales compuestos con puntos cuánticos que puedan trabajar en un rango más amplio [21], [56].

## **Sensores y detectores de metales**

Los sensores se utilizan en el monitoreo industrial, electrónica, comunicaciones, laboratorios, control medioambiental, etc., lo que implica su inmersión en una variedad de entornos que implican presiones y temperaturas extremas. De este modo, se necesitan sistemas de transducción eficientes que se adapten a condiciones medioambientales adversas. Las propiedades únicas de los materiales derivados de grafeno prometen, en un futuro, el diseño y construcción de sensores de contacto y sin contacto para las diferentes aplicaciones [21], [56].

## **1.2. Películas delgadas**

Se consideran como películas delgadas a las capas cuyos fenómenos de superficie predominan sobre los de volumen. El espesor de la película está determinado por la aplicación y puede variar desde el orden de los nanómetros hasta algunos

micrómetros. Específicamente, las películas delgadas de grafeno pueden ser utilizadas en aplicaciones electrónicas [58]. En el presente trabajo se elaborarán películas delgadas de grafeno sobre un sustrato dieléctrico, con la finalidad de estudiar sus propiedades eléctricas.

### **1.3. Irradiación de grafeno con haces de electrones**

La irradiación por haz de electrones forma parte de varias técnicas de caracterización de materiales basados en carbono  $sp^2$ , tal como la microscopía electrónica de alta resolución [12]. Los mecanismos de daño por irradiación incluyen daño en cadena, daño por ionización, grabado inducido por haz y calentamiento [12], [59]. Por este motivo, es importante analizar su estabilidad bajo haces de electrones que pueden alterar un resultado dentro de un análisis.

Por otra parte, los efectos de la irradiación por haz de electrones se pueden aprovechar para mejorar las propiedades de los materiales bidimensionales como el grafeno [43]. Con base en esta hipótesis se han realizado varios estudios que demuestran las modificaciones en la red del grafeno debido a la irradiación con haz de electrones. Los resultados más relevantes indican que la aparición de defectos y la posterior exposición al aire del material irradiado modifican sus propiedades electrónicas [6], [14], [16], [18].

#### **1.3.1. Haz de electrones de la pistola de electrones EGG-3101C**

Dentro del presente proyecto de investigación se contempla la irradiación de películas delgadas de óxido de grafeno con el haz de electrones generado por la pistola de electrones EGG-3101C.

En un trabajo previo se realizó la caracterización de este haz, lo que permite controlar las condiciones de irradiación para todas las muestras. Entre los resultados más relevantes, se pudo observar que el haz tiene una geometría circular que sigue una distribución espacial gaussiana. El tamaño del haz puede ser variado para ajustarse al tamaño de la muestra. Así mismo, se puede variar la energía de irradiación hasta 10 keV [60]. Cabe mencionar que la pistola de electrones opera dentro de una cámara de vacío, en dónde se colocan las muestras con la ayuda de pasamuros, como se puede observar en la Figura 1.10.



**Figura 1.10.** Pistola de electrones EGG-3101C acoplada a una cámara de vacío

#### **1.4. Concentración de grafeno en solución**

La concentración del grafeno en una solución se calcula con base en las medidas dadas por una microbalanza de cristal de cuarzo que proporciona las variaciones de la frecuencia de vibración con el cambio de masa [61]. Los materiales piezoeléctricos como el cuarzo tienen la propiedad de acumular cargas eléctricas debido a la deformación causada por tensiones mecánicas, provocando una diferencia de voltaje en sus extremos. Dentro del presente proyecto se pretende utilizar la microbalanza QCM200, la cual requiere que la muestra sea líquida en cantidades del orden de los microlitros [62].

En la Figura 1.11 se pueden observar todos los componentes de la balanza QCM200. Consta de un panel frontal digital, 3 sensores y una sonda que consta de un oscilador y un portamuestras [62].





**Figura 1.11.** Componentes de la balanza QCM200  
Fuente: ([62])

## 1.5. Caracterización del grafeno

La caracterización de cualquier material es crucial para determinar las propiedades que posee. En el caso de los materiales a base de grafeno, se requiere determinar la calidad en términos de defectos y el número de capas [63]. A continuación, se describen las técnicas de caracterización que se utilizaron en el presente trabajo para estudiar el grafeno obtenido por el método electroquímico, y las modificaciones producidas por la acción del haz de electrones sobre las películas delgadas.

### 1.5.1. Espectroscopia UV-Vis

La interacción del rango UV-Vis de la radiación electromagnética (longitud de onda entre 160 y 780 nm) con la materia desencadena un proceso de absorción. La energía absorbida por la materia durante este proceso causa un aumento de la energía dentro de las moléculas. Algunas veces el aumento de energía provoca transiciones entre los diferentes niveles de los electrones. Esto resulta en bandas de absorción que corresponden a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía de las moléculas [64], [65].

Para medir la absorción ( $A$ ) de la luz en esta técnica de caracterización, se colocan soluciones en celdas transparentes que tienen cierta longitud de trayectoria. Se calcula la relación entre la radiación incidente ( $I_0$ ) y la transmitida ( $I$ ) que corresponde a la transmitancia de la luz ( $T$ ). Estas magnitudes se relacionan mediante la ley de Lambert

y Beer (ecuación 1.6) que incluye las pérdidas del haz de luz incidente por reflexión y dispersión [64], [65].

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

El espectro UV-Vis de una sustancia es una gráfica en la que se presenta el nivel de absorbancia con respecto a la longitud de onda. En el caso del grafeno se presenta un pico característico en ~270 nm que se desplaza hasta ~235 nm para el caso del óxido de grafeno correspondiente a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los enlaces aromáticos C-C [3], [66], [67].

### 1.5.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier

La radiación infrarroja corresponde a la región del espectro electromagnético con número de onda entre 12 800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ . Desde el punto de vista de las aplicaciones y los equipos a usarse, el infrarrojo se divide en 3 regiones con relación a la región visible del espectro: infrarrojo cercano que va desde 12 800 a 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , medio de 4 000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  y lejano de 200 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . La energía de este tipo de radiación no permite transiciones electrónicas, por lo que la absorción en esta técnica está dada para las diferencias de energía provocadas en el momento dipolar durante los estados vibracionales y rotacionales de los enlaces en las moléculas. Los equipos utilizados para fines como el de la presente investigación, utilizan radiación correspondiente al infrarrojo medio. Para producir el haz incidente se combina la radiación proveniente de varias fuentes que resulta en una señal que es procesada por el método matemático de transformada de Fourier [64], [68].

El espectro infrarrojo consiste en la gráfica de las señales de la absorbancia o transmitancia con respecto al número de onda de la radiación infrarroja. Este espectro se divide en dos regiones. La primera se encuentra entre 4 000 y 1 500  $\text{cm}^{-1}$  donde aparecen picos correspondientes a los grupos funcionales presentes en la muestra. La segunda región parte desde 1 500  $\text{cm}^{-1}$  y aparecen bandas que corresponden a los tipos de vibraciones de los enlaces, por lo que se dificulta saber su origen, sin embargo, esto permite tener un espectro diferente para cada muestra, por esta razón se denomina la zona de la huella dactilar [64], [68].

### 1.5.3. Espectroscopia Raman

La dispersión Raman se deriva del mismo tipo de cambios en la energía vibracional asociada con la absorción infrarroja. Sin embargo, existen grupos funcionales que son activos en Raman que no lo son en infrarrojo, por lo que estas técnicas son complementarias. La señal Raman se obtiene al irradiar una muestra con una fuente monocromática en el rango visible o infrarrojo y se registra la radiación dispersada a un cierto ángulo. La intensidad de las bandas Raman son menores al 0.001 % de la intensidad de la fuente, a pesar de esto, los detectores son bastante sensibles a estas señales. [64], [69].

La energía de la luz que incide sobre la muestra se encuentra lejos de una banda de absorción. Pero puede experimentar colisiones elásticas e inelásticas que afecta a un estado virtual del nivel energético. De este modo, una molécula puede absorber un fotón y volverlo a emitir con una energía diferente. Cuando la frecuencia de la radiación emitida es menor que la radiación incidente se denomina difusión *Stokes*. Mientras que, cuando es mayor la difusión se denomina *anti-stokes*. Estas señales conforman el espectro Raman de una muestra [64], [69].

### 1.5.4. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Esta técnica de análisis proporciona información de la composición atómica, la estructura y el estado de oxidación de los componentes de la muestra. Se hace incidir un haz con una energía específica que se encuentra en el rango de los rayos X, y se mide la energía cinética del electrón emitido por la muestra mediante un espectrómetro de electrones [64].

El espectro XPS se construye con base en la intensidad de una señal con respecto a la energía del enlace. Cada pico corresponde a un elemento y el orbital a partir del cual se originan los electrones emitidos. En el caso del grafeno se espera que hayan enlaces C-C simples y dobles, y la aparición de grupos funcionales y otros elementos para el óxido de grafeno y grafeno funcionalizado [64].

### 1.5.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

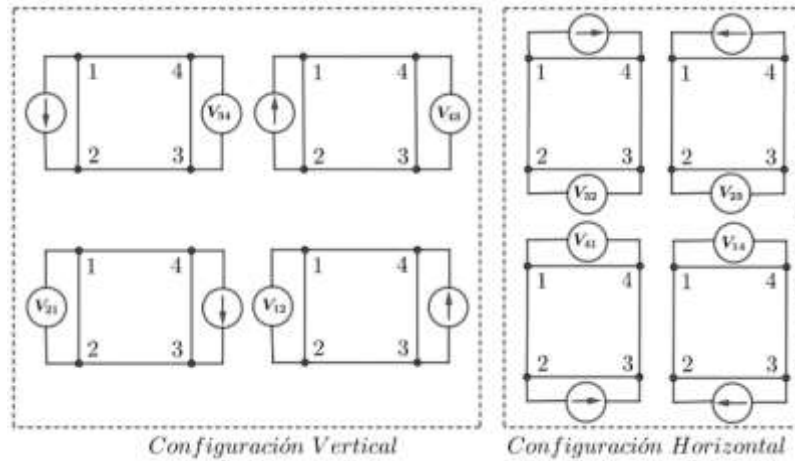
La AFM es una técnica que permite obtener imágenes de la superficie de un material con gran resolución y precisión, debajo de la escala de los nanómetros. De esta manera, se puede observar la disposición de los átomos individuales en una muestra y la estructura molecular de los compuestos. Además, permite analizar la topografía de la muestra. La ventaja de esta técnica es que se puede obtener imágenes de casi cualquier tipo de superficie, por lo que se pueden analizar materiales duros, blandos e incluso estructuras biológicas, siendo aplicable en todos los campos de la ciencia [70].

El funcionamiento del microscopio consiste en una punta de prueba sujeta a un cantilever que recorre la muestra. La flexión del cantilever sobre la superficie se registra y es digitalizada por un láser para adquirir la imagen. A diferencia de otros tipos de microscopía, no existe la interacción de la luz con la materia, sino que es una interacción física con la superficie con lo que se construye un mapa de la altura de la superficie que también proporciona información relevante sobre la muestra [70].

### 1.5.6. Resistencia Laminar

La resistencia laminar ( $R_s$ ) es la medida de la resistencia en la superficie de un material. Es útil para medir la resistividad eléctrica en materiales planos [71]. Se describe como la relación entre la caída de voltaje de CC por unidad de longitud y la corriente superficial por ancho [61]. La unidad en la que se expresa esta propiedad es en ohmios ( $\Omega$ ), sin embargo, para evitar confusiones con la resistencia de volumen que también se expresa en  $\Omega$ , la resistencia laminar se expresa en ohmios por cuadrado ( $\Omega/\square$ ) [71].

Para medir la resistencia laminar se utilizan varios métodos, uno de los más comunes es el método Van der Pauw que permite calcular la resistencia laminar al medir el voltaje de salida cuando se hace pasar corriente a través de la muestra [61]. Para adquirir estos datos se colocan cuatro contactos en la superficie, por dos de los cuales se hace pasar corriente y por los dos restantes se mide el voltaje de salida. Se repite este proceso ocho veces con las configuraciones indicadas en la Figura 1.12. El objetivo de realizar estas medidas es reducir los errores debido a la geometría de la muestra [72].



**Figura 1.12.** Configuraciones de los contactos de voltaje y corriente para la aplicación del método Van der Pauw.  
Fuente: ([3])

Una vez obtenidos los datos en todas las configuraciones se calcula la resistencia laminar por medio de la ecuación 1.7. Para esto se debe obtener un promedio de las resistencias vertical ( $R_{vertical}$ ) y horizontal ( $R_{horizontal}$ ) con la ecuación 1.8 y la ecuación 1.9, respectivamente.

$$e^{-\pi R_{vertical}/R_s} + e^{-\pi R_{horizontal}/R_s} = 1 \quad \text{Ecuación 1.7}$$

$$R_{vertical} = \frac{R_{1243} + R_{2134} + R_{4312} + R_{3421}}{4} \quad \text{Ecuación 1.8}$$

$$R_{horizontal} = \frac{R_{1423} + R_{4132} + R_{2314} + R_{3241}}{4} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Síntesis de grafeno

El procedimiento de obtención de grafeno se realizó con base en un método de exfoliación electroquímica, implementado en el Laboratorio de Materia Condensada de la Escuela Politécnica Nacional para varias aplicaciones internas. Para este fin, se construyó una celda electroquímica con dos láminas de grafito con pureza del 99.8%, una de 2 cm x 1 cm x 0.05 cm (ánodo) y otra de 2 cm x 2 cm x 0.05 cm (cátodo). Se sumergieron en 50 mL de una solución 0.1 M de sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que actúa como electrolito. Se conectaron a una fuente de poder Keithley 2260B a 10 V, hasta que cesó el flujo de corriente debido a la extinción del ánodo de sacrificio.

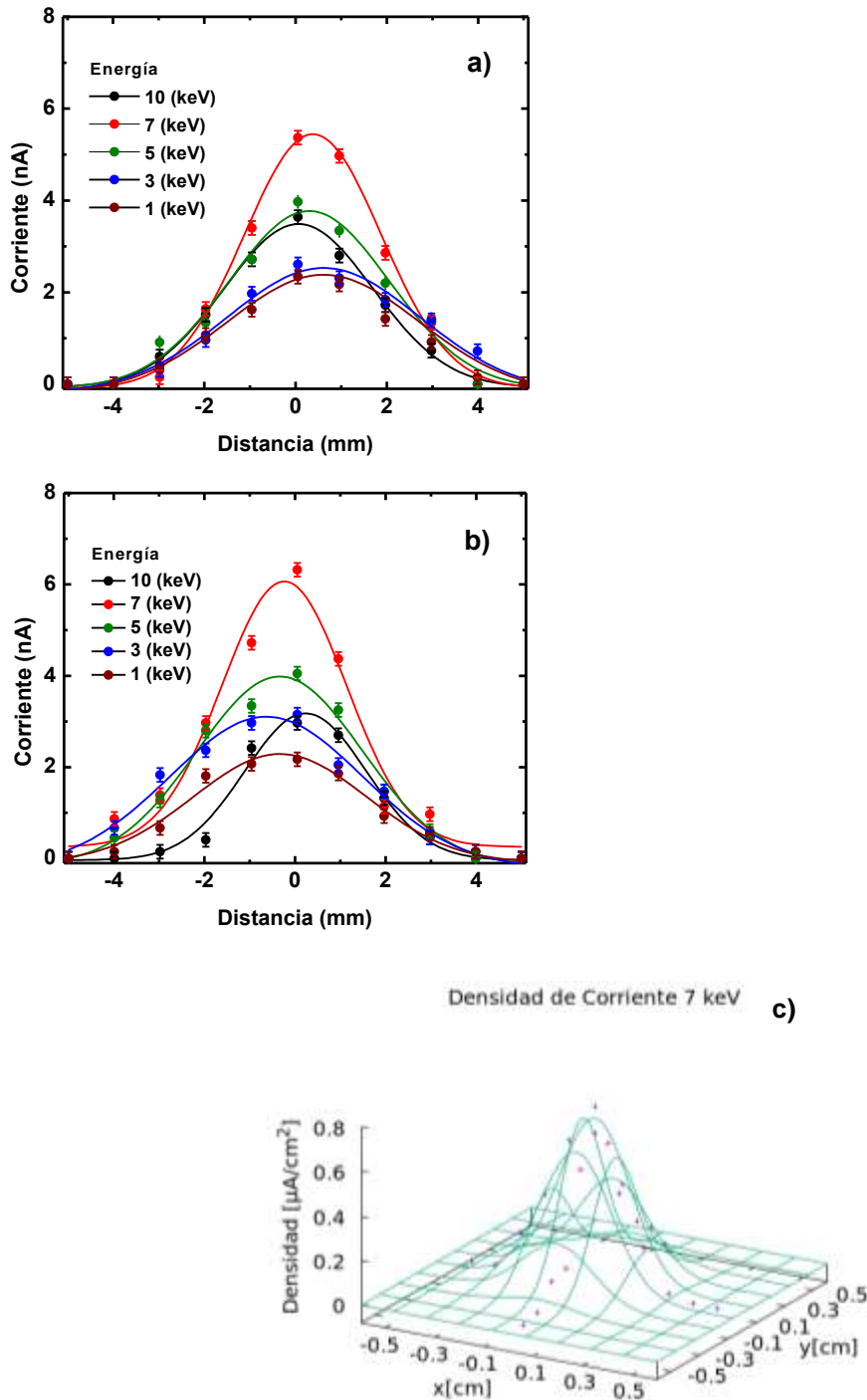
La mezcla obtenida se recolectó y colocó en un sistema de filtración al vacío. Se lavó con abundante agua ultra pura para eliminar el electrolito, hasta conseguir un pH neutro. El material filtrado fue dispersado en una solución de 25 mL con N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. La solución se mantuvo en un baño ultrasónico por dos horas. Luego, la suspensión se centrifugó (en la centrifuga HERMLE Z-32-HK) durante 30 min a 3000 rpm. Se recolectaron 20 mL del sobrenadante y se aforó hasta 25 mL con el solvente para, finalmente, ser almacenado. La concentración de la solución de grafeno en NMP fue de 2.824 mg/mL.

### 2.2. Irradiación

Con la solución de grafeno, se elaboraron películas delgadas por medio del método de "drop casting". Para este fin, se colocaron 50 µL sobre un vidrio cuadrado de tamaño 1 cm x 1 cm, aproximadamente. La gota fue secada sobre una plancha de calentamiento a 230°C. Este proceso se realizó cuatro veces para cada muestra. Por último, las muestras se dejaron en un horno de vacío durante 20 horas a presiones del orden de 0.1 Torr.

La irradiación se realizó con la pistola de electrones EGG-3101C, descrita en la sección 1.3.1, a una presión del orden de 10<sup>-6</sup> Torr. Las muestras se colocaron en un portamuestras y se introdujeron a la cámara de vacío ilustrada en la Figura 1.10. Cada muestra se irradió con diferente energía, desde 10 keV a 0.5 keV, durante 30 min. Se fijó la corriente de emisión del cátodo en 29 µA. Cabe señalar que la dimensión del haz de electrones es mayor que la de la superficie de cada película, y la distribución

espacial experimental del haz tiene una forma gaussiana para cada energía, como se presenta en la Figura 2.1. Con base en los ajustes gaussianos de los perfiles horizontales y verticales se reconstruyó el perfil espacial bidimensional del haz respecto a su densidad de corriente, esto se presenta en la Figura 2.1(c).



**Figura 2.1.** Distribución espacial experimental del haz de electrones medido con una copa de Faraday conectada a un amperímetro Keithley 2400: (a) Eje horizontal. (b) Eje vertical. (c) perfil bidimensional del haz respecto a la densidad de corriente.

### 2.3. Concentración de grafeno en solución

La solución de grafeno en NMP fue caracterizada por diferentes técnicas. La concentración (C) se calculó con la ecuación 2.1 a partir del cambio de frecuencia observado ( $\Delta f$ ) por la microbalanza de cristal de cuarzo QCM200. El factor de sensibilidad ( $-C_f$ ) es propio de cada cristal, para el caso del oscilador de cristal QCM25 es  $56.6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . El área de contacto entre el cristal y la muestra (A) es de  $0.4 \text{ cm}^2$ . El volumen (V) que se deposita sobre el oscilador fue de  $0.5 \mu\text{L}$  para cada medida de la frecuencia.

$$C = \frac{\Delta f}{-C_f} \times A/V \quad \text{Ecuación 2.1}$$

### 2.4. Caracterización

Se diluyó la solución de grafeno en NMP para realizar espectroscopía UV-Vis con el espectrofotómetro Lambda 365 de Perkin Elmer, en el rango de 200 a 800 nm. También, se diluyó la solución de grafeno en NMP para tomar una micrografía AFM. Esto se realizó con el microscopio de fuerza atómica NaioAFM de Nanosurf en modo tapping, con un tamaño de imagen de  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ . Finalmente, la imagen fue procesada con el software WSxM 5.0.

Para evaluar las propiedades eléctricas de las películas delgadas, se calculó la resistencia laminar ( $R_s$ ) por el método Van der Pauw, mediante la ecuación 2.2 para cada muestra antes y después de la irradiación. La corriente y el voltaje fueron medidos por un par de multímetros Keithley 2000 digitales para las ocho combinaciones del método, con lo que se calcularon la resistencia vertical ( $R_{\text{vertical}}$ ) y horizontal ( $R_{\text{horizontal}}$ ).

$$e^{-\pi \times R_{\text{vertical}}/R_s} + e^{-\pi \times R_{\text{horizontal}}/R_s} = 1 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Con la finalidad de estudiar los defectos existentes en la estructura de las películas de grafeno, se realizó espectroscopía Raman a todas las muestras con el espectrómetro LabRAM HR de HORIBA Scientific. Se tomaron varios espectros en el centro de cada muestra, y se realizó un ajuste para obtener las relaciones requeridas para el análisis. Es importante señalar que se utilizó un láser de 532 nm con una potencia del 25% para todas las muestras. Como complemento de esta técnica se tomaron espectros



FT-IR con el espectrómetro PERKIN ELMER Spectrum One que opera en un rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  mediante transmitancia.

Se realizó un análisis XPS a las películas utilizando un PHI VersaProbe III equipado con un analizador de energía de electrones hemisféricos de 180 y estimulado por una fuente monocromática de Al  $K\alpha$  con una energía de 1486.6 eV. Los registros se operaron con un paso de banda de energía de 69 KV para las regiones de alta resolución y 229 kV para el análisis. El punto de interacción tenía un diámetro de 100  $\mu\text{m}$  y el ángulo de detección relativo se realizó considerando componentes asimétricos que brindan un ajuste para las muestras.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

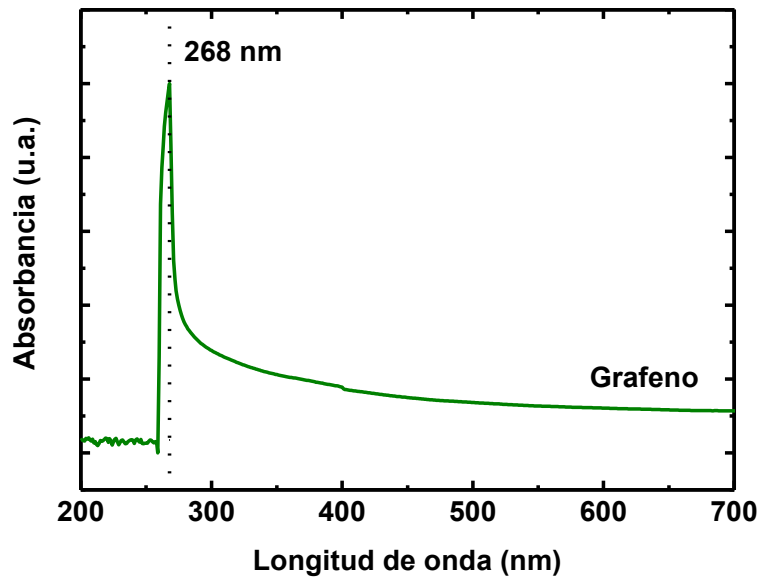
#### **3.1. Concentración del grafeno en solución**

La concentración de grafeno en NMP es 2.824 mg/mL, calculada mediante la ecuación 2.1 lo que indica, además, un rendimiento de 36.23% en peso del grafito utilizado como materia prima. En trabajos anteriores se reportaron concentraciones de 0.141 mg/mL [3], resultado menor a lo que se obtuvo en el presente trabajo con condiciones de síntesis similares.

#### **3.2. Características del grafeno sintetizado**

##### **3.2.1. Espectroscopia UV-Vis de la solución de grafeno**

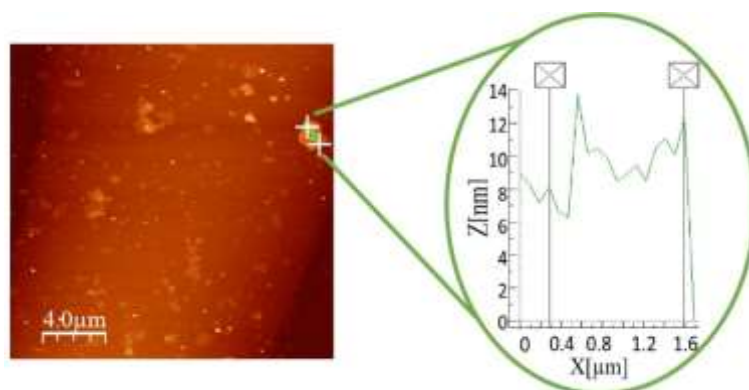
Por otro lado, en el espectro UV-Vis de la solución, mostrado en la Figura 3.1, se observa una banda de absorción centrada en 268 nm que corresponde a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  propias de los enlaces del grafeno y sus derivados [66]. La posición de la banda sugiere que el material obtenido corresponde a óxido de grafeno que está reducido en cierta medida [66]. Sin embargo, también se observa que el pico en 268 nm es bastante pronunciado, lo que hace que el ancho de la banda de absorción sea reducido con respecto a las bandas que se obtienen comúnmente. Esto sugiere un corte artificial en la señal, probablemente por una falla en el equipo UV-Vis, pero la tendencia del pico indica lo que se mencionó anteriormente.



**Figura 3.1.** Espectro de absorbancia del grafeno en el rango ultravioleta y visible.

### 3.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica

En la micrografía presentada en la Figura 3.2 se puede observar que las nanohojas de grafeno tienen diferentes tamaños y por lo tanto se trata de grafeno polidisperso [3], [22]. En el caso de grafeno monodisperso, los tamaños de las nanohojas son uniformes [3]. En la micrografía, se tomó como referencia la yuxtaposición de dos nanohojas con un espesor total de alrededor de 14 nm y un ancho aproximado de 1.6  $\mu\text{m}$ . De este modo, el tamaño del resto de nanohojas dentro de la solución está por debajo de estos valores, por lo que se obtuvo grafeno polidisperso de pocas capas [3], [54].



**Figura 3.2.** Micrografía AFM de la solución de grafeno.

### 3.2.3. Espectroscopia Raman

La Figura 3.3 muestra el espectro Raman de una lámina de grafito utilizada para obtener grafeno y de una película delgada de grafeno antes de la irradiación. Así, en el espectro Raman de la lámina de grafito aparecen el pico G, el pico D+D'', el pico 2D y el pico D'. La ausencia del pico D en esta muestra significa que no hay defectos en la estructura [54]. Mientras que en el espectro de la película delgada de grafeno aparece el pico D, a su vez, el pico D' que indican la presencia de defectos [54]. Se calculó la relación  $I_D/I_{D'}$ , obteniendo un valor de  $\sim 3,3$  que indica la presencia de defectos de borde [73]. Finalmente, podemos observar una diferencia de la posición y forma del pico 2D entre el grafito y el grafeno. Para el grafito, este pico está en  $\sim 2725 \text{ cm}^{-1}$  y para la película delgada de grafeno se desplaza hasta  $\sim 2698 \text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere una disminución en el número de capas después de la exfoliación del grafito [54].

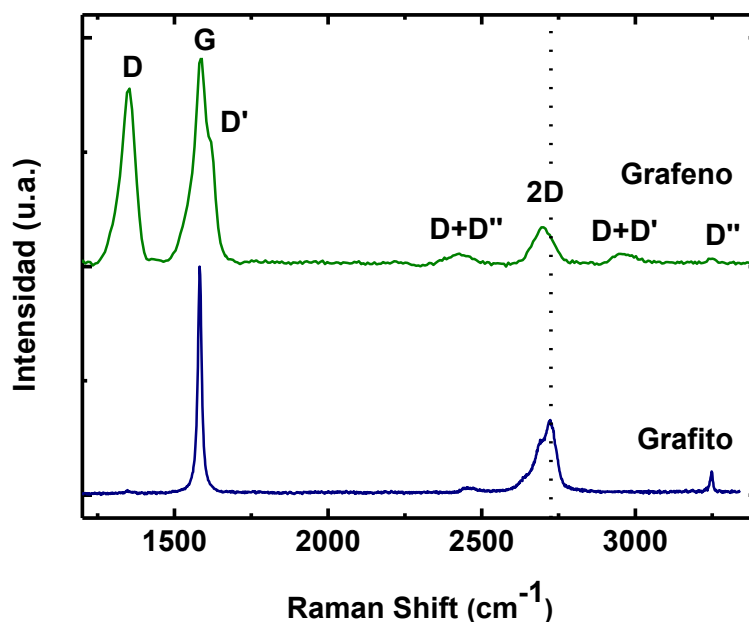


Figura 3.3. Espectro Raman del grafito y del grafeno obtenido por exfoliación electroquímica.

### 3.3. Características del grafeno irradiado

#### 3.3.1. Resistencia laminar

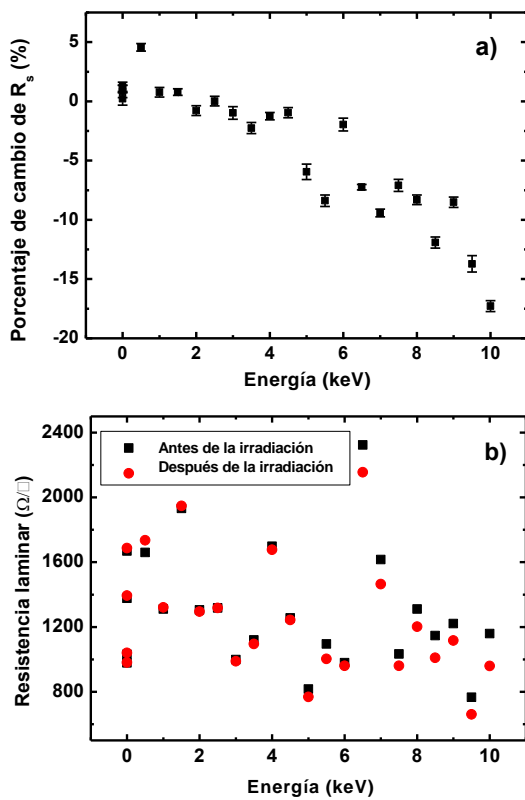
En la Figura 3.4(a), se puede observar que luego del proceso de irradiación ocurren cambios en la resistencia laminar, que se presenta en el gráfico como el porcentaje de cambio calculado con la ecuación 3.1. Además, analizando el cambio de porcentaje de

la resistencia laminar para todas las muestras, se puede confirmar que tiende a disminuir con el aumento de la energía del haz. Por ejemplo, la resistencia laminar de las muestras irradiada con haces de 10 keV y 5 keV disminuyó un 17,28 % y un 5,95 %, respectivamente.

$$\text{Porcentaje de cambio de } R_s (\%) = \frac{R_s \text{ después irradiar} - R_s \text{ antes irradiar}}{R_s \text{ antes de la irradiación}} \times 100$$

**Ecuación 3.1.**

En la Figura 3.4(b) se muestran las medidas de la resistencia laminar de las muestras antes y después de la irradiación. Cabe mencionar que, debido al proceso de fabricación de las películas y a la geometría del sustrato, la resistencia laminar es diferente para cada muestra. Para excluir la influencia de este factor en el estudio, las muestras se instalaron aleatoriamente en el portaobjetos, independientemente del valor de su resistencia laminar. De esta manera, las muestras con resistencia laminar alta o baja pueden ser irradiadas con cualquier energía.



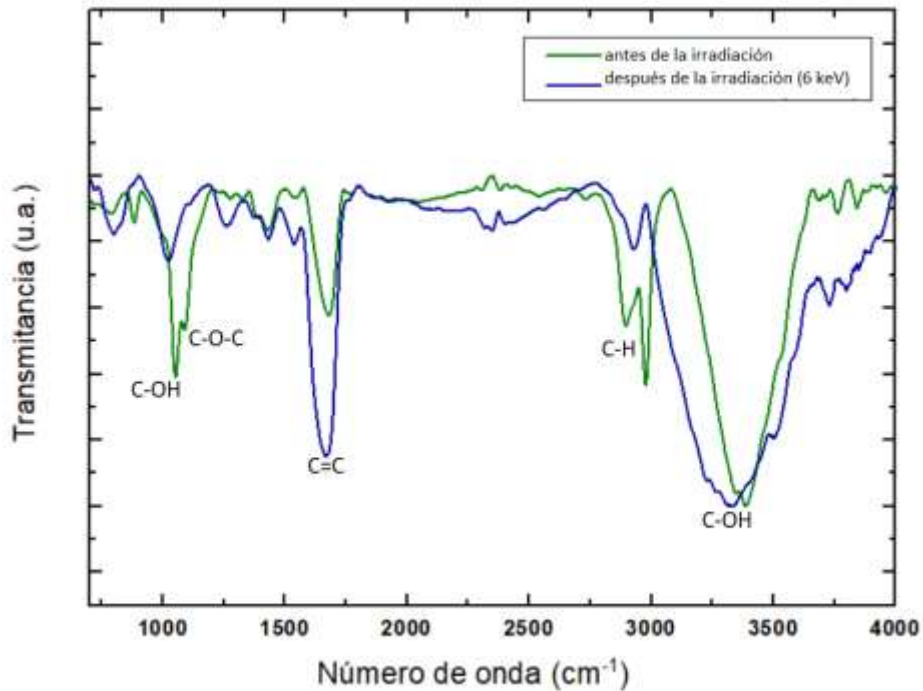
**Figura 3.4.** (a) Porcentaje de variación de la resistencia laminar con respecto al cambio de energía. (b) Resistencia laminar de las muestras antes y después de la irradiación.

Este resultado confirma la posibilidad de cambiar las propiedades eléctricas del grafeno utilizando un haz de electrones de 10 keV e inferior. Se obtuvieron resultados similares utilizando un haz de electrones de 25 keV. En ese caso, el aumento de la conductividad se determinó mediante mediciones características de intensidad-voltaje (I-V) de las muestras [9].

Cabe señalar que las muestras de referencia que corresponden a 0 keV en la Figura 3.4 no experimentaron ningún cambio en la resistencia laminar. Esto es importante porque, después de la irradiación, las muestras se expusieron a la atmósfera para medir la resistencia laminar utilizando el método de Van der Pauw. Se ha demostrado que la resistencia del grafeno puede cambiar durante la exposición al aire durante varios días [6], pero aparentemente, este efecto es insignificante en el presente estudio, tomando en cuenta que la resistencia laminar se midió inmediatamente después de la irradiación.

### **3.3.2. Espectroscopia Infrarrojo con Transformadas de Fourier**

Los espectros FT-IR de la Figura 3.5 indican que en las películas elaboradas con el grafeno obtenido en el laboratorio existen grupos funcionales oxigenados, además de la presencia de enlaces C-H y el enlace C=C característico de los materiales derivados del grafeno. Estos resultados coinciden con lo observado en [3]. Sin embargo, en los espectros del presente trabajo se encontró mayor ruido debido a que el cristal del instrumento no mantiene un contacto ideal con las películas, por lo que tampoco se puede realizar un análisis profundo en la región de la huella digital.



**Figura 3.5.** Espectros FT-IR mediante transmitancia de las películas antes y después de la irradiación a 6 keV con los grupos funcionales más relevantes.

Por otro lado, en el espectro obtenido de una película irradiada a 6 keV se observa una disminución de los grupos C-OH, C-O-C y C-H con respecto a la película que no está irradiada. Así mismo, la transmitancia de la banda correspondiente al enlace C=C está por debajo de la banda en la película no irradiada. Esto significa que existe una reducción del material que se tiene inicialmente al eliminar de la estructura los grupos funcionales oxigenados.

### 3.3.3. Espectroscopia Raman

Los resultados más relevantes se encontraron en las relaciones  $I_D/I_G$  e  $I_D/I_{D'}$  obtenidos en la espectroscopia Raman como se muestran en las Figura 3.6 y Figura 3.7, respectivamente. Cabe mencionar que la posición de los picos en los espectros Raman no cambia significativamente después de la irradiación. Sin embargo, Adamson y Williams (2019) reporta el desplazamiento de la banda G hacia números de onda más bajos con el aumento de la energía del haz, lo que puede indicar una transformación de la estructura cristalina en amorfa.

La relación  $I_D/I_{D'}$  para todas las muestras antes y después de la irradiación es de  $\sim 3,5$ , lo que confirma la existencia de defectos de borde en el grafeno (Figura 3.7(a)) [73].

Se puede observar una tendencia similar de disminución con el aumento de la energía del haz (Figura 3.7(b)) como en el porcentaje de cambio de la resistencia laminar. Sin embargo, la muestra irradiada con energía de 1 keV está claramente fuera de dicha tendencia. Mientras que en el caso de la relación  $I_D/I_G$  los puntos que corresponden a 6 y 8 keV están fuera de esta tendencia. La disminución de la relación  $I_D/I_G$  puede sugerir la formación de carbono amorfo por irradiación con haz de electrones. Sin embargo, la disminución de la resistencia laminar indica que la estructura es ordenada [14].

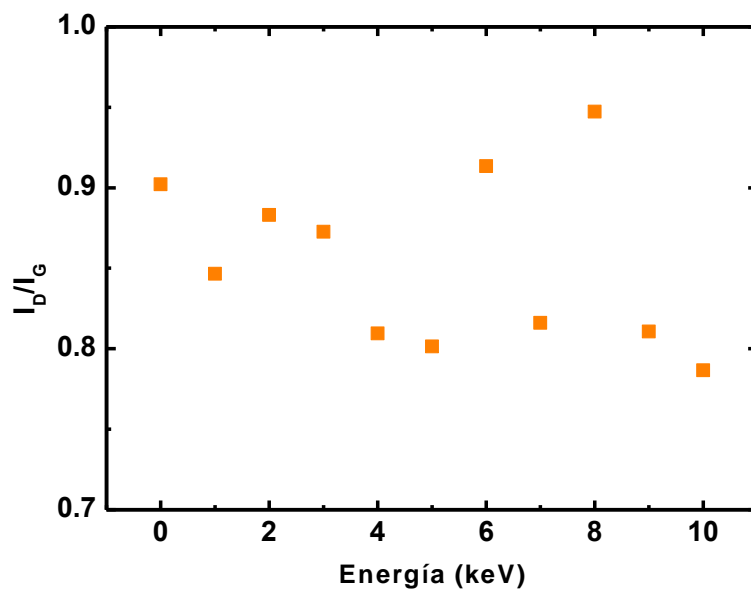


Figura 3.6. Relación  $I_D/I_G$  con respecto a la energía de irradiación

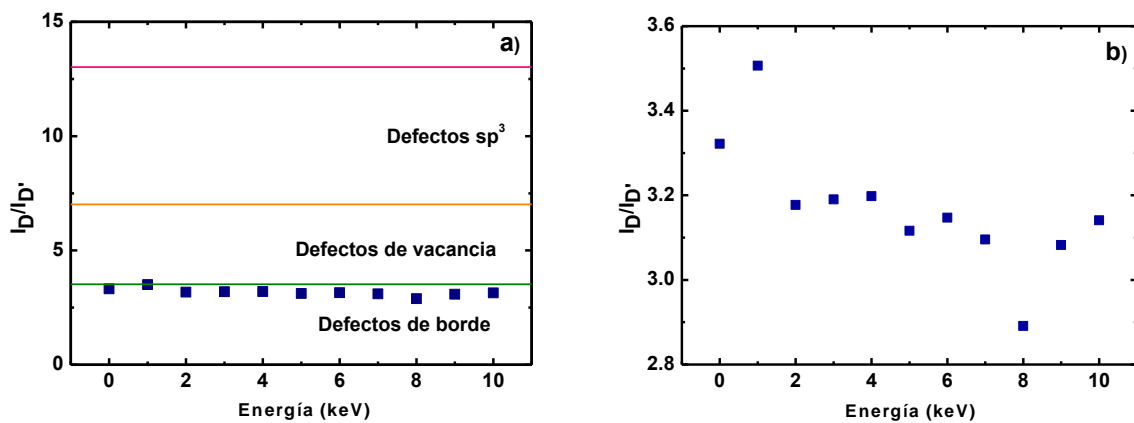


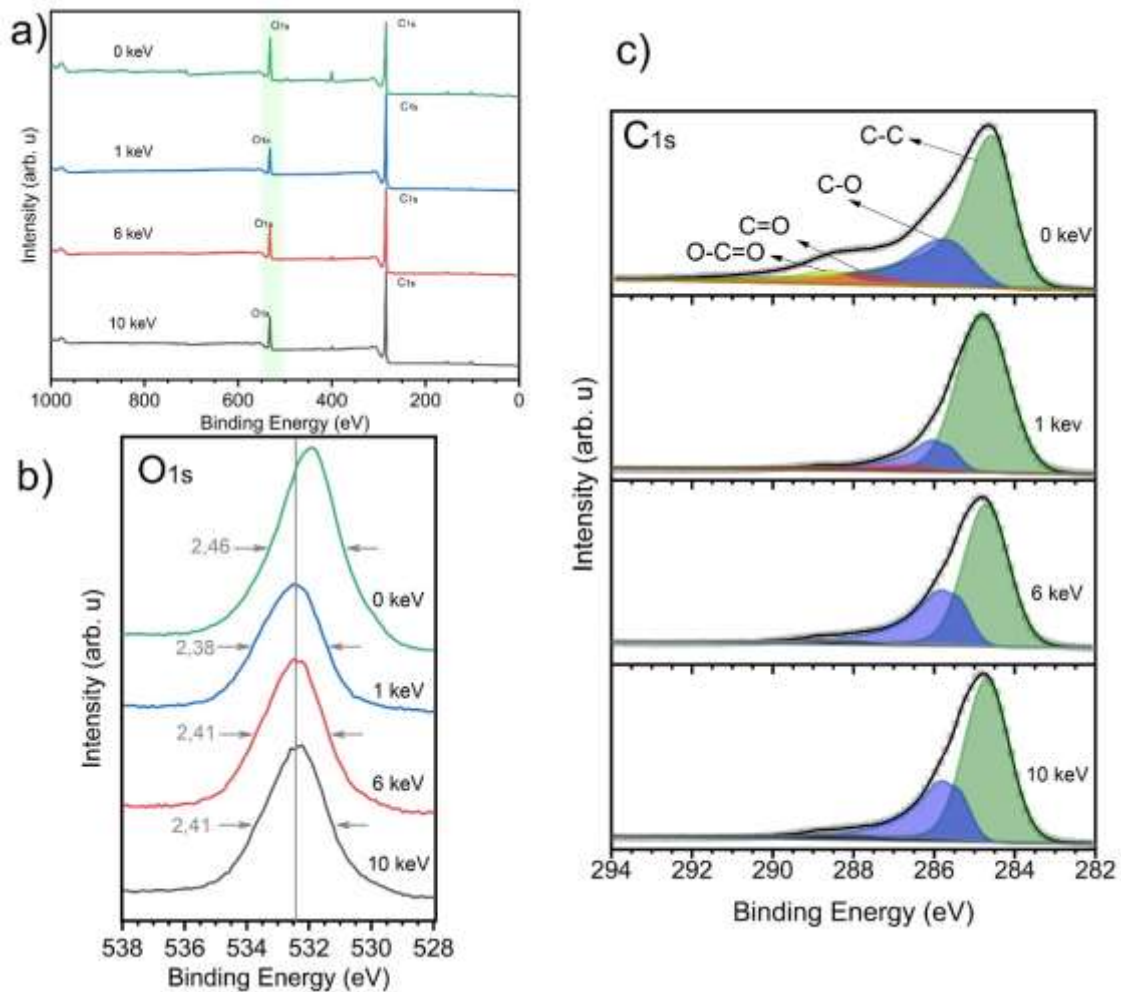
Figura 3.7. (a) Tipos de defectos presentes en las películas delgadas. (b) Zoom de la figura (a)



### 3.3.4. Espectroscopia XPS

El espectro XPS presenta dos bandas principales de O1s a 532 eV y C1s a 284 eV para todas las muestras. Sin embargo, es evidente el proceso de reducción del grafeno debido a la disminución de la concentración de oxígeno después del tratamiento de irradiación representado en la Figura 3.8(a).

Los espectros XPS de alta resolución de C1s deconvolucionados del grafeno presentan 4 contribuciones principales como se muestra en la Figura 3.8 (c). La energía de unión C-C a 284,6 eV, luego la unión de carbono con oxígeno a 285,7 eV, 287,5 eV y 288,6 eV con respecto a C-O, C=O y O-C=O, respectivamente. Hay una importante reducción de las señales a 285,7 eV, 287,5 eV y 286,6 eV que representan la evidencia de la reducción de la unión del oxígeno con los átomos de carbono después de ser irradiados, dando lugar a una importante reducción de la fase de óxido de grafeno.



**Figura 3.8.** Espectro XPS de las muestras irradiadas a 0 keV, 1 keV, 6 keV y 10 keV. (a) Espectros del grafeno irradiado a diferentes energías. (b) FWHM de O1s para diferentes energías de irradiación. (c) Ajuste de C1s para las muestras irradiadas a diferentes energías.

El nivel de O1s muestra una reducción en su FWHM pasando de 2,46 eV en la muestra de 0 keV a 2,38 eV después de una irradiación de 1 keV. El cambio de 0,6 eV de la muestra no irradiada y las muestras tratadas está de acuerdo con la desaparición de las contribuciones de los grupos funcionales. Sin embargo, esta reducción no avanza mientras las muestras son irradiadas por 6 keV y 10 keV manteniendo su FWHM de 2.41 eV como se muestra en la Figura 3.8(b).

Se puede observar una clara diferencia entre irradiar grafeno de una capa y grafeno defectuoso. En el caso del grafeno monocapa, los electrones acelerados rompen los enlaces entre los átomos de carbono creando defectos en la estructura que son responsables de la disminución de la conductividad [6]. Por otro lado, el proceso de irradiación de grafeno defectuoso mostró que los enlaces carbono-oxígeno están rotos. Aquí surge la posibilidad de que los átomos de carbono establezcan algunos enlaces entre ellos mejorando la conductividad. Es importante mencionar que Yu Yang

et al. ya demostró en 2019 que el proceso de irradiación de óxido de grafeno provocaba una reducción del grupo funcional oxígeno [7]. Aquí obtuvimos un resultado similar, pero la energía de las partículas incidentes es tres órdenes de magnitud menor, lo que facilita la preparación de la muestra.

Cabe mencionar también que en experimentos anteriores observamos una disminución en la resistencia de la lámina, sin embargo, la variación porcentual no siempre es la misma. Se realizaron varios cambios para homogeneizar la deposición de tinta de grafeno y la irradiación de muestras para lograr un proceso repetible que aún debe confirmarse.

## 4. CONCLUSIONES

- Se obtuvo un rendimiento de 36.23% en peso de grafeno con respecto al grafito utilizado como materia prima. Este es un porcentaje mayor a lo que se expone en trabajos anteriores con la misma metodología de síntesis.
- El espectro UV-Vis de la solución, el espectro Raman de las películas delgadas y el análisis AFM de la solución diluida antes de la irradiación indican que se obtuvo grafeno de pocas capas polidisperso. Además, el material sintetizado tiene defectos de borde y contiene grupos funcionales oxigenados.
- La espectroscopia FTIR sugiere que existe una reducción de los grupos funcionales oxigenados después de la irradiación de las películas con el haz de electrones.
- La resistencia laminar de las películas de grafeno tiende a reducirse con el aumento de la energía del haz de electrones. Se observó una reducción máxima de 17.28% cuando la muestra fue irradiada con una energía de 10 keV durante 30 min.
- La relación  $I_D/I_G$  de los espectros Raman disminuye con el aumento de la energía de irradiación, mientras que la posición de las bandas permanece constante después de la irradiación por lo tanto no hay amorfización del material.
- Los espectros XPS indican una reducción de los grupos funcionales oxigenados en las películas después de la irradiación.
- Los resultados de los espectros FTIR, Raman y XPS indican la reducción de los grupos funcionales oxigenados cuando la energía de irradiación tiende a aumentar.

## Referencias Bibliográficas

- [1] B. Y. Zhu *et al.*, “Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications,” *Adv. Mater.*, pp. 3906–3924, 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [2] A. C. Ferrari *et al.*, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale*, 2014, doi: 10.1039/C4NR01600A.
- [3] J. Narváez, “Obtención de grafeno monodisperso mediante exfoliación electroquímica y centrifugación en la cascada y su uso para la fabricación de películas delgadas,” EPN, 2019.
- [4] C. Sumba, “Obtención de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito para fabricar sensores de presión usando esponjas de poliuretano,” EPN, 2018.
- [5] D. D. L. Chung, “A review of exfoliated graphite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 554–568, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9284-6.
- [6] Z. Huang, J. Fang, X. Zheng, X. Zhang, and X. Peng, “Evolution of the Raman spectra of electron beam irradiated graphene exposed in air,” *Second Int. Conf. Photonics Opt. Eng.*, vol. 10256, p. 1025634, 2017, doi: 10.1117/12.2257790.
- [7] Y. Yang *et al.*, “Controllable reduction of graphene oxide by electron-beam irradiation,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 7, pp. 3597–3604, 2019, doi: 10.1039/c8ra06797j.
- [8] S. Gupta, E. Heintzman, and J. Jasinski, “Nanocarbon hybrids of graphene-based materials and ultradispersed diamond: Investigating structure and hierarchical defects evolution with electron-beam irradiation,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, no. 6, pp. 509–523, 2015, doi: 10.1002/jrs.4682.
- [9] P. Gulia, R. Brajpuriya, S. Kumar, and A. Tripathi, “Synthesis of graphene oxide thin film and effect of electron beam irradiation,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1832, no. 140023, 2017, doi: 10.1063/1.4980805.
- [10] L. Foa Torres, S. Roche, and J. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials From Electronic Structure to Quantum Transport*. Cambridge University Press, 2020.
- [11] A. Pattammattel and C. V. Kumar, “Kitchen Chemistry 101: Multigram Production of High Quality Biographene in a Blender with Edible Proteins,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 7088–7098, 2015, doi: 10.1002/adfm.201503247.
- [12] C. Mangler and J. C. Meyer, “Using electron beams to investigate carbonaceous materials,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 15, no. 2–3, pp. 241–257, 2014, doi:

- 10.1016/j.crhy.2013.10.011.
- [13] P. Adamson and S. Williams, "Effects of Electron-Beam Irradiation on Graphene Oxide," *J. Undergrad. Reports Phys.*, vol. 29, no. 1, p. 100002, 2019, doi: 10.1063/1.5129242.
- [14] D. Teweldebrhan and A. A. Balandin, "Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 1, pp. 94–97, 2009, doi: 10.1063/1.3062851.
- [15] S. Kim *et al.*, "Controlling the physicochemical state of carbon on graphene using focused electron-beam-induced deposition," *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 6805–6813, 2014, doi: 10.1021/nn5011073.
- [16] G. Liu, D. Teweldebrhan, and A. Balandin, "Tuning of Graphene Properties via Controlled Exposure to Electron Beams," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 4, pp. 865–870, 2011.
- [17] M. Zahid Hossain, S. Rumyantsev, M. S. Shur, and A. A. Balandin, "Reduction of 1/f noise in graphene after electron-beam irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 15, 2013, doi: 10.1063/1.4802759.
- [18] J. H. Hong, Y. Jung, and S. Kim, "Preparation of reduced graphene oxide electrodes treated by electron beam irradiation and their electrochemical behaviors," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 45, no. 5, pp. 2715–2726, 2019, doi: 10.1007/s11164-019-03759-7.
- [19] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial College Press, 2004.
- [20] J. Stafford, A. Patapas, N. Uzo, O. K. Matar, and C. Petit, "Towards Scale-up of Graphene Production via Non-Oxidizing Liquid Exfoliation Methods," *AIChE J.*, 2018, doi: 10.1002/aic.16174.
- [21] S. C. Ray, *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*. Elsevier, 2015.
- [22] A. A. Green and M. C. Hersam, "Emerging Methods for Producing Monodisperse Graphene," *J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 544–549, 2010, doi: 10.1021/jz900235f.
- [23] A. K. Geim, "Graphene : Status and Prospects," vol. 324, no. June, pp. 1530–1535, 2009.
- [24] G. López and P. Peña, "Propiedades mecánicas de membranas de grafeno : consecuencias de la inducción controlada de defectos," Universidad Autónoma de Madrid.
- [25] A. Castro, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, 2009.
- [26] S. Latil and L. Henrard, "Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films," *Phys.*

- Rev. Lett.*, vol. 036803, no. July, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.036803.
- [27] R. S. Edwards and K. S. Coleman, “Graphene synthesis: Relationship to applications,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 38–51, 2013, doi: 10.1039/c2nr32629a.
- [28] A. Rodríguez, “Grafeno : síntesis , propiedades y aplicaciones,” Universidad Complutense, 2016.
- [29] H. An, W. J. Lee, and J. Jung, “Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 4 SUPPL., pp. S81–S85, 2011, doi: 10.1016/j.cap.2011.03.077.
- [30] R. S. Edwards and K. S. Coleman, “Graphene film growth on polycrystalline metals,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 23–30, 2013, doi: 10.1021/ar3001266.
- [31] N. Liu *et al.*, “Universal segregation growth approach to wafer-size graphene from non-noble metals,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 297–303, 2011, doi: 10.1021/nl103962a.
- [32] K. V Emtsev *et al.*, “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 203–207, 2009, doi: 10.1038/nmat2382.
- [33] O. Renault *et al.*, “Charge spill-out and work function of few-layer graphene on SiC(0 0 0 1),” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, no. 0001, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/29/295303.
- [34] J. Hass, W. A. De Heer, and E. H. Conrad, “The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 32, 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/32/323202.
- [35] N. Srivastava, G. He, Luxmi, P. C. Mende, R. M. Feenstra, and Y. Sun, “Graphene formed on SiC under various environments: Comparison of Si-face and C-face,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 15, 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/15/154001.
- [36] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-. )*, vol. 306, pp. 666–669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [37] G. Wang, B. Wang, J. Park, Y. Wang, B. Sun, and J. Yao, “Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 14, pp. 3242–3246, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.07.040.
- [38] C. Y. Su, A. Y. Lu, Y. Xu, F. R. Chen, A. N. Khlobystov, and L. J. Li, “High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2332–2339, 2011, doi: 10.1021/nn200025p.

- [39] D. A. C. Brownson, G. C. Smith, and C. E. Banks, "Graphene oxide electrochemistry : the electrochemistry of graphene oxide modified electrodes reveals coverage dependent beneficial electrocatalysis," *R. Soc. Open Sci.*, 2017, doi: 10.1098/rsos.171128.
- [40] Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, and D. Li, "Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges," *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 73–78, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.08.019.
- [41] Y. Hernandez *et al.*, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.215.
- [42] K. R. Paton *et al.*, "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, 2014, doi: 10.1038/nmat3944.
- [43] A. Krasheninnikov and F. Banhart, "Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams," *Nat. Mater.*, pp. 723–733, 2007, doi: 10.1038/nmat1996.
- [44] A. Lherbier, X. Blase, Y.-M. Niquet, F. Triozon, and S. Roche, "Charge Transport in Chemically Doped 2D Graphene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 036808, no. July, pp. 2–5, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.036808.
- [45] J. Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams, "Defect scattering in graphene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.236805.
- [46] J. Kotakoski, A. V Krasheninnikov, U. Kaiser, and J. C. Meyer, "From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, pp. 1–10, 2011, doi: 10.1103/physrevlett.106.105505.
- [47] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V Krasheninnikov, "Structural Defects in Graphene," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, 2011, doi: 10.1021/nn102598m.
- [48] H. Amara, S. Latil, V. Meunier, P. Lambin, and J. Charlier, "Scanning tunneling microscopy fingerprints of point defects in graphene : A theoretical prediction," *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 1–10, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.115423.
- [49] P. Y. Huang *et al.*, "Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts," *Nature*, vol. 469, no. 7330, pp. 389–392, 2011, doi: 10.1038/nature09718.
- [50] O. V Yazyev and S. G. Louie, "Topological defects in graphene : Dislocations and grain boundaries," *Phys. Rev. B*, vol. 81, pp. 1–7, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.195420.
- [51] O. V Yazyev and S. G. Louie, "Electronic transport in polycrystalline graphene,"



- Nat. Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. 806–809, 2010, doi: 10.1038/nmat2830.
- [52] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, and M. Batzill, “An extended defect in graphene as a metallic wire,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 5, pp. 326–329, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.53.
- [53] P. Koskinen, S. Malola, and H. Ha, “Self-Passivating Edge Reconstructions of Graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115502, no. September, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.115502.
- [54] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [55] J. Xie, S. Lee, and X. Chen, “Nanoparticle-based theranostic agents,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 62, no. 11, pp. 1064–1079, 2010, doi: 10.1016/j.addr.2010.07.009.
- [56] S. Mishra and D. Hansora, *Graphene Nanomaterials: Fabrication, Properties and applications*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2018.
- [57] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla, “Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 12, pp. 1015–1024, 2010, doi: 10.1038/nchem.907.
- [58] K. Seshan, *HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES Principles, Methods, Equipment and Applications*. Noyes Publications, 2002.
- [59] F. Banhart, “Irradiation effects in carbon nanostructures,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 1181, 1999.
- [60] S. Nuñez, “Caracterización del haz de electrones emitido por la pistola de electrones EGG-3101C con energías entre los 100 eV y 10 keV.” EPN, 2022, [Online]. Available: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/22835>.
- [61] “Process Diagnostics and Coating Characteristics,” in *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*, 2015.
- [62] “QCM200 Digital Controller: Operation and Service Manual,” *Stanford Research Systems*, vol. Revision 2. 2018.
- [63] D. Rangappa, J. H. Jang, and I. Honma, *Graphene: Synthesis, Characterization, Properties and Applications*. InTech, 2011.
- [64] D. Skoog, F. J. Holler, and S. Crouch, *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning, 2008.
- [65] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna*. Agilent Technologies, 2000.
- [66] X. Wang, X. Wen, Z. Liu, Y. Tan, Y. Yuan, and P. Zhang, “Rapid and efficient

- synthesis of soluble graphene nanosheets using N -methyl- p -aminophenol sulfate as a reducing agent,” *Nanotechnology*, vol. 485604, 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/48/485604.
- [67] S. Manchala, V. S. R. K. Tandava, D. Jampaiah, S. K. Bhargava, and V. Shanker, “Novel and Highly Efficient Strategy for the Green Synthesis of Soluble Graphene by Aqueous Polyphenol Extracts of Eucalyptus Bark and Its Applications in High-Performance Supercapacitors,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, pp. 11612–11620, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01506.
- [68] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004.
- [69] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. Wiley, 2005.
- [70] P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [71] M. M. Ghorbani and R. Taherian, “Methods of Measuring Electrical Properties of Material,” in *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*, Elsevier Inc., 2019, pp. 365–394.
- [72] L. J. van der Pauw, “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape,” *Philips Res Repts*, vol. 13, pp. 1–9, 1958.
- [73] A. Eckmann *et al.*, “Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy,” *Nano Lett.*, 2012, doi: 10.1021/nl300901a.

## Anexos

## **ORDEN DE EMPASTADO**